

# Romanian Journal of MINERALOGY

continuation of

DĂRI DE SEAMĂ ALE ȘEDINȚELOR INSTITUTULUI DE GEOLOGIE ȘI GEOFIZICĂ  
COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'INSTITUT DE GÉOLOGIE ET GÉOPHYSIQUE

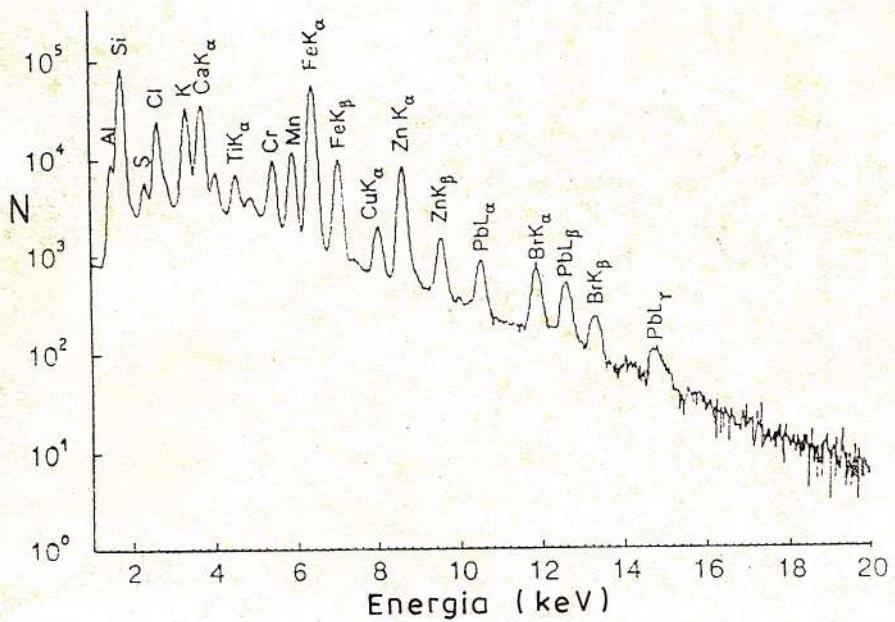
Founded 1910 by the Geological Institute of Romania

ISSN 1220-5648

Vol. 81

Vasile V. Pomârleanu și Eleonora-Ana Neagu

## INCLUZIUNILE FLUIDE DIN MINERALE – MESAJE ALE UNUI TRECUT ÎNDEPĂRTAT DE PE TERITORIUL ROMÂNIEI



Institutul Geologic al României  
București - 2003



Institutul Geologic al României

## GEOLOGICAL INSTITUTE OF ROMANIA

Director General Dr. ing. Șerban Veliciu

The Geological Institute of Romania is now publishing the following periodicals:

Romanian Journal of Mineralogy	Romanian Journal of Tectonics and Regional Geology
Romanian Journal of Petrology	Romanian Journal of Geophysics
Romanian Journal of Mineral Deposits	Anuarul Institutului Geologic al României
Romanian Journal of Paleontology	Memoriile Institutului Geologic al României
Romanian Journal of Stratigraphy	

Romanian Journals supersede "Dări de Seamă ale Ședințelor" and "Studii Tehnice și Economice", whose first issues go back to 1910. Besides regular volumes, each series may occasionally contain Supplements (for abstracts and excursion guides to congresses and symposia held in Romania) and Special Issues (for larger papers of special interest). "Anuarul Institutului Geologic al României" appears also in a new form, containing both the annual activity report and review papers.

**Editorial Board:** Gheorghe Udubașa (chairman), Șerban Veliciu (vice-chairman), Tudor Berza, Vlad Roșca, Anatol Rusu, Mircea Săndulescu

**Managing Editor:** Dr. Paul Constantin

**Photo processing:** Elena Negulescu

Editorial Office:  
Geological Institute of Romania  
Str. Caransebeș Nr. 1  
RO - 79678 București - 32  
Tel. (+40) 1 224 20 91, 224 15 30  
Fax (+40) 1 224 04 04  
e-mail: GEOE@IGR.RO

**ROMANIAN JOURNAL OF MINERALOGY** supersedes "Dări de Seamă ale Ședințelor", Series I/Mineralogie-Petrologie - the last volume with this title being No. 74 and is publishing original papers in mineralogy, petrology and geochemistry.

**Scientific Editor:** Gheorghe Udubașa

**Advisory Board:** Vladimir Bermanec (Univ. Zagreb, Croația), Tudor Berza (GIR Bucharest), Ivan Bonev (Geol. Institute BAS, Sofia, Bulgaria), Jean-Claire Duchesne (Univ. Liège, Belgium), Giovanni Ferraris (Univ. Torino, Italy), Ion Hărtopanu (GIR Bucharest), Gheorghe Ilincă (Univ. Bucharest), Marcel Mărănițiu (GIR Bucharest), Ioan Mărza (Univ. Cluj-Napoca), Ion Petreș (Univ. Iași), Gheorghe Udubașa (GIR Bucharest), Istvan Viczán (MAFI Budapest, Hungary).

The manuscripts should be sent to the scientific editor and/or executive secretary. Correspondence concerning advertisements, announcements and subscriptions should be sent to the Managing Editor.

Rom. J. Mineralogy is also the Bulletin of the Mineralogical Society of Romania, a member of the EMU and IMA. Thus, this journal follows the rules of the Commission on New Minerals and Mineral Names of the IMA in all the matters concerning mineral names and nomenclature.

©GIR 2003

ISSN 1220-5648

Classification index for libraries 55(058)

Printed by the Geological Institute of Romania  
Bucharest



Institutul Geologic al României

# Romanian Journal of MINERALOGY

continuation of

DĂRI DE SEAMĂ ALE ȘEDINȚELOR INSTITUTULUI DE GEOLOGIE ȘI GEOFIZICĂ  
COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'INSTITUT DE GÉOLOGIE ET GÉOPHYSIQUE

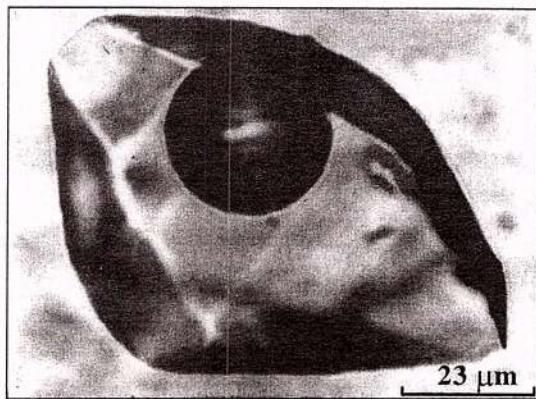
Founded 1910 by the Geological Institute of Romania

ISSN 1220-5648

Vol. 81

Vasile V. Pomârleanu și Eleonora-Ana Neagu

INCLUZIUNILE FLUIDE DIN MINERALE –  
MESAGE ALE UNUI TRECUT ÎNDEPĂRTAT DE PE  
TERITORIUL ROMÂNIEI



Institutul Geologic al României  
București – 2003



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României

## CUPRINS

Prezentarea lucrării .....	9
Cuvânt înainte .....	10
Fluid inclusions from minerals (Abstract) .....	11
Incluziunile fluide din minerale (Rezumat) .....	12
Generalități .....	13
<b>PARTEA I</b> .....	<b>14</b>
<b>Capitolul I. Clasificarea și formarea incluziunilor</b> .....	<b>14</b>
A. Formarea incluziunilor din sisteme omogene .....	14
1. Incluziuni primare .....	14
2. Incluziuni secundare .....	15
3. Incluziuni pseudosecundare .....	16
B. Formarea incluziunilor din sisteme eterogene .....	16
1. Lichid-solide .....	16
2. Lichid-gazoase sau lichid-vapori .....	16
3. Fluide imiscibile .....	17
<b>Capitolul II. Transformările incluziunilor după formarea lor</b> .....	<b>18</b>
A. Transformări ale fazelor .....	18
1. Contractia și imiscibilitatea .....	18
2. Germinarea și formarea microcristalelor .....	18
3. Depunerea substanțelor pe pereții incluziunilor .....	19
4. Metastabilitatea .....	19
B. Transformări fizice .....	19
1. Transformări ale volumului incluziunilor .....	19
1.1. Reversibile .....	20
1.2. Irreversibile .....	20
C. Transformarea formei incluziunilor .....	21
1. Procesul de necking down al incluziunilor fluide .....	21
2. Deplasarea incluziunilor în câmpul gradientilor termici .....	22
D. Schimbări ale conținutului incluziunilor .....	22
1. Migrația fluidelor .....	22
2. Reumplerea incluziunilor .....	22
E. Semnificații genetice și practice ale incluziunilor transformate .....	23
<b>Capitolul III. Instalații și metodologii aplicate la studiul incluziunilor fluide</b> .....	<b>24</b>
A. Termocamere .....	24
B. Termocriocamere .....	24
C. Decrepitometrie .....	28
D. Dilatometrie .....	33
<b>Capitolul IV. Chimismul incluziunilor fluide</b> .....	<b>34</b>
A. Metode nedestructive ale incluziunilor .....	34
1. Spectrometria în infraroșu și în fluorescență .....	34
2. Criometria .....	35
3. Spectrometria Raman .....	38



4. Microsonda protonică (PIXE) .....	41
5. Microsonda electrostatică .....	43
<i>B. Metode destructive ale incluziunilor</i> .....	43
1. Deschiderea individuală .....	43
1.1. Mecanică .....	43
1.1.1. Perforare .....	44
1.1.2. Sfărâmare .....	44
2. Deschiderea și analiza chimică globală a incluziunilor .....	44
2.1. Analiza substanțelor volatile .....	44
2.1.1. Conductometria .....	44
2.1.2. Spectrometria de masă .....	44
2.1.3. Cromatografia în gaze .....	44
3. Analiza extractului apos .....	46
3.1. Metode microchimice .....	47
3.2. Metode instrumentale .....	47
3.2.1. Polarografia .....	47
3.2.2. Spectrometria de absorbție atomică .....	47
3.2.3. Microsonda laser .....	47
3.2.4. Spectrometria de emisie atomică inductivă cuplată cu plasmă (ICP) .....	48
3.2.5. Spectrometria de emisie cu laser și plasmă .....	50
<i>C. Metode instrumentale de analiză a incluziunilor nedestructive și destructive</i> .....	50
1. Microscopia electronică scanning (SEM) .....	51
2. Activarea cu neutroni (NAA) .....	51
3. Microsonda ionică .....	51
<i>D. Determinarea pH și Eh din incluziuni</i> .....	51
<b>Capitolul V. Comportarea incluziunilor fluide în sisteme termodinamice</b> .....	53
<i>A. Ecuații de stare</i> .....	53
1. Ecuația lui Redlich-Kwong .....	54
2. Ecuația lui Heyen .....	54
<i>B. Sisteme termodinamice</i> .....	54
1. Sisteme cu un singur component .....	54
1.1. Sistemul H <sub>2</sub> O .....	54
1.2. Sistemul CO <sub>2</sub> .....	56
1.3. Sistemul CH <sub>4</sub> .....	58
1.4. Sistemul N <sub>2</sub> .....	60
2. Sisteme cu doi compoziți .....	61
2.1. Sistemul CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> .....	61
2.2. Sistemul CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O .....	62
2.3. Sistemul N <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> .....	65
2.4. Sistemul CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> S .....	67
2.5. Sistemul CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> .....	69
2.6. Sistemul H <sub>2</sub> O-NaCl .....	71
2.6.1. Aplicații ale sistemului H <sub>2</sub> O-NaCl la incluziuni .....	72
3. Sisteme cu trei compoziți .....	74

3.1. Sistemul H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -NaCl .....	74
3.2. Sistemul H <sub>2</sub> O-NaCl-KCl .....	76
3.3. Sistemul H <sub>2</sub> O-NaCl-CaCl <sub>2</sub> .....	78
4. Sisteme cu patru componenți .....	79
5. Însemnatatea hidraților de componenți volatili din incluzioni .....	80
6. Parametrii termodinamici H.S.U. și implicațiile lor la studiul incluziunilor fluide .....	80
<b>PARTEA II .....</b>	83
<b>Capitolul VI. Formațiuni sedimentare .....</b>	83
A. Roci detritice .....	83
1. Depozite Carbonifer superior-Permian inferior de la Lupac (regiunea Reșița) .....	83
2. Gresii și microconglomerate werfeniene din Dobrogea de nord .....	83
3. Formațiuni cretacice din Maramureș .....	85
4. Gresii și conglomerate sarmatiene din Nordul Platformei Moldovenești .....	85
B. Mineralizația de cecelină de la Ivăncăuți (Botoșani) .....	85
C. Sare gemă .....	86
D. Gipsul de la Ivăncăuți .....	88
E. Calcarele cu foraminifere de la Ivăncăuți .....	89
<b>Capitolul VII. Formațiuni metamorfice .....</b>	90
Generalități .....	90
1. Lentile de cuarț asociate cu mineralizații polimetallice .....	91
2. Cuarțul și diopsidul din Munții Rodnei .....	91
3. Mineralizații aurifere din shear zones .....	92
4. Paragnaise și micașisturi de la Negovanu (Cibin) .....	94
5. Date geotermometrice .....	94
6. Aspecte ale incluziunilor fluide în faciesurile și etapele metamorfismului regional .....	96
7. Sursa CO <sub>2</sub> în metamorfism .....	97
<b>Capitolul VIII. Roci magmatische .....</b>	98
A. Roci intrusive .....	98
B. Roci efusive .....	98
1. Riolite .....	98
1.1. Dobrogea de Nord .....	99
1.2. Complexul rocilor banatitice .....	100
1.3. Complexul vulcanitelor neogene .....	101
2. Dacite .....	101
3. Andezite .....	102
3.1. Andezitul piroxenic din complexul Bârca .....	103
3.2. Andezitul cu hornblendă verde de tip Zebrac-Mermezeu .....	103
3.3. Andezitul de Petricel .....	103
3.4. Andezit-bazalte și bazalte propriu-zise .....	104
C. Noduli peridotitici din bazaltele alcaline de la Hoghiz (Părășani) .....	105
<b>PARTEA III .....</b>	106
<b>Capitolul IX. Pegmatite granitice .....</b>	106
A. Generalități .....	106
B. Mineralogia, incluziunile fluide și geotermometria pegmatitelor .....	106

1. Cuarț .....	107
1.1. Incluzioni fluide .....	107
2. Feldspați .....	108
2.1. Geotermometria feldspațiilor .....	109
3. Muscovit .....	109
3.1. Geotermometria muscovitului .....	109
4. Biotit .....	111
4.1. Geotermometria biotitului .....	111
5. Granați .....	112
5.1. Geotermometria granațiilor .....	112
6. Turmalină .....	112
6.1. Incluzioni fluide .....	113
7. Beril .....	113
7.1. Incluzioni fluide .....	113
8. Spodumen .....	114
8.1. Geotermometria spodumenului .....	114
9. Apatit .....	115
C. Concluzii referitoare la geneza pegmatitelor rezultate din studiul incluziunilor fluide .....	115
<b>Capitolul X. Zăcăminte și mineralizații hidrotermale .....</b>	<b>117</b>
1. Mineralizațiile de la Tarna (Oaș) .....	118
2. Aliniamentul Baia Sprie-Șuior .....	119
2.1. Zăcământul Baia Sprie .....	119
2.2. Zăcământul Șuior .....	119
3. Mineralizațiile de Tibleș .....	120
4. Mineralizațiile de pe aliniamentul Călimani-Gurghiu .....	123
5. Filoane hidrotermale de la Luna de Sus (Cluj-Napoca) .....	127
<b>Capitolul XI. Zăcăminte de skarn .....</b>	<b>128</b>
A. Skarne asociate magmatismului banatitic .....	128
B. Skarne asociate vulcanismului neogen .....	132
<b>Capitolul XII. Mineralizații porphyry copper±Mo±Au .....</b>	<b>133</b>
A. Subprovincia magmatismului banatitic .....	133
1. Mineralizațiile de la Lăpușnicu Mare (Banatul de sud) .....	133
1.1. Incluzioni fluide .....	135
1.1.1. Regimul termic .....	135
1.1.2. Concentrația în săruri .....	137
1.1.3. Corelații între conținutul de cupru și concentrația sărurilor .....	137
B. Subprovincia vulcanismului neogen .....	137
1. Mineralizația de la Roșia Poieni .....	138
1.1. Incluzioni fluide .....	138
1.1.1. Cercetări microtermometrice .....	139
1.1.2. Analize PIXE .....	139
2. Bolcana .....	141
3. Voia .....	142
C. Originea fluidelor în sistemele porphyry .....	142

<i>D. Corelații între distribuția zonelor de alterare hidrotermane și tipurile de incluzuni fluide .....</i>	143
<i>E. Presiunea în sistemele porphyry .....</i>	143
<b>PARTEA IV .....</b>	144
<b>Capitolul XIII. Semnificații ale incluzunilor fluide .....</b>	144
<i>A. Probleme de petrologie structurală .....</i>	144
1. Petrologie structurală asupra masivelor granitoidice .....	144
1.1. Orientarea planelor cu incluzuni în interiorul cristalelor de cuarț .....	144
1.2. Diagrame structural-petrologice ale planelor cu incluzuni fluide .....	146
1.3. Relații între planele cu incluzuni fluide, circulația fluidelor și alterarea rocilor .....	146
2. Petrologie structurală asupra metamorfitelor .....	146
<i>B. Cristalogeneză .....</i>	146
<i>C. Mineralogeneză .....</i>	147
1. Modele mineralogice .....	147
2. Parageneza mineralelor .....	148
<i>D. Metalogeneză .....</i>	149
1. Gradienți termici .....	149
1.1. Relații între gradienți și înclinarea filoanelor .....	149
1.2. Relații între gradienți și conținuturile unor microelemente .....	150
1.3. Relații între gradienți și aria de alterare hidrotermală .....	151
2. Mecanismele de răcire ale soluțiilor mineralizante .....	151
3. Determinarea direcției de curgere a soluțiilor mineralizante .....	152
<i>E. Geochimia soluțiilor mineralizante .....</i>	152
<i>F. Geocronologie .....</i>	153
<i>G. Incluziunile fluide în prospecțiuni geologice .....</i>	153
1. Conturarea aureolelor de "aburire" cu incluzuni fluide în rocile din jurul unei zone de mineralizație .....	153
1.1. Aureolele de "aburire" conturate prin observații microscopice .....	153
2. Corelații între gradul de salinitate și conținutul de cupru .....	153
3. Conținutul, în CO <sub>2</sub> , din incluzuni .....	154
<b>Capitolul XIV. Perspectivele cercetărilor incluzunilor fluide .....</b>	154
Bibliografie .....	158
Anexe .....	175





Institutul Geologic al României

# INCLUZIUNILE FLUIDE DIN MINERALE

Vasile Pomărleanu, Eleonora-Ana Neagu

## PREZENTAREA LUCRĂRII

In momentul de față există un mare volum de informații asupra incluziunilor fluide, ca urmare a progreselor deosebite în domeniul experimental și al mijloacelor de investigație. Chiar în țara noastră, studiul incluziunilor fluide a devenit o metodă necesară, mai ales în cercetarea minereurilor pentru a obține unele informații implicate în geneza mineralizațiilor.

După o primă lucrare de sinteză, elaborată de domnul dr. Vasile Pomărleanu, consacrată unor probleme de geotermometrie (1971), a urmat o alta cu caracter de sinteză, semnată de același autor, care tratează anumite probleme de decrepitometrie (1975). Autorul este un valoros specialist în acest domeniu de activitate și a elaborat peste 100 de lucrări științifice, care au la bază studiul incluziunilor fluide din variațe minerale.

Domnul dr. Vasile Pomărleanu și doamna Eleonora Ana Neagu ne prezintă o nouă lucrare referitoare la studiul incluziunilor fluide, mult mai amplă și bogat ilustrată. Ne bucură apariția acestei noi lucrări, că fiind valoroasă, deoarece beneficiază de o largă bază teoretică și metodologică, adusă la nivelul cunoștințelor actuale, însoțită de numeroase exemplificări și o bogată sursă de informare. În lucrare este valorificată și experiența dr. Pomărleanu în acest domeniu de peste 45 de ani de activitate.

O primă parte a lucrării se referă la unele aspecte care constituie baza teoretică pentru înțelegerea interpretării datelor obținute în urma studiului incluziunilor fluide, ca de exemplu: sistematica incluziunilor fluide și modul lor de apariție; transformarea incluziunilor fluide în stadii subsecvent formării lor, comportarea incluziunilor fluide în variațe sisteme termodinamice; instalații și metode distructive și non-destructive utilizate în studiul incluziunilor fluide.

Partea a doua a lucrării privește unele aspecte derivate din studiile efectuate în cadrul activității de cercetare a autorilor. Sunt redate selectiv unele exemple mai concludente din domeniul formațiunilor sedimentare și metamorfice, ca și al rocilor magmatische.

Partea a treia a lucrării constă în abordarea sub aspect geotermometric a pegmatitelor granitice și ale variaților mineralizației hidrotermale asociate magmatismului banatic și magmatismului neogen. În cazul pegmatitelor din complexele metamorfice din țara noastră a fost elaborat un model genetic, valorificând unele date din literatura de specialitate. Pentru mineralizațiile hidrotermale s-au obținut mai mulți parametri implicați în geneza acestor tipuri de mineralizații.

În partea a patra a lucrării sunt relevate unele semnificații genetice ale incluziunilor fluide și implicațiile lor în prospecțiunea geologică.

Am convingerea că o astfel de lucrare se va constitui într-o realizare științifică de valoare deosebită pentru cercetare prin următoarele aspecte: conceptele noi asupra incluziunilor fluide; lucrarea cuprinde valoroase surse de informare științifică; lucrarea va stimula investigațiile din acest domeniu, mai ales că în momentul de față orice model genetic necesită multe date cantitative.

O lucrare cu un astfel de conținut o recomand pentru a fi tipărită.

Prof. dr. doc. Grațian Cioclica  
Catedra de Mineralogie  
Facultatea de Geologie și Geofizică  
Universitatea din București



Institutul Geologic al României

## Cuvânt înainte

Teritoriul României, în comparație cu cel al altor țări europene, se bucură de o configurație structural geologică cu totul aparte, deoarece cuprinde aproape toate tipurile de formațiuni geologice: magmatische, metamorfice și sedimentare. Aceste formațiuni, la rândul lor, conțin o gamă foarte variată de roci de care sunt legate genetic diferite tipuri de zăcăminte de minerale utile.

Rocile, precum și zăcămintele asociate lor, s-au format în condiții deosebite. Diferite sunt și mediile geochemice, sub formă de fluide, din care acestea au rezultat. Fluidele ce se conservă în microcavitatele mineralelor, vizibile rareori macro- și în general micro- sau submicroscopice, sunt denumite incluziuni fluide. Prin cercetarea lor se pot clarifica și explica numeroase probleme de termodinamică mineralologică, petrogeneză, cristalogeneză, metalogeneză și geo chimie teoretică și aplicată cu implicații în prospecțiunea zăcămintelor de minerale utile, petrol - gaze și ape termale. Din acest motiv incluziunile sunt considerate drept mesaje ale unui trecut îndepărtat al terrei.

În cuprinsul acestui studiu sunt expuse principalele rezultate obținute în acest domeniu, începând cu cele publicate de Savul (1948), prin care se semnează actul de naștere al studiului incluziunilor fluide din țara noastră și până la cele din 2003, care însumează peste 250 de studii, lucrări științifice.

Lucrarea este restructurată pe 14 capitole și ilustrată cu microfotografii din colecția proprie.

Pentru o mai bună corelare a studiului incluziunilor fluide din mineralele diferitelor formațiuni de roci și minereuri, cu datele mineralogice, s-a acordat atenție aspectelor texturale, structurale, asociatiilor paragenetice, proceselor de substituție, alterare, diaclazare, etc., din unele formațiuni, spre exemplu cazul pegmatitelor granitice, a zăcămintelor hidrotermale, etc. Studiul acestor aspecte, concomitent cu cel al incluziunilor fluide, s-a făcut în scopul explicării proceselor de formare a mineralelor și ale celor care s-au succedat ulterior.

Capitolul I se ocupă de originea incluziunilor fluide și mecanismele de formare ale acestora în sisteme omogene și heterogene.

Capitolul II are drept obiect studiul transformărilor care au avut loc în incluziuni, după formarea lor, reținând atenția asupra schimbărilor fizice și în componența fazelor din incluziuni.

Capitolul III redă principalele metodologii și instalații de lucru în microtermometrie (termo - criocamere, decrepitare, dilatometrie, etc.).

Capitolul IV prezintă metodele chimice și fizico - chimice pentru determinarea compoziției mediului "in situ", fără deschidere, și prin deschiderea incluziunilor.

Capitolul V cuprinde aspectele termodinamice ale incluziunilor fluide în sisteme cu unul și mai mulți compoziții și implicațiile lor în explicarea genezei mineralelor.

Capitolele VI, VII, VIII și IX tratează problema incluziunilor fluide din formațiuni sedimentare, metamorfice, magmatische și pegmatite.

Capitolele X, XI și XII se referă la zăcămintele de minerale utile mai importante: hidrotermale, de skarn și porphyry copper. De fapt, capitolul XII, referitor la zăcăminte hidrotermale, constă în completarea cu noi date asupra unor mineralizații și zăcăminte de acest tip ce au fost prezentate anterior (Pomârleanu, 1971).

Capitolul XIII urmărește prezentarea principalelor semnificații genetice și practice ale incluziunilor fluide.

Capitolul XIV prezintă perspectivele de dezvoltare ale incluziunilor fluide din minerale - drept mesaje ale unui trecut îndepărtat - de pe teritoriul României.

Pentru inițierea cercetătorilor, în acest domeniu la noi în țară, se cuvine să amintim pe Mircea Savul, Dan Giușcă care au urmărit cu deosebit interes acestea investigații cu aplicații în geotermometrie și de asemenea, omagiem pe Virgil Ianovici care a stimulat și a încurajat susținerea unor conferințe privind incluziunile fluide la Academia Română și la diferite foruri internaționale (Praga, Tokyo, Budapesta, Varșovia, Paris, Utrecht, Rostov pe Don, Ufa, Porto, etc) și publicarea a două cărți. Lucrarea a beneficiat de sugestii prețioase din partea colegilor M. Șeclaman, I. Mârza, I. Întorsureanu și G. Udubașa.

Rămâнем recunoscători și celor peste 40 de colaboratori ce au participat în calitate de coautori la cele peste 100 de lucrări, dintre care 25 publicate în străinătate.

Mulțumirile și recunoștința noastră se îndreaptă și către Prof. Dr. Doc. Grațian Cioflică, care a avut bunăvoița și răbdarea de a parcurge întregul material, sugerând o serie de idei care au dus la îmbunătățirea manuscrisului.

Autorii aduc sincere mulțumiri SC Prospecțiuni S.A., reprezentată de Directorul General Traian Gubandru, în calitate de sponsor, pentru sprijinul financiar acordat apariției acestei lucrări.

Recunoștințele noastre sunt dedicate și conducerii Institutului Geologic al României, reprezentat de Prof. Dr. G. Udubașa, director general, și de Dr. ing. Șerban Veliciu, director științific, pentru bunăvoița editării și tipăririi prezentei lucrări.

Autorii rămân adânc îndatorați colectivului de editare reprezentat de Dr. Paul Constantin, Ioan Gheucă, Cristian Toth, Paraschiv Toader, Gabriela Tarcă etc., care s-au străduit pentru munca și abnegația deosebită la desăvârșirea acestei lucrări.

Prima redactare a manuscrisului a fost efectuată prin bunăvoița ing. Mihail G. Neagu.

Vasile Pomârleanu și Eleonora Ana Neagu



## FLUID INCLUSIONS FROM MINERALS

**Key words:** Primary, pseudo-secondary and secondary fluid inclusions; microtherometry; decrepitometry; thermodynamic systems; phase diagrams of fluid inclusions; sedimentary, metamorphic and magmatic rocks; granitic pegmatites; hydrothermal, skarn, porphyry copper ore deposits; significance; perspectives

**Abstract:** The fluid inclusions from minerals are included, according to the contemporary relevant literature, in almost all geological sciences (mineralogy, petrology, sedimentary, metamorphic and magmatic rocks, crystallogenesis, metallogenesis, geochemistry, stratigraphy, lithogenesis, gemmology, geochronology, oil geology, etc.) and in some of the chemical sciences (analytical chemistry, physical chemistry) and physical sciences (solid physics, thermodynamics, etc.). The field of study of many researchers in fluid inclusions exceeded, in the last three decades, the area of the so-called "thermobarogeochemistry". The study of the fluid inclusions has become a science proper, having its own history, based on theoretical, geological, tectonic, geochemical and thermodynamic principles and it is now included in the curriculum of universities in many countries.

The present paper aims to describe the fluid inclusions as codes for clearing up processes that took place in the course of the development of rocks and mineral resources in Romania (since their formation through primary inclusions and later through secondary inclusions).

After a short historic setting of this discipline there follows the paper constituted of four parts and fourteen chapters.

Part One includes five chapters and presents the classification of the fluid inclusions, their formation from homogeneous systems. It also deals with the transformation of the fluid inclusions after their formation, the main methodologies and studies (microthermometric, decrepitometric, dilatometric, etc.), the methods for determining the chemistry of the individual and global fluid inclusions through destructive and non-destructive means, as well as their behaviour in thermodynamic systems, with one or several components. Plates from the authors collection are also included in this part.

Part Two includes three chapters (VI, VII, VIII) and deals with the fluid inclusions from sedimentary rocks and evaporites, metamorphic and magmatic rocks with references to peridotitic nodules, stress being laid on the clearing up of the respective genetic processes.

Part Three presents the study of the fluid inclusions from several granitic pegmatitic units (Chapter IX), hydrothermal ore deposits (Chapter X) and skarn (Chapter XI) and porphyry copper deposits (Chapter XII).

Part Four presents the major significance of the fluid inclusions in several domains, such as: structural petrology, crystallogenesis, minerallogenesis, geochemistry, stratigraphy, geochronology, prospecting and explorations (Chapter XIII).

Special attention has been paid to the significance of the fluid inclusions in prospecting and explorations by outlining the "dispersion aureoles" (steaming) with fluid inclusions which are more widespread than the "mineralogical" and "geochemical" ones, by correlation of the salinity degree of the solutions from inclusions with some microelements (Cu, Zn, etc.) as well by highlighting and determining CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, etc. from inclusions.

The fluid inclusions (Chapter XIV) can be determined by clearing up their chemistry, determining pH, Eh, isotopes (C, O, H, S, etc.), factors that have generated the rocks and the mineral resources. The study of the secondary fluid inclusions, that are the most abundant, cleared up the genesis of diagenetic transformations which affected the minerals after their formation.



## INCLUZIUNILE FLUIDE DIN MINERALE

**Cuvinte cheie:** Incluziuni fluide primare; pseudosecundare; secundare; microtermometrie; decrepitometrie; sisteme termodinamice; diagrame de fază; chimia incluziunilor fluide; roci sedimentare, metamorfice, magmatice; pegmatite granitice; zăcăminte de minereuri: hidrotermale, skarn, porphyry copper; semnificații; perspective.

**Abstract:** Incluziunile fluide din minerale, după datele din literatura contemporană, sunt implicate aproape în toate științele geologice (mineralogie, petrologia rocilor sedimentare, metamorfice și magmatice, cristalogeneză, metalogeneză, geochemie, stratigrafie, litogeneză, gemnologie, geocronologie, geologia petrolului, etc.) și în unele domenii ale științelor chimice (chimie analitică, chimie fizică) și fizice (fizica solidului, termodinamică, etc.). Obiectul de predilecție al multor cercetători, referitor la studiul incluziunilor fluide, din ultimele decenii, a depășit cu prisosință domeniul său numit "termo-barogeochimie". Domeniul incluziunilor fluide a devenit o știință de sine stătătoare, cu istoricul ei, fundamentată pe principii teoretice, geologice, tectonice, geochemice, termodinamice și care și-a ocupat locul, de mult rezervat, în programele analitice universitare din mai multe țări.

Lucrarea încearcă să realizeze o sinteză asupra incluziunilor fluide ca mesaje ale descifrării unor procese ce au avut loc în decursul istoriei rocilor și zăcămintelor din minerale utile, de pe teritoriul României (din timpul formării lor, prin incluziuni primare și ulterior formării lor, prin incluziuni secundare).

După un scurt istoric al acestei discipline se trece la lucrarea propriu-zisă, structurată în patru părți și 14 capitole.

În Partea I, cu primele cinci capitole, se prezintă clasificarea incluziunilor fluide, formarea lor din sisteme omogene (*homogeneus*) și eterogene (*heterogeneous*). De asemenea, se analizează unele aspecte referitoare la transformarea incluziunilor după formarea lor, principalele metodologii și studii (microtermometrice, decrepitometrice, dilatometrice, etc.). După discuții privind metodele de determinare ale chimismului incluziunilor fluide individuale și globale, prin mijloace destructive și nondestructive, se analizează comportarea lor în sisteme termodinamice, cu unul și mai mulți compoziții, însotită cu planșe din colecția proprie.

În Partea a-II-a, cuprinzând capitolele VI, VII, și VIII, se studiază incluziunile fluide din mineralele rocilor sedimentare și evaporite, metamorfice, magmatice și cu referire la nodulii peridotitici, insistând asupra implicațiilor în elucidarea proceselor genetice respective.

Partea a-III-a se ocupă cu studiul incluziunilor fluide din mai multe unități ale pegmatitelor granitice (Capitolul IX), zăcăminte hidrotermale (Capitolul X), de skarn (Capitolul XI) și porphyry copper (Capitolul XII).

Partea a-IV-a are ca obiect prezentarea principalelor semnificații ale incluziunilor fluide în următoarele domenii: petrologie structurală, cristalogeneză, mineralogeneză, metalogeneză, geochemie, stratigrafie, geocronologie, prospecțiuni și explorări (Capitolul XIII). O atenție s-a acordat semnificațiilor incluziunilor fluide în prospecțiune și explorări prin conturarea "aureolelor de dispersie (aburirii)", cu incluziuni fluide cu arii mult mai extinse decât cele "mineralogice" și "geochemice", prin corelarea gradului de salinitate al soluțiilor din incluziuni cu unele microelemente (Cu, Zn, etc) și prin evidențierea și determinarea CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, etc din incluziuni.

Perspective de cercetare ale incluziunilor fluide (Capitolul XIV) se întrevăd pentru elucidarea chimismului acestora, determinarea pH, E<sub>h</sub>, izotopilor (C, O, H, S, etc), factori responsabili ce au generat rocile și zăcămintele de minerale utile. Prin studiul incluziunilor fluide secundare, cele mai abundente, se va descifra natura unor transformări diagenetice ce au afectat mineralele după formarea lor.



## Generalități

Cristalele naturale precum și cele rezultate prin sinteză prezintă abateri de la rețeaua și structura perfectă ale aranjamentelor atomilor și ionilor.

Abaterilor, de la aranjamentul periodic al rețelei cristaline, extinse la scară microscopică, le sunt caracteristice defectele de rețea și respectiv dislocațiile din cristale. Defectele de rețea au servit lui McDougal (1970) la determinarea temperaturii de formare a fluorinei.

In procesul de creștere, cristalele sunt supuse și unor defecte constituite din intreruperi structurale vizibile prin microscopia optică și uneori chiar cu ochiul liber. Aceste discontinuități, sub formă de microcavitații, ce conservă în interiorul lor porțiuni din mediul fluid din care s-au format mineralele, sunt denumite "Incluziuni fluide"<sup>1</sup>.

Observații asupra incluziunilor din minerale sunt indicate în lucrarea "Istoria naturală" a lui Pliniu cel Bătrân (23–79 î. H.), care și-a pierdut viața în timpul erupției Vezuviului, când au fost distruse orașele Pompei, Herculaneum și Stabiae. Acumulările de cunoștințe empirice asupra pietrelor prețioase au dus treptat la evidențierea incluziunilor. Astfel, cunoscutul cercetător uzbek Abu Reycan Ahmed al Biruni (972–1048) în tratatul său "Cartea de informare privind cunoașterea pietrelor prețioase", a atras atenția asupra prezenței incluziunilor lichide din rubin, safir, cuarț, etc. și a menționat legătura lor cu modul de formare al mineralelor semnalând că "toate mineralele transparente la originea lor au fost lichide mobile care s-au solidificat". Plecând de la aceste constatări Al. Biruni a folosit incluziunile în scopuri practice pentru determinarea calității pietrelor prețioase.

Prima referire detaliată asupra incluziunilor o datorăm fizico-chimistului irlandez Robert Boyle (1672), care a fundamentat, între alte lucrări, legea compresibilității gazelor și rolul oxigenului în combustie.

Deoarece istoricul cercetărilor incluziunilor fluide a fost pe larg prezentat anterior (Smith 1953, Pomarleanu 1971 și Roedder 1972) în această lucrare vom menționa numai principalele cinci etape de dezvoltare referitoare la incluziunile fluide.

Prima etapă, începând cu secolul al XI-lea și până la mijlocul secolului al XIX-lea, se caracterizează prin relatări disperse asupra prezenței incluziunilor fluide din minerale. Pe baza acestor cercetări s-au elaborat încercări de a explica formarea mineralelor din soluții lichide și primele date asupra compozitiei incluziunilor (Davy 1822, Brewster 1826, etc.).

Cea de a doua etapă, începând cu mijlocul secolului al XIX-lea și începutul secolului al XX-lea, poate fi divizată în două subetape: 1 - crearea bazei teoriei științifice de formare a incluziunilor și elaborarea ideii privind posibilitatea utilizării incluziunilor în termometria și barometria geologică (Sorby 1858, Vogelsang, Geissler 1869, Ward 1875, etc.); 2 - lupta de opinii asupra problemei privind folosirea incluziunilor fluide drept geotermobarometre și care a condus către sfârșitul secolului al XIX-lea la o criză a dezvoltării cercetărilor din acest domeniu (Phillips 1875, Zirkel 1893, etc.).

A treia etapă (începutul secolului al XX-lea și până la mijlocul secolului al XX-lea), se caracterizează prin obținerea de date privind compozitia incluziunilor fluide (Königsberger și Müller 1906, Newhouse 1932, etc.), ale primelor determinări termobarometrice de pe pozițiile chimiei fizice (Nacken 1921, Ingerson 1947, etc.) ale morfologiei, mecanismului de formare, clasificării incluziunilor fluide (Lemmlein 1929, Ermakov 1944, etc.) și asupra semnificației incluziunilor fluide în petrologia structurală privind magmatismul (Savul 1948) și metamorfismul (Tuttle 1949).

In cea de a patra etapă (1950–1970), datorită unei legături mai strânse cu realizările din domeniul științelor exacte înrudite, se depășește starea de criză în dezvoltarea teoriei și metodelor de cercetare ale incluziunilor fluide, impulsând realizări deosebite și înființarea unei organizații internaționale denumită "Commission on ore forming fluids in inclusions" (COFI), care în ultimul timp reunește membri din peste 130 țări și din România.

Ultima etapă (1970 și până în prezent), se caracterizează printr-o dezvoltare spectaculoasă a cercetării multilaterale ale incluziunilor fluide cu profunde semnificații nu numai în domeniul științelor geologice ci și cel al științelor fizice, chimice, cosmochimice, gemnologice, termonucleare, etc.

Studiul incluziunilor fluide prezintă numeroase semnificații în științele geologice.

În stratigrafie, incluziunile fluide sunt folosite pentru identificarea naturii și genezei materialelor detritice din gresii și conglomerate precum și la explicarea proceselor diagenetice ale acestor roci.

<sup>1</sup>Termenul de fluid se referă la mediile mobile captate de incluziuni (topituri de silicati, lichide, lichide și gaze) în timpul formării mineralelor.

In regiuni cu roci vulcanice și metamorfice, observațiile asupra incluziunilor fluide înlesnesc explicarea petrogenizei și tectonicii acestor formațiuni, precum și elucidarea fluctuațiilor condițiilor termodinamice care au avut loc în timpul ascensiunii și eroziunii acestor roci.

Alte semnificații genetice ale incluziunilor se referă la unele probleme de petrologie structurală, cristalogenă, metalogenă, mineralogenă, geohidrodinamică (determinarea direcției de curgere, a mecanismelor de răcire ale soluțiilor mineralizante), etc.

## PARTEA I

### CAPITOLUL I. CLASIFICAREA ȘI FORMAREA INCLUZIUNILOR

Literatura de specialitate semnalează mai multe încercări și variante de clasificare a incluziunilor.

Timpul relativ de formare a incluziunilor fluide a fost luat în considerare pentru prima dată de către Volgesang (1869) și Zirkel (1893). Acești autori, în funcție de timpul relativ de formare în raport cu mineralul gazdă, au divizat incluziunile în două clase: primare, legate de elementele de creștere ale cristalelor și secundare, care sunt postgenetice și se dezvoltă pe crăpături. La această clasificare, care a dăinuit mult timp, Ermakov (1949) mai adaugă și a treia clasă, aceea a incluziunilor pseudo-secundare sau primare - secundare.

Pe lângă clasificarea genetică (incluziuni primare, secundare și pseudo-secundare) s-au elaborat și alte clasificări în funcție de compoziția și starea de agregare ale fluidelor din incluziuni la temperatura camerei (Deicha 1951, Roedder, Coombs 1967, Imai, Takenouchi 1971 și Ermakov 1972).

In expunerea noastră, pe baza observațiilor, în decursul a peste patru decenii, admitem punctul de vedere de a separa incluziunile după criterii genetice în cele trei clase menționate mai sus. Pentru ca această clasificare să reprezinte o imagine fidelă asupra proceselor care au acționat în decursul timpului geologic, este necesar să se ia în considerație și cele trei etape de dezvoltare ale incluziunilor, comune de altfel și creșterii cristalelor și anume: germinarea, formarea și transformarea lor. De asemenea, trebuie să rețină atenția și asupra naturii sistemului din care incluziunile au luat naștere: omogen sau eterogen.

#### A. Formarea incluziunilor din sisteme omogene

##### 1. Incluziuni primare

Mecanismele de formare ale incluziunilor fluide primare se pot explica prin analogie cu procesele de cristalizare ale mineralelor. Studii asupra mecanismelor de creștere ale cristalelor și implicit referitoare la formarea incluziunilor se găsesc în tratatele de specialitate.

Fenocristalele separate timpuriu din magmă, au captat, în cursul creșterii lor intratelorice, cantități mici de mediu geochemical (lavă) sub formă de incluziuni. În condiții termodinamice de profunzime, se stabilise un echilibru între mineralul gazdă și topitura inclusă. Paralel cu ascensiunea magmei, spre suprafață, acest echilibru a fost întrerupt din cauza schimbării condițiilor fizico-chimice ( $T$  și  $P$ ). Drept urmare a dezechilibrului produs, a avut loc reluarea creșterii mineralului gazdă pe pereții microcavitațiilor, cristalizarea fazelor minerale în interiorul topiturii, formarea unei bule de gaz, iar în final topitura se transformă în sticlă.

Unul din mecanismele specifice, mai ales magmei silicate, constă în creșterea bruscă a cristalelor ca urmare a pierderii volatilelor. Prin pierderea acestora are loc creșterea gradului de saturatie al fluidului (magmei) care condiționează formarea unei rame scheletice a cristalului. Ulterior această ramă cu incluziuni fluide este acoperită de către cristalul în creștere. Incluziunile de acest tip pot fi mono-, și plifazice (Pl. I, Fig. 1).

Depunerea unui nou strat de substanță pe cristal se realizează, potrivit teoriei cinetico-molecularare a lui Kossel și Stransky, sub controlul energiei de atașare diferită pentru elementele cristalului (colțuri și muchii). Refacerea suprasaturării soluției, în funcție de temperatură și presiune, are loc pe muchii și colțuri. În



aceste condiții se formează un nou strat de substanță, tangential la fața de cristal, care acoperă, în mod treptat, soluția mai puțin saturată, ce stagniază pe mijlocul feței cristalului. Concomitent cu succesiunea de creștere se realizează formarea microcavitațiilor distribuite după zonele de creștere care ulterior se umplu cu soluție parentală.

Printr-o alimentare uniformă a fluidelor, fără perturbații ale gradului de saturatie al acestora, majoritatea cristalelor cresc având aspectul unor blocuri paralele. Dacă unele din aceste elemente se dezvoltă mai repede decât altele, pe fețele cristalului se vor forma microcavitați poligonale. Microcavitațiile umplute cu soluție parentală, la o creștere ulterioară a cristalului, vor fi ermetizate formând incluziuni fluide sub formă de cristal negativ. Aceste incluziuni sunt distribuite întâmplător (Pl. I. 1, Fig. 2) sau după elementele cristalografice ale cristalului (Pl. I. 1, Fig. 3).

Incluziuni fluide primare sunt considerate și acelea distribuite după planele de maclă ale cristalelor, aparținând mineralelor hidrotermale. Maclarea, în cristalele de sfalerit după față (111), poate fi considerată drept criteriu de recunoaștere al incluziunilor primare. La unele cristale, contactele de maclă ale indivizilor cristalini au constituit microrezervoare de captare a fluidelor care au format incluziuni. Ultimele, sunt secționate la contactul de maclă sau se extind în ambii indivizi maclăi (Pl. I. 1, Fig. 4).

La grupa de incluziuni fluide primare sunt atribuite și acelea distribuite tridimensional extinse peste tot în cristal (Pl. I. 1, Fig. 5), precum și acelea situate în același plan.

Microcavitațiile cu incluziuni primare se mai pot forma și prin respingerea și deplasarea incluziunilor solide de către fețele de cristal în timpul creșterii acestuia din soluții. Conform acestui mecanism, incluziunea solidă străină (cristal sau substanță amorfă), care aderă la suprafața cristalului, este în mod treptat respinsă de către fața de cristal în creștere, lăsând în urmă o incluziune sau goluri. Aceste incluziuni pot lua naștere și deasupra fragmentelor de microcristale sau de substanță amorfă ce au aderat la una din fețele mineralului gazdă (Pl. I. 1, Fig. 6). Incluziunile fluide primare formate prin ambele mecanisme, pot avea și unele semnificații la determinarea direcției de curgere a soluțiilor precum și a celei de creștere a cristalelor.

La grupa incluziunilor fluide primare sunt atribuite, după observațiile noastre, și acelea care s-au format prin umplerea spațiilor între două cristale preexistente care au aderat la una din fețele cristalului în timpul creșterii acestuia din soluții. Ilustrativ, în acest caz, sunt unele incluziuni fluide în cristalele de beril de la Măgura , Tarcu (Capitolul IX, Pl. IX. 4, Fig. 2).

## 2. Incluziuni secundare

Incluziunile secundare, în funcție de procesele de formare ale zăcămintelor de minerale utile postmagmatice și în funcție de transformările și deformările la care au fost supuse mineralele rocilor eruptive, metamorfice și sedimentare, se împart în mai multe grupe.

Potrivit mecanismelor de formare ale zăcămintelor de minerale postmagmatice (umplere și substituție), incluziunile secundare se divid în două grupe: incluziuni ce repauzează în crăpături postgenetice și incluziuni rezultate prin metasomatoză.

Incluziunile dispuse pe crăpături și fisuri ce intrețin toate zonele de creștere ale cristalelor, deja formate, se află în legătură directă cu mediul înconjurător. De asemenea, aceste fisuri ce conțin incluziuni postgenetice intrețin limitele piramidelor de creștere, și suprafețele cristalelor regenerante (Pomarleanu, 1975). Incluziunile distribuite pe crăpături și fisuri s-au format prin cicatrizarea acestora în stadiile ulterioare formării mineralelor (Pl. I. 2, Fig. 1). Aceste discontinuități din cristale sunt cauzate de eforturile tectonice (clivaj, cataclazare, etc) precum și de transformările polimorfe la care au fost supuse mineralele.

Incluziunile cu resturi ale soluțiilor ce au acționat metasomatic asupra mineralelor preexistente sunt mărturie a metasomatozei. Astfel prin albitezarea microclinelor, pe crăpături, se conservă uneori incluziuni gazoase sau lichide în feldspați potasici (exemplul celor din pegmatitele din Munții Preluca și Apuseni).

Incluziunile secundare mai pot fi clasificate și în funcție de evenimentele tectonice ce au acționat asupra rocilor. Ele se împart în incluziuni rezultate prin deformări casante și prin deformări plastice (Wilkins și Barkas 1978).

Incluziunile din prima grupă sunt similare cu acelea descrise mai sus. Cicatrizarea crăpăturilor preexistente, în condiții endogene, are loc în mai multe etape ulterioare formării mineralelor (exemplu incluziunile fluide din fenocristalele de cuarț ale granodioritelor din Banat (Pl. I. 2, Fig. 2)) sau ale dacitelor intens caolinizate, din Valea Caselor de la Păniceni din Munții Gilău (Pl. I. 2, Fig. 3). Suprafețele cu incluziuni fluide, rezultate prin deformări casante ale mineralelor din roci, în mod frecvent traversează mai multe granule. Exemplu planele cu incluziuni fluide din granulele de cuarț din gresiile werfeniene din Dobrogea de



Nord (Pl. I, 2, Fig. 4), care nu indică nici o deviere la limita dintre granule. Incluziunile secundare, într-un cristal, în funcție de planele de fisuri pot fi atribuite la mai multe generații.

Incluziunile rezultate prin deformări plastice includ trăsăturile planelor de deformăție "déformation lamellae" (similar cu planele Böhm) sau benzilor de alunecare. Ele se extind în limitele unei granule fără a trece de la o granulă de mineral la alta.

### 3. Incluziuni pseudosecundare

În minerale, pe langă incluziuni primare și secundare, s-au observat și zone de suprapuneri parțiale, între aceste două tipuri de incluziuni, denumite pseudosecundare. Acestea se numesc astfel, întrucât după poziția pe care o ocupă în cristal, sunt secundare față de zonele interne și primare față de zonele externe ale cristalelor.

Incluziunile pseudosecundare în funcție de timpul relativ de formare al mineralului gazdă, pot fi atribuite la patru grupe: 1 - incluziuni care au apărut în fisurile singeneticе anterior formării integrale a cristalelor; 2 - incluziuni regenerate rezultate prin refacerea defectelor cristalelor; 3 - incluziuni secretionale, legate de autotransformarea substanței coloidale; 4 - incluziuni de inversiune, generate de transformarea  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  cuarțului (Pomărleanu 1975).

Deoarece, frecvent în cristale, sunt întâlnite incluziunile din prima grupă, se va expune doar mecanismul de formare al acestora. Dacă un cristal se fracturează în timpul creșterii sale, fluidul care alimentează cu noi nutrienți fețele acestuia, va pătrunde pe fisuri cicatrizează-le cu incluziuni secundare. Ulterior urmează depunerea a noi zone cu incluziuni primare până la formarea completă a cristalului (Pl. I, 2, Fig. 5).

Incluziunile pseudosecundare de dimensiuni mai mari, și care intersectează zonele de creștere, sunt cele rezultate prin mecanismul de levigare hidrotermală. Acest mecanism înglesnește formarea porilor și figurilor de corozie. Printr-o creștere ulterioară a cristalelor acestea sunt ermetizate sub formă de incluziuni fluide.

## B. Formarea incluziunilor din sisteme eterogene

Dacă în fluidul din care se formează mineralele se află în mod preexistent substanțe solide, gazoase sau fluide nemiscibile, în anumite condiții de temperatură și presiune, sistemul devine eterogen. Formarea incluziunilor fluide dintr-un sistem neomogen poate fi discutată după Roedder (1981) sub trei aspecte: lichid-solid; lichid-gazoase sau lichid-vapori; fluide imiscibile și anumite proporții.

### 1. Lichid-solid

În timpul formării mineralelor din soluții sunt prezente și particole solide de la mărimi macroscopice și până la particole în suspensie micro- și submicroscopice. Acestea provin prin cataclazarea materialului grosier din umplutura filoniană și a rocilor înconjурătoare sau prin dispersia materialului care a precipitat.

Particolele vor cădea la partea inferioară a crăpăturilor filoniene sau vor rămâne pe perete. O dată cu venirea unor noi aporturi de soluții, ele vor fi antrenate de acestea, de jos în sus, în direcția curgerii lor și treptat vor fi incluse în mineralele nou formate sub formă de incluziuni solide protogenetice timpurii. Exemplu, cristalele de feldspați timpurii inclusi în feldspați potasici, ale cristalelor de cuarț și sfalerit în gipsul de la Căvnici (Pomărleanu 1975, Fig. 1) sau ale cristalelor de cuarț în calcitul de la Zebrac (Călimani). Prezența cuarțului în calcit, probabil și ale altor minerale, constituie indici de prospectare în vederea detectării unei eventuale mineralizații în orizonturile adânci neexplorate (Pomărleanu et al., 1984).

Particolele sub formă de suspensie în soluții se vor depune după zonele de creștere ale cristalului, exemplu cele în cristalele de cuarț din zăcăminte de pe aliniamentul Baia Sprie - Șuior din Maramureș (Capitolul X) sau în cristalele de calcit din mineralizația de la Stănceni, Călimani (Pl. I, 2, Fig. 6).

### 2. Lichid-gazoase sau lichid-vapori

Captarea incluziunilor gazoase primare dintr-un mediu apăs sau dintr-o topitură de silicati este un mecanism comun și caracteristic zăcămintelor hidrotermale, rocilor eruptice și metamorfice. Incluziunile gazoase primare în sisteme hidrotermale sunt mult mai mari, exemplu din zăcămantul Băiuț-Văratec (Pomărleanu 1975, Fig. 41, 42), iar în topituri silicate sunt foarte mici. Bulele de vapori și de alte gaze ce se formează,



drept consecință a fierberii soluțiilor, se vor depune pe fețele cristalului urmând a fi captate și acoperite în timpul creșterii ulterioare a acestora.

Merită să se acorde o atenție și prezenței în același mineral a incluziunilor formate simultan, unele preponderent gazoase și altele preponderent lichide. Prezența ambelor tipuri de incluziuni în același cristal constituie cea mai bună mărturie că soluțiile, în timpul formării mineralelor, au prezentat fenomenul de fierbere.

Incluziunile gazoase sau cu proporții variabile de gaz/lichid se află și în mineralele rocilor metamorfice. Acestea s-au format ca rezultat al altor mecanisme cum ar fi: captării succesive a fluidelor în condiții termodinamice diferite, surgerii parțiale a incluziunilor cauzată de fenomenul de forfecare, decrepitării termice, dislocațiilor, procesului de necking down, etc. și care pot fi recunoscute prin observații microscopice.

### 3. Fluide imiscibile

Prin imiscibilitate, cu aplicații la studiul incluziunilor fluide se înțelege orice combinație a două sau mai multe fluide din incluziuni în anumite condiții de temperatură și presiune. Dacă mediul geochemical, din care a luat naștere un mineral, este un sistem eterogen constituit din soluție apoasă bogată în  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , etc, atunci în incluziuni, pe lângă soluția apoasă se pot separa și acești compoziții la temperaturi negative.

Cel mai simplu și mai frecvent caz de imiscibilitate, întâlnit în incluziunile fluide, îl oferă incluziunile în sistemul  $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Pentru a evidenția existența ambilor compoziții este suficient de a observa la microscop comportarea fluidelor până la  $30^\circ\text{C}$ . În acest caz faza gazoasă de  $\text{CO}_2$  se contractă până la dispariția ei în faza de  $\text{CO}_2$  lichid (Capitolul V).

Un alt component prezent în incluziunile fluide este  $\text{NaCl}$  studiat în detaliu în Capitolul V referitor la sistemul  $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ .

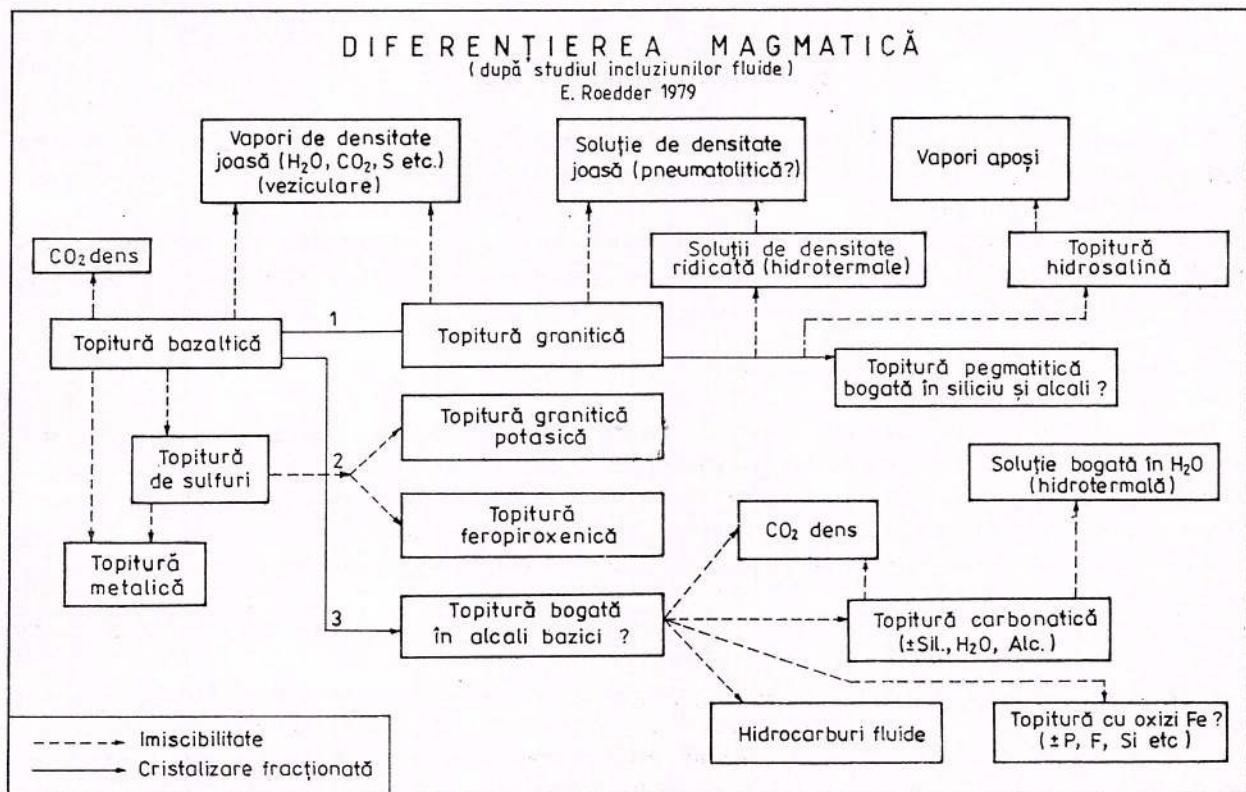


Fig. I-1. Schema ipotecnică a diferențierii magmatische, elaborată de Roedder (1979), pe baza studiului incluziunilor fluide (topituri de silicati, lichide și vaporii). În această figură se remarcă relația între diferite procese de cristalizare fracționată și imiscabilitate.

Uneori în incluziuni se află  $\text{CH}_4$  sau petrol. Demonstrativ în acest scop este mecanismul de formare al

inclusiunilor fluide primare în cristalele de  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4\text{H}_2\text{O}$  propus de Lemmlein et al., (1958). Conform acestui mecanism, la o viteză medie de creștere a cristalelor (7–30 microni/minut) pe traseul respingerii de către fața de cristal a picăturii de petrol, se formează o inclusiune tubulară de soluție parentală. În schimb, la o viteză relativ mare de creștere (40 microni/min.), are loc captarea picăturii de petrol fără amestec cu soluția parentală. Conform acestui mecanism, are loc formarea inclusiunilor fluide ce conțin soluția parentală + bitumen în diferite proporții cantitative. Inclusiuni de acest tip s-au observat în mineralizațiile de la Stânceni și Tibleș etc (Capitolul X).

În procesele magmatice au fost recunoscute mai multe tipuri de imiscibilități (lichid - lichid, lichid - gaz, etc), cu ajutorul cărora, pe baza studiului inclusiunilor fluide, s-a elaborat o schemă ipotetică de diferențiere magmatică (Fig. I-1). Faze imiscibile (lichid - lichid), în prezent sub formă de globule de sticlă, de compozitie intermedieră spre bazică (piroxenitică), incluse în matricea sticloasă acidă din inclusiuni, s-au evidențiat în fenocristalele de plagioclazi ale andezitului de la Petricelul, Călimani (Capitolul VIII), precum și în plagioclazi și cuarțul dacitului din complexul rocilor banatitice.

## CAPITOLUL II. TRANSFORMĂRILE INCLUZIUNILOR

După captarea de către inclusiune a unui fluid, pe măsura variației factorilor termodinamici și geoхimici au loc o serie de schimbări care afectează echilibrul fazelor, integritatea volumului, formei și conținutului inclusiunilor. Principalele schimbări se referă la transformările de faze, fizice, ale formei și modificării conținutului inclusiunilor.

### A. Transformări ale fazelor

ACESTE transformări rețin atenția nu numai pentru obținerea unor date privind condițiile termodinamice de formare a mineralelor ci și pentru rezolvarea unor probleme de petrologie, cristalogeneză, metalogeneză și geoхimie (Capitolul XIII).

Cele mai obișnuite transformări ale asociațiilor de faze includ: contractia și imiscibilitatea fazelor, germinarea și formarea unor microcristale (alături de bula de vapozi sau gaz) și depunerea substanțelor pe pereții inclusiunilor.

#### 1. Contractia și imiscibilitatea

Deși majoritatea inclusiunilor s-au format din sisteme omogene, totuși în condiții de observație conțin două faze. Aceasta se explică prin faptul că mineralul respectiv are coeficientul de dilatare termică mai mic decât fluidul din inclusiuni. Prin răcire, fluidul se contractă mai mult decât pereții microcavitații inclusiunii. Ca o consecință a acestui fapt, în inclusiune apare și o bulă de gaz sau vapozi. Uneori aceste bule, dacă sunt de ordinul submicronilor, sub influența gravitației și a gradientului termic, se află într-o continuă mișcare de tipul celei pseudobrowniene.

În cazul când una din faze ce se separă este  $\text{CO}_2$ , aceasta, la rândul ei, prin răcire se divide în două:  $\text{CO}_2$  lichid și  $\text{CO}_2$  gaz.

Inclusiunile monofazice gazoase se formează prin includerea unei bule de gaz ce aderă la fața cristalului. La inclusiunile mineralelor magmatogene, bulele de gaz apar atunci când topitură din inclusiuni își modifică volumul prin cristalizarea ei pe pereții inclusiunii. Unele fenocristale din rocile eruptive, pe lângă inclusiuni monofazice (gazoase sau sticloase) conțin inclusiuni bifazice și uneori polifazice, cazul inclusiunilor din fenocristalele de cuarț din riolitele de la Camena (Pomărleanu, 1989 b).

#### 2. Germinarea și formarea microcristalelor

Mineralele formate în condițiile sistemelor omogene, pe lângă inclusiuni bifazice de tipul lichid - gaz, conțin și inclusiuni tri- și polifazice cu unul sau mai multe cristale denumite "daughter minerals". Frequent



printre aceste minerale se află halit. Uneori halitul este însoțit de silvină, sulfuri, etc. Incluzioni cu "daughter minerals" s-au întâlnit în mineralizațiile porphyry copper.

Dintre toate microcristalele din incluzioni, halitul, cu mici excepții, ocupă volumul cel mai mare, iar cele subordonate sunt de dimensiuni mai mici. Pentru detectarea lor se recurge la observații microscopice în condiții obișnuite, la comportarea lor prin încălzire sau congelare, prin microsonda electronică, difracție în raze X, etc.

La microscop, micromineralele pot fi identificate prin determinarea habitusului cristalelor, a unghiului dintre fețe, culorii, pleucroismului, birefrigentei și indicelui de refracție.

### *3. Depunerea substanțelor pe pereții incluziunilor*

O altă schimbare a fazelor din incluzioni, după captarea lor, se referă la cristalizarea mineralului gazdă sau ale altor cristale pe pereții incluziunilor. Acest tip de transformare poate fi luat în considerație sub două aspecte: acel al incluziunilor lichide și al incluziunilor de topituri de silicați.

În cazul incluziunilor lichide, conținute în câteva minerale și săruri ușor solubile, s-a constatat de către unii autori că la încălzire ar avea loc dizolvarea pereților microcavitațiilor ce duce la mărirea volumului lor, iar printr-o răcire bruscă substanța se redepone pe pereții incluziunii. Astfel de transformări reversibile au fost obținute de Lemlein și Klia (1958) asupra incluziunilor apoase din cristalele sintetice de  $\text{NaNO}_3$ .

La incluziunile sticloase, în comparație cu cele lichid - gazoase, o cantitate mai mică sau mai mare de mineral gazdă poate precipita, prin răcire, pe pereții incluziunilor. Drepă urmăre a unei contracții diferențiale a topiturii din incluziune și a cristalului gazdă, bula de vaporă la răcire este relativ mică (Pl. II. 1, Fig. 1), iar printr-o cristalizare extensivă pe pereții incluziunii, bula devine din ce în ce mai mare (Pl. II. 1, Fig. 2).

Precipitarea substanței pe pereții incluziunilor din fenocristalele de olivină ale bazalt-andezitelor din Călimani a înlesnit apariția unei bule mari de vaporă, ale unor minerale opace ( $x_2$ ) și transparente ( $x_1$ ) (Pl. II. 1, Fig. 3).

### *4. Metastabilitatea*

Domeniul de metastabilitate (lipsa de germinare a unei bule de gaz într-o incluziune) se extinde pe un interval larg de temperatură și presiune (Capitolul V, Fig. 11).

Fenomene de metastabilitate se pot observa prin experimentări cu incluziunile apoase la temperaturi joase. Suprăcirea în masă a soluțiilor apoase se produce în mod obișnuit cu formarea apei vitrificate (Yannes 1963). Odată cu formarea gheții, creșterea concentrației de săruri în fază lichidă înlesnește precipitarea unor noi minerale în incluziune. Persistența acestor cristale, la încălzire, confirmă existența fluidelor saturate la temperatură mediului ambiant.

Asociații de faze metastabile sunt comune și incluziunilor sticloase. Aceste asociații se comportă în mod identic cu cele ale incluziunilor apoase dar la temperaturi mai ridicate. Incluziunile mici nu generează bule. Cele mai mari conțin bule de vaporă care se formează de obicei la contact cu pereții microcavitați (Pl. II. 1, Fig. 1 și 2).

## B. Transformări fizice

La variații de temperatură, presiune și ai unor factori de ordin tectonic, incluziunile inițiale sunt afectate de schimbări ale volumului și formei lor.

### *1. Transformări ale volumului incluziunilor*

Una din cerințele fundamentale ale geotermometriei, pe bază de incluzioni fluide, se referă la menținerea volumului constant al incluziunii după captarea sa în mineralul gazdă. Deși în multe incluzioni acest volum rămâne constant, sunt totuși cazuri când incluziunile au suportat schimbări pronunțate ale volumului inițial. Aceste schimbări survin la temperaturi ridicate și scăzute. După natura lor se împart în transformări



reversibile și ireversibile.

### 1.1. Reversibile

Schimbările cu caracter reversibil cauzate de unele mecanisme (cristalizarea pe pereți sau în interiorul fluidului, contracția termică a mineralului găză la răcire, schimbările survenite prin dilatare cauzate de presiunile interne și externe, etc.), au o importanță minoră cu privire la obținerea și interpretarea datelor termobarogeochimice.

### 1.2. Ireversibile

Schimbările ireversibile, prezintă semnificații deosebite în studiul incluziunilor fluide. Ele au loc sub acțiunea presiunii interne. Dacă presiunea fluidului din interiorul microcavitații incluziunii depășește o anumită limită, atunci se produce fisurarea pereților și afectarea conținutului incluziunii. Valoarea limită a presiunii din interiorul microcavitațiilor depinde de proprietățile mineralelor, dimensiunea, forma, fazele și compoziția incluziunilor. Studiile și experiențele efectuate asupra incluziunilor, provenind din cristalele naturale și din cele obținute în laborator, relevă existența a două moduri de transformare ireversibilă a incluziunilor: prin fisurare și explozie termică (decrepitare propriu zisă).

Dezermetizarea incluziunilor, prin fisurare la încălzire, este caracteristică mineralelor ușor solubile (halit, silvină, etc.) precum și mineralelor insolubile (cuarț, baritină, gips, calcit, sfalerit, etc.).

În scopul explicării detaliate al mecanismului de fisurare, prin supraincălzire, Lemmlein și Klia (1958) au plecat de la experiențele asupra incluziunilor primare din cristalele de  $\text{NaNO}_3$ . Aceste incluziuni, sub formă de cristal negativ, la temperatura camerei, erau monofazice constituite din soluție de  $\text{NaNO}_3$  (Pl. II. 1, Fig. 4 a). La o încălzire bruscă, până la  $150\text{--}200\ ^\circ\text{C}$ , pe seama deformării rețelei cristalului de  $\text{NaNO}_3$ , în jurul incluziunilor izometrice apar o serie de fisuri. Concomitent cu formarea lor, soluția ce se găsea sub o presiune destul de ridicată va umple tot volumul fisurilor. Acestea, în mod repetat, vor fi cicatrizează prin formarea unor aureole de incluzioni foarte mici în jurul incluziunilor mari (Pl. II. 1, Fig. 4 b). Printr-o răcire ulterioară, soluția din incluziuni se contractă, iar prin scăderea presiunii din interiorul microcavitații, are loc formarea unei bule de gaz.

In cazul experiențelor, efectuate de noi, asupra halitului natural și sintetic, am ajuns la concluzii similare. La supraincăziri repetitive ale fragmentelor de halit cristalizat, incluziunile inițial monofazice devin bifazice la răcire, prin apariția unei bule de gaz. Dacă aceleși incluziuni se reincălzesc, la răcire, bulele de gaz devin din ce în ce mai mari ca urmare a pierderii treptate a conținutului incluziunilor. Această comportare constituie o dovedă că incluziunile primare din sarea gemă, indiferent de starea și gradul lor de umplere, nu sunt apte în scopuri geotermometrice.

Un caz aparte dedezmetizare a incluziunilor fluide din cristalele naturale, prin trecerea de la fisurarea propriu zisă la o decrepitare parțială, s-a observat la cuarțul filonian din districtul minier Băiuț - Vărătec (Maramureș), unde, în jurul unei incluziuni distrusă incomplet, apare o aureolă de incluzuni fluide bifazice mici (Pl. II. 1, Fig. 5). Observațiile asupra fisurării și decrepitării parțiale ale incluziunilor, cu formarea în jurul lor a unor aureole de incluzioni mici, arată că în "istoria" unui zăcământ au avut loc fenomene de recurență. Acestea au fost cauzate de noi veniri de soluție de temperatură ridicată sau a unei intruziuni de profunzime, în vecinătatea zăcământului respectiv.

Transformări ireversibile, prin fisurare, se întâlnesc și la incluziunile sticloase din mineralele rocilor eruptive. Astfel este cazul incluziunilor sticloase, sub formă de piramidă bihexagonală în fenocristalele de cuarț ale andezitelor cuarțifere și dacitelor din cuprinsul banatitelor (Pl. II. 1, Fig. 6 și Pl. II. 2, Fig. 1). Aceste fisuri au luat naștere prin contracția cuarțului la răcire de la forma  $\alpha$  de temperatură ridicată ( $573^\circ\text{C}$ ) la forma  $\beta$  de temperatură joasă. Datorită contracției cuarțului, sticla din incluziune se află sub compresiune. Prin răcire până la  $573^\circ\text{C}$ , sticla a devenit un material rigid și incompresibil iar cuarțul se fisurăza. Unele fisuri sunt paralele la axa  $c$  a cristalului de cuarț, iar altele perpendiculare la această axă.



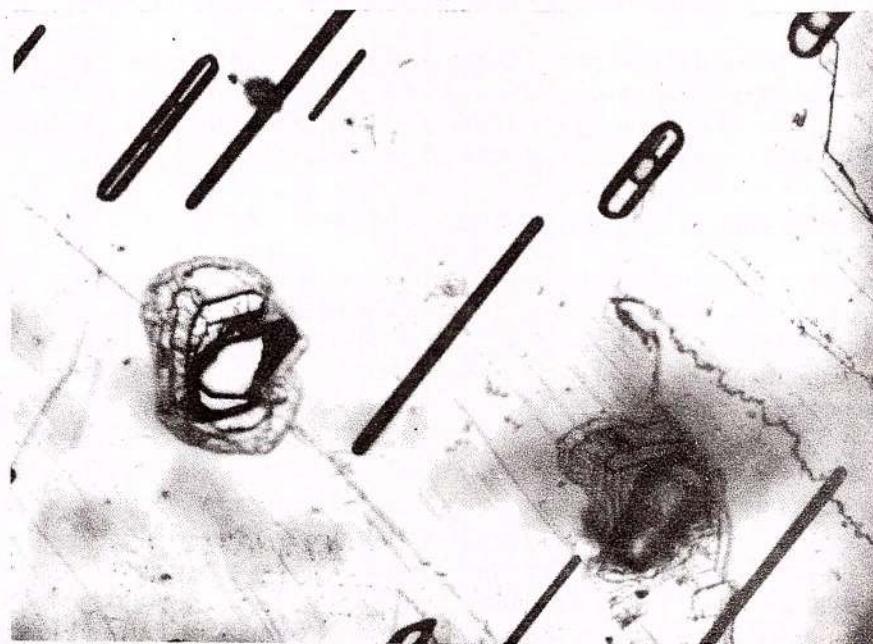


Fig. II-1. În microfotografie sunt prezentate urmele exploziei prin decrepitare la  $300^{\circ}\text{C}$  a două incluziuni fluide dintr-o secțiune de sfalerit de la Căvnici.

Dezmetizarea incluziunilor prin decrepitare, frecvent, are ca urmare distrugerea completă a incluziunilor. Incluziunile situate în apropierea suprafeței cristalului sau aproape de suprafața secțiunii lustruite se distrug complet iar conținutul lor este eliminat. În locul incluziunilor apare o aureolă de fisuri (Fig. II-1).

### C. Transformarea formei incluziunilor

În decursul "istoriei" lor, sub influența mai multor procese, incluziunile își schimbă formă prin alungire și necking down, deplasare în campul gradientilor termici, etc.

#### 1. Procesul de necking down al incluziunilor

Printre mecanismele de schimbare a configurației incluziunilor, cel mai important este alungirea urmată de strangularea (necking down) incluziunilor mari și separarea lor în două sau mai multe incluziuni mici în stare de echilibru.

Strangularea incluziunilor aflate în echilibru, termen cunoscut în literatura de specialitate ca "rassnurovanié" (Lemmlein și Kliia 1958) și "necking down" (Roedder 1962), poate continua un interval lung de temperatură în evoluția formării mineralelor. În aceste condiții, gradul de umplere al incluziunilor este foarte diferit.

Explicația procesului de necking down a fost relatată încă de Lemmlein și Kliia (1958) pe cale experimentală privind separarea unei incluziuni dintr-un cristal sintetic de  $\text{NaNO}_3$ .

Incluziuni similare cu diferite grade de umplere, de la cele monofazice (lichide sau gazoase) până la cele preponderent gazoase au fost remarcate la mineralele de origine hidrotermală (cuart, calcit, sfalerit, scheelit, etc.) precum și la unele minerale specifice evaporitelor (halit, gips, anhidrit, etc.).

Frecvent, în majoritatea mineralelor, indiferent de originea lor, s-au întâlnit fisuri cicatrizate cu incluziuni "stagnate" (incomplet separate) care au luat naștere înainte de a ajunge un necking down (strangulare totală). Ambele porțiuni, ale aceleiași incluziuni initiale, sunt unite printr-un canal capilar. Aceste incluziuni de neoformăție au un conținut cu totul diferit. La unele incluziuni, o porțiune poate să conțină numai lichid iar alta lichid+microcristale, (cazul gipsului de la Ivăncăuți Pl. II, 2, Fig. 3). La alte incluziuni, ce comunică printr-o capilară, o porțiune poate fi monofazică (gazoasă sau lichidă), iar alta bifazică (lichid+gaz). Pentru exemplificare se redă o incluziune din cuartul hidrotermal de pe aliniamentul Baia Sprie-Șuior, Pl. II, 2, Fig.

4. Dacă se ia în considerare inclusiunea din figura de mai sus și se face abstracție de capilara care le unește, după gradul de umplere diferit (gazoasă și preponderent gazoasă), le atribuim în mod eronat fenomenului de fierbere al soluțiilor.

În concluzie, într-un cristal dat pot apărea alături de inclusiuni bifazice cu puțin gaz și inclusiuni gazoase ca urmare a procesului de necking down și nu de fierbere al soluțiilor. Din acest motiv, este necesar, la interpretări metalogenetice, să se distingă inclusiunile provenite prin fierbere de cele formate prin necking down (strangulare totală) al unor inclusiuni alungite (Pomărleanu, 2002 a).

## *2. Deplasarea inclusiunilor în câmpul gradientilor termici*

Mult timp, în istoria dezvoltării studiului inclusiunilor, a dăinuit ideea că acestea, odată formate, își păstrează poziția lor inițială. Această presupunere este valabilă pentru majoritatea mineralelor. Totuși, în cazul când pereții inclusiunilor sunt mai solubili pe una din părți, conținutul se va dizolva și elibera din poziția inițială înlesnind deplasarea inclusiunii în cristal.

Deplasarea inclusiunilor fluide, în direcția sursei termice, a fost observată de către Lemmlein (1952). Ulterior Geguzin (1975), luând în studiu cristale de NaCl și KCl a cercetat mecanismul și cinetica transformării formei inclusiunilor precum și caracteristicile vitezei lor de deplasare sub influența gradientilor termici. Această deplasare prezintă unele semnificații pentru explicarea genezei zăcămintelor de sare și alegerea locurilor potrivite pentru stocarea reziduurilor nucleare.

Experiențele asupra inclusiunilor fluide din sare au arătat că viteza de deplasare a acestora, sub influența campului gradientului termic, este în funcție de mărimea inclusiunii și a bulei de gaz, a presiunii din interiorul bulei, de temperatura ambientă, deformarea mecanică a sării, compoziția fluidului precum și de natura dislocațiilor.

Mărimea inclusiunii exercită o influență hotăratoare asupra vitezei de deplasare a acesteia. Un exemplu concludent îl constituie inclusiunile fluide din sare (Roedder 1984 b). Inclusiunile cu latura de 1 mm se deplasează cu o viteză de 1,2–1,5 cm/an, iar cele cu latura de 0,1 mm viteză de deplasare este doar de ~30 %. Deplasarea inclusiunii spre sursa de căldură are loc prin dizolvarea părții mai calde și precipitarea pe partea mai rece a acesteia. Totodată se remarcă și o creștere a gradientului termic spre sursa de căldură.

La mineralele mai puțin, sau greu solubile, deplasarea inclusiunilor, sub influența gradientilor termici și gravitaționali, este mult ingreunată.

## **D. Schimbări ale conținutului inclusiunilor**

Pe lângă transformări ale fazelor și ale celor de ordin fizic și ale formei, inclusiunile în timpul creșterii cristalelor și mai ales ulterior formării lor, sunt afectate și de schimbări ale conținutului lor cauzate de migrația fluidelor și de reumplerea inclusiunilor.

### *1. Migrația fluidelor*

Migrația fluidelor prin difuzie a fost și continuă să fie obiectul de predilecție al unor cercetători. Conclusiile ce se desprind în legătură cu acțiunea acestui mecanism se referă la mineralele care au suportat dislocații și recristalizări (Griggs 1967, Wilkins și Barkas 1978, etc). La cristalele care nu au fost afectate de aceste devenimente, inclusiunile fluide își conservă conținutul lor inițial. Semnificativ în acest caz sunt experiențele lui Dolgov și Simonov (1975), care efectuând repetări ciclice ale încălzirii și răcirii inclusiunilor din cuarț ajung la concluzia că acestea, datorită ermeceitatei lor, își păstrează conținutul din momentul captării.

### *2. Reumplerea inclusiunilor*

Modificări evidente ale conținutului inclusiunilor fluide au loc prin fenomenul de reumplere. Lemmlein (1956) a evidențiat pentru prima dată schimarea conținutului din microcavitatele inclusiunilor distribuite pe linia de intersecție a fisurilor de vîrstă diferită.



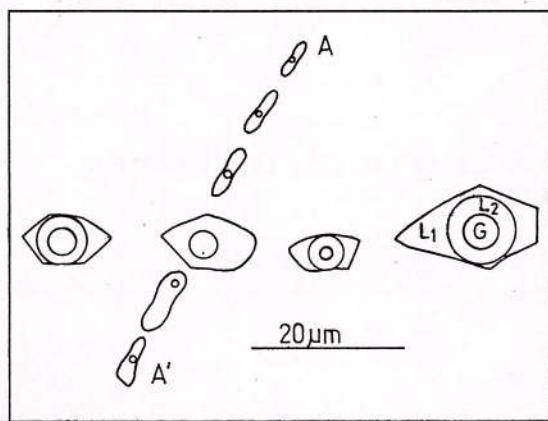


Fig. II. 2. Incluziuni cu soluție apoasă ( $L_1$ ),  $\text{CO}_2$  lichid ( $L_2$ ) și  $\text{CO}_2$  (G) reumplute cu incluziuni bifazice dispuse pe fisura AA' în cuarțul aurifer din metamorfitele de la Valea Seacă, Someșul Rece.

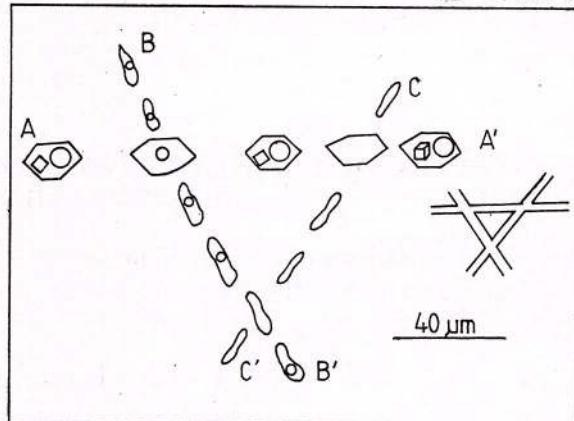


Fig. II. 3. Vârsta relativă și aspectele incluziunilor fluide reumplute într-un cristal de cuarț din mineralizația porphyry copper de la Lăpușnicu Mare (Banat).

Fenomenul de reumplere al incluziunilor și însemnatatea lui genetică a fost explicat de Kaliujnai (1971). Incluziunile deja formate se pot deschide prin fisuri care au luat naștere sub acțiunea eforturilor mecanice externe asupra mineralului sau prin degajarea forțelor interne de elasticitate din interiorul cristalului. Fisurile se produc în decursul formării cristalelor (rezultând incluziuni pseudosecondare) precum și ulterior, cu formarea incluziunilor secundare.

Fluidul din jurul cristalului, după deschiderea fisurii de la suprafața acestuia, pătrunde în microcavitatele incluziunilor afectând conținutul inițial. Prin reumplere, forma și dimensiunile incluziunilor deschise răman cele inițiale, iar compoziția și densitatea se schimbă total (Pl. II. 2, Fig. 5). Modificarea compozitiei și densității incluziunilor inițiale, atrage după sine și variații ale temperaturii de omogenizare. În Fig. II. 2 se observă o serie de incluziuni trifazice: soluție apoasă ( $L_1$ ),  $\text{CO}_2$  lichid ( $L_2$ ) și  $\text{CO}_2$  gaz (G) intersectate de o fisură AA' cicatrizată cu incluziuni secundare bifazice (lichid+gaz). Incluziunea din grupul celor aparținând sistemului  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , intersectată de planul de fisură AA' cicatrizat cu incluziuni secundare, își păstrează volumul și forma de cristal negativ, dar conținutul inițial de  $\text{CO}_2$  este înlocuit cu lichid+gaz specific incluziunilor secundare (Pomărleanu, 2002 d).

În minerale s-au observat și intersecții de plane duble cu incluziuni reumplute. În unele cristale de cuarț din mineralizația porphyry copper de la Lăpușnicu Mare, s-au remarcat schimbări ale compozitiei soluțiilor din incluziunile polifazice (de tipul soluție apoasă+gaz+un microcristal de halit). Prin umplere, după planul BB' incluziunea trifazică devine bifazică. În final, prin cicatrizarea planului de fisuri CC', care intersectează planul inițial AA' și cel BB', incluziunea polifazică devine monofazică lichidă (Fig. II. 3).

### E. Semnificații genetice și practice ale incluziunilor transformate

Schimbările în volum ale incluziunilor, ajută la explicarea fenomenelor de metastabilitate și de determinarea condițiilor de geneză și formarea microcristalelor în incluziuni.

Transformările formei incluziunilor, prin prezența fisurilor și evidențierea decrepitării parțiale cu apariția în jurul incluziunilor a unor aureole de incluziuni mai mici "afiliate", evidențiază procese de recurență ce au acționat în sistemele hidrotermale.

În cadrul transformării formelor, sau a configurației incluziunilor, s-a discutat despre procesul de necking down și deplasarea incluziunilor în cîmpul gradienților termici. Luarea în considerație a primului proces explică originea incluziunilor într-un mineral iar cel de-al doilea înlesnește explicarea genezei zăcămintelor de sare și ajută la selecționarea celor mai adecvate locuri pentru depozitarea reziduurilor nucleare.

Prin schimbarea conținutului primar și reumplerea microcavitațiilor incluziunilor cu alte conținuturi, se poate determina succesiunea de formare a incluziunilor de vîrstă diferită și evidențierea totodată a structurii

zonare de creștere a cristalelor unor minerale.

### CAPITOLUL III. INSTALAȚII ȘI METODOLOGII APLICATE LA STUDIUL INCLUZIUNILOR FLUIDE

Pentru determinarea parametrilor termodinamici intensivi: temperatură, presiune, densitate și concentrație ai soluțiilor și topiturilor din timpul formării incluziunilor fluide se utilizează următoarele metode: termică, criometrică, decrepitometrică și dilatometrică.

#### A. Termocamere

La determinarea temperaturii de omogenizare a incluziunilor fluide, inițial s-a construit o microcameră cu încălzire cu ulei de parafină și siliconi (Pomârleanu 1959) și apoi una cu încălzire în aer. Îmbunătățirile aduse în construcția primei termocamere constau în adaptarea unui nou dispozitiv de încălzire, precum și instalația necesară.

Experimentările cu microcamerele menționate au înlesnit obținerea a numeroase date care au servit la o serie de interpretări referitoare la condițiile de formare a peste 35 minerale și parageneze aparținând zăcămintelor hidrotermale, pegmatitice, de skarn, porphyry copper, sedimentare etc.

În domeniul magmatic, incluziunile fluide primare sunt reprezentate prin incluziuni de topituri de silicati care, în condiții obișnuite, sunt sticloase cu proporții diferite de gaz sau "daughter minerals". Pentru obținerea temperaturii lor de omogenizare ( $1200^{\circ}\text{C}$ - $1700^{\circ}\text{C}$ ), atenția cercetătorilor a fost îndreptată spre construirea altor microtermocamere care să funcționeze până la aceste temperaturi (Mikhailov, Shatkii, 1974, etc.).

Deși au fost proiectate și construite mai multe dispozitive de încălzire la temperaturi înalte, comercializate inițial au fost două tipuri: Leitz 1350 și Leitz 1750. Ultimul tip se caracterizează prin temperaturi controlabile până la  $1750^{\circ}\text{C}$  și funcționează în gaz atmosferic sau vacuum. Acest aparat poate atinge și temperaturi de peste  $2000^{\circ}\text{C}$ , pentru care, drept control de temperatură, în locul termocuplului Pt-PtRh, se utilizează un pirometru.

#### B. Termocriocamere

Ulterior construcției termocamerelor de temperatură medie și ridicată, s-a simțit nevoiea proiectării și elaborării unor instalații în scopul observării fazelor fluide (lichide și gazoase) și la temperaturi scăzute pentru obținerea unor informații referitoare la concentrația și eventual compoziția fluidelor din incluziuni.

Plecând de la aceste considerente s-au construit mai multe dispozitive bazate pe principii diferite, spre exemplu: dispozitive cu răcire termoelectrică (efectul Peltier) care funcționează până la  $-18^{\circ}\text{C}$ ; dispozitive care pleacă de la răcire prin sistemul Joule-Thompson, sau care utilizează ca mijloc de răcire acetonă, sau azotat lichid.

In primele criocamere mediul de răcire utilizat a fost acetona, iar ulterior, pentru temperaturi mai scăzute, până la  $-195^{\circ}\text{C}$ , s-a folosit azot lichid.

Incluziunile fluide de dimensiuni relativ mari, după ce au fost studiate în termocamere, pot fi aduse cu ușurință în câmpul vizual al microscopului de a observa comportarea fazelor și la temperaturi scăzute. Deoarece incluziunile obișnuite sunt mici (5-10 microni) aducerea lor în campul vizual al microscopului, este o operație anevoioasă și uneori fără rezultate. Pentru a înlătura acest inconvenient s-a încercat construirea unui tip de instalație cu ajutorul căreia să se determine toate datele referitoare la temperaturile de omogenizare și la cele de congelare ale fazelor din incluziuni.

Printre primele termocriocamere (instalații de încălzire-răcire) sunt cele descrise de Poty et al., (1976) și Kormușin (1981).

Principalele caracteristici ale microcamerei de încălzire-răcire elaborată de Poty et al., (1976), comercializată de firma Chaixmeca de la Nancy sunt: 1. înregistrarea rapidă a domeniului de temperatură de la  $-190^{\circ}\text{C}$  la  $+600^{\circ}\text{C}$ , fără deplasarea probei de studiat; 2. obținerea unei distribuții de temperatură uniformă în aparat; 3. prezența unei inerții termice optime pentru a înlesni o reproductibilitate cât mai bună a datelor;



4. încorporarea în termocriocameră a unui condensator în vederea cercetării incluziunilor fluide ale căror conținuturi au indici de refracție diferenți față de mineralul gazdă.

Variatia temperaturilor se obtine la încălzire, cu ajutorul unei rezistențe electrice, iar la răcire, prin circularea unui constituent gazos provenind din azot lichid.

Instalația este formată din trei părți: o cameră de încălzire-răcire, un cofret de măsurare și reglare electronică, precum și un schimbător de temperatură.

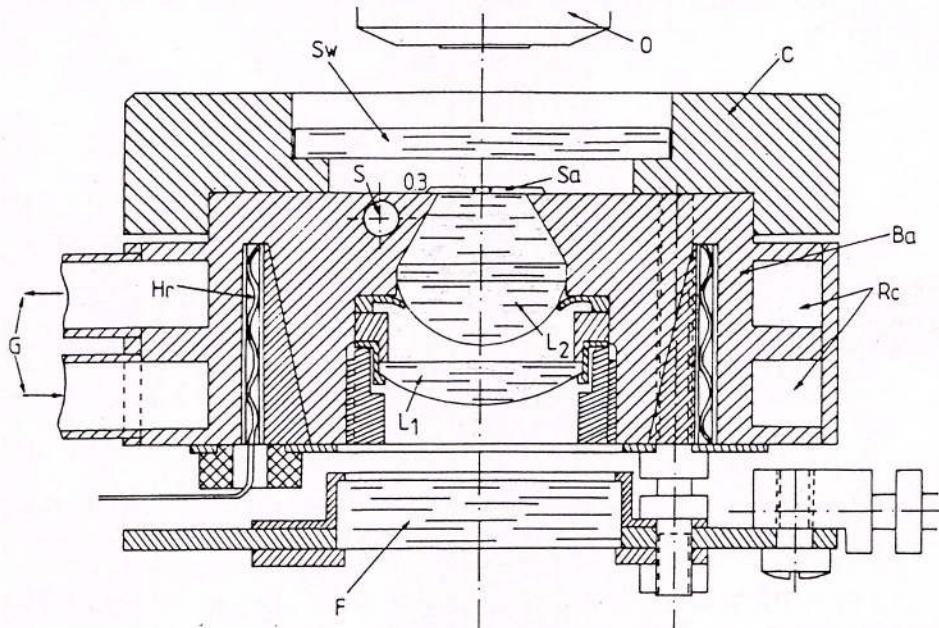


Fig. III. 1. Secțiune prin termocriocamera elaborată de Poty et al (1976), comercializată de firma Chaimeca din Nancy.

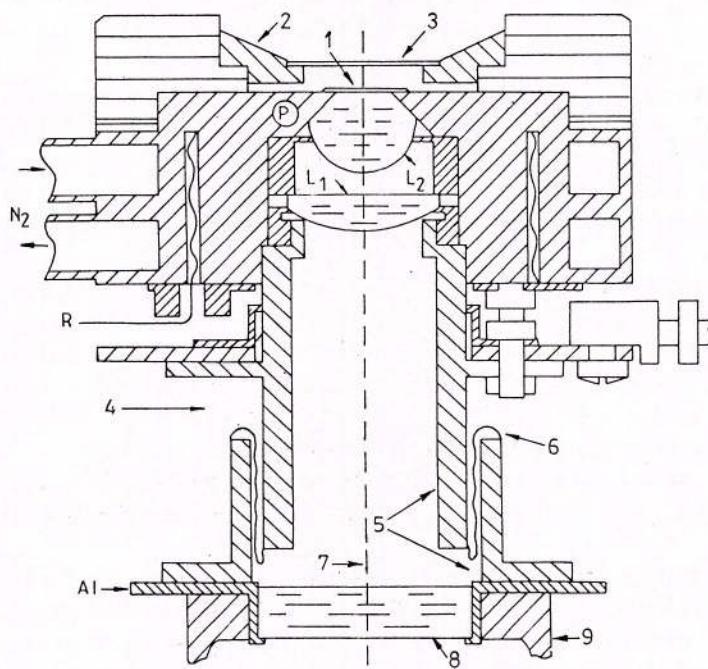


Fig. III. 2. Secțiune transversală a microcamerei Chaimeca cu modificările elaborate de Burus 1977 - din Roedder (1984 a).

În Fig. III. 1 se află o secțiune transversală prin termocriocameră prevăzută cu următoarele elemente esențiale: rezistență de încălzire ( $H_r$ ), tuburile pentru circulația gazului refrigerant ( $R_c$ ), condensatorul de

cuarț, constituit din lentile ( $L_1$  și  $L_2$ ), amplasamentul sondei de măsurare a temperaturii (S), poziția probei cu incluziuni ( $S_a$ ), filtru infraroșu (F) și plăcuța de cuarț ( $S_w$ ) situată deasupra probei de studiat.

Ulterior microcamerei de incălzire-răcire, tip Chaixmeca, i-au fost aduse mai multe modificări la partea inferioară și la cea superioară. Modificările au avut drept scop imbunătățirea vizibilității aparatului. În Fig. III. 2 se află o secțiune transversală a microcamerei cu modificările aduse de Burrus (1977) - citat de Roedder (1984). Partea centrală a aparatului este aceeași ca și în Fig. III. 1. În instalația modificată, la partea superioară, în locul plăcuței de cuarț de 1,8 mm se atașează o lamelă de acoperire (3), așezată pe suportul de alamă (2).

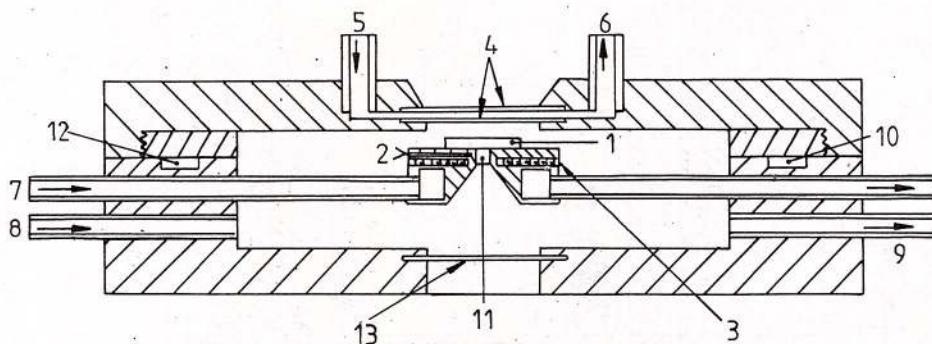


Fig. III. 3. Secțiune transversală a termocamerei elaborată de Shepherd (1981) și comercializată de firma Linkam.

Modelul Linkam (Fig. III. 3) construit după o schiță descrisă de Shepherd (1981) prezintă unele caracteristici de construcție și funcționare deosebite de cele elaborate de Chaixmeca.

In acest aparat se introduce un debit de  $N_2$  gaz (5) între două ferestre duble (4) situate deasupra secțiunii de mineral (1). Un alt debit de  $N_2$  gaz (8) acționează sub camera ce conține blocul de Ag.  $N_2$  gaz înlătură umiditatea din timpul experiențelor de răcire și respectiv de congelare. Aparatul este prevăzut cu un sistem de răcire cu apă (10, 12). Spre deosebire de alte modele secțiunea de mineral (1) este așezată pe o lamelă de safir (11) având un diametru de 2 mm.

Similar, ca și la modelele descrise, rezistența de platină (2) și elementul de incălzire (3) se află sub secțiunea de mineral. La partea inferioară a aparatului se plasează o lamelă de cuarț (13).

O altă termocameră (incălzire și răcire) construită de Kormușin (1981) a fost expusă la targul internațional de la Zagreb în 1985, dar n-a fost comercializată (Kormușin, 1993 comunicare personală).

În Statele Unite la U.S. Geological Survey, au fost elaborate și construite termocriocamere comercializate în două variante.

Prima variantă, construită după modelul elaborat de Werre et al., (1979) și comercializată de firma Fluid Inc. de la Denever, se bucură de o atenție deosebită, fiind instalată în peste 180 de laboratoare din străinătate (Reynolds 1994, comunicare personală). Această microcameră (Fig. III. 4), funcționează în intervalul de temperatură de la  $-190^{\circ}C$  până la  $+700^{\circ}C$  și diferă substanțial de modelele descrise mai sus.

Incălzirea sau răcirea probei de mineral (2), situată în centrul aparatului, are loc prin trecerea unui debit de  $N_2$  gaz preincălzit, sau răcit. În acest aparat gradienții verticali sunt eliminați, iar acei orizontali sunt mici și ușor de etalonat. Proba de analizat se află într-un câmp larg de observație de aproximativ 2 cm. Deasupra probei se află trei lamele de cuarț (1) groase de 0.025 mm. Transferul de căldură este rapid și ușor de controlat.

Unul din cele mari avantaje ale microcamerei constă în conservarea reproducării și periodicității temperaturii prin utilizarea unui comutator cu un singur pas. Această caracteristică permite să se obțină date asupra incluziunilor foarte mici (1,5-5 microni) din sistemele cu un singur component ( $H_2O$ , sau  $CO_2$ ) și cu doi compoziți de tipul  $H_2O-CO_2$  cu implicații în formațiuni sedimentare, metamorfice și în zăcăminte epitermale.

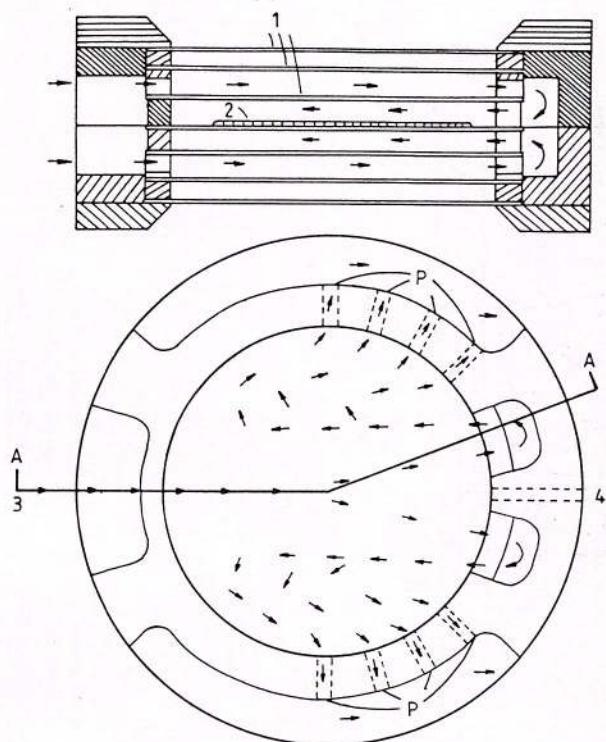


Fig. III. 4. Secțiune transversală (sus) și vedere în plan (jos) a aparatului USGS, după Werre et al (1979). Săgețile indică traseul curgerii gazului; A-A' planul secțiunii de sus cu portalele (P), în număr de 8 deasupra și 8 sub nivelul probei (2), orificiul de admisie (3) și cel de evacuare (4).

În dotarea microcamerei se mai află un sistem eficient de valve ce utilizează un tub metalic flexibil, garnituri standard, tuburi flexibile de plastic, arzătoare de gaz cu garnituri de plastic și un regulator cu garniturile necesare.

Microcamera în cea de-a doua variantă, modificată și comercializată de firma SGE Inc. din Arizona, se aseamănă în multe privințe cu cea descrisă mai sus, dar cu unele îmbunătățiri. În Fig. III. 5 este reprezentată schița de ansamblu a instalației de încălzire-răcire. Principalele componente ale instalației sunt A - dispozitivul de încălzire/răcire cu debit de gaz; B - termocouple; C - indicator numeric de temperatură; D - rezistențe electrice de încălzire; E - transformator variabil; F - indicațoare de debit pentru aer sau gaz: a - rece; b - fierbinte; G - dispozitiv de răcire (care folosește N<sub>2</sub> lichid pentru răcirea azotului gazos).

La noi în țară, datorită unui perseverent colectiv de la Cluj, s-a reușit, după mai mulți ani de cercetare și încercări, să se construiască o astfel de termocameră (Pintea et al., 1992) accesibilă pentru observații la microscopapele tip MC5, MC7 și MC9, elaborată de firma IOR.

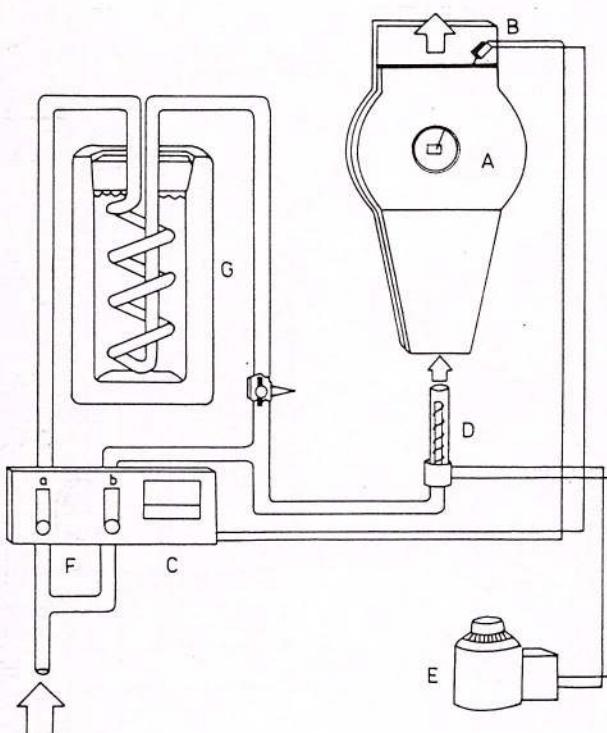


Fig. III. 5. Părțile componente ale instalației de încălzire-răcire; prospect firma SGE Incl. Tucson, Arizona (1992).

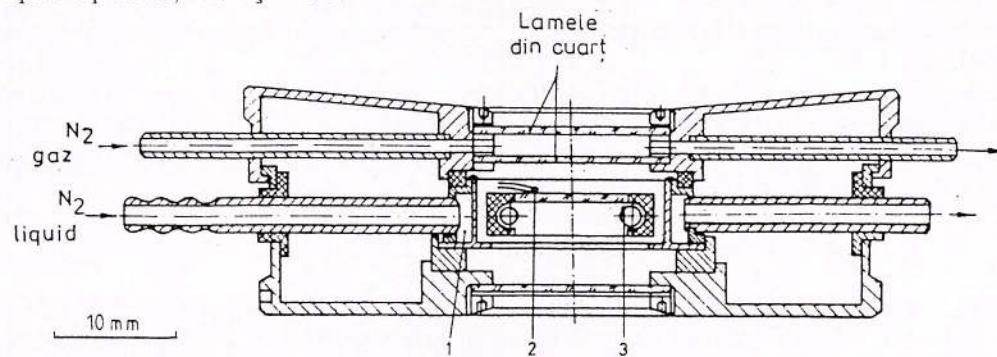


Fig. III. 6. Secțiune transversală a termocamerei Termoinc - 01 (Pintea et al., 1992).

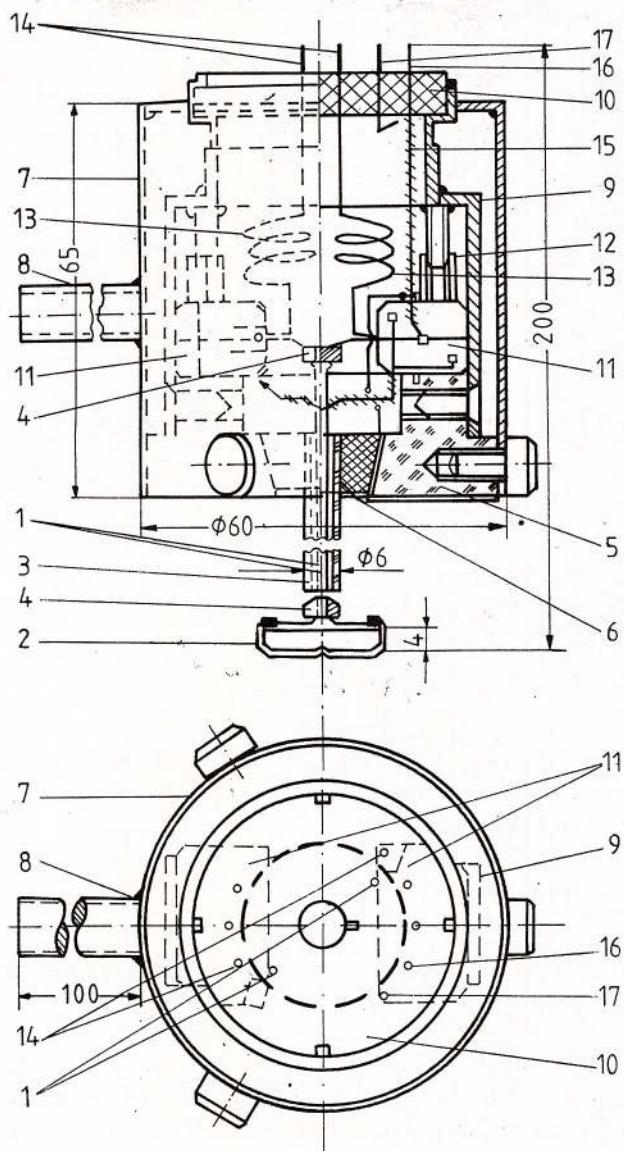


Fig. III. 7. Detaliile sondei termoacustice (Pomârleanu, Filip, 1976).

Microtermocamera tip TERMOINC-01 (OSIM, brevet no 103197/1989) se remarcă printr-o construcție simplă, ușor de manevrat și ansamblată cu materiale mai puțin costisitoare. Deși este o instalație modestă, totuși, prin precizia și acuratețea rezultatelor obținute, ar corespunde, cu unele îmbunătățiri, standardelor internaționale (Fig. III. 6).

Construcțiile și prototipurile viitoare ale unor astfel de termocamere (încălzire-răcire) în țara noastră, sunt așteptate și de majoritatea incluziunilor fluide care se află sub 30 microni până la 1,5-5 microni din mineralele rocilor sedimentare și metamorfice, pentru a destăinui cercetătorilor secretele ce le conțin referitoare la deschiderea condițiilor genetice ale acestor roci.

### C. Decrepitometrie

Bazele teoretice ale decrepitării incluziunilor fluide cu implicații în determinarea condițiilor termodinamice de formare ale mineralelor în lucrări de prospectare și explorare au fost expuse anterior (Pomârleanu 1975).

Înîțial decrepitarea mineralelor era folosită, alături de alte geotermometre, la determinarea temperaturii de formare a mineralelor, iar în ultimele decenii, ca mijloc de extragere a gazelor și lichidelor din incluziunile fluide în vederea analizei lor și în calitate de metodă de prospectare. În acest scop au fost elaborate diferite instalații printre care și în țara noastră. La prima instalație construită, fenomenul decrepitării poate fi urmărit concomitent pe cale acustică, optică și electromecanică. Ulterior, această instalație a fost perfecționată prin înlocuirea microfonului cu o sondă termoacustică ce detectează simultan temperatura și vibrațiile acustice (Pomărleanu, Filip 1976).

Sonda termoacustică a fost construită după modelul unui dispozitiv destinat pentru măsurarea concomitentă a parametrilor de oscilație acustică în raport cu temperatura (Filip 1972).

Detalii de construcție a acestei sonde sunt reprezentate în Figura III. 7. Sudura caldă a termocuplului (1) este conectată la partea centrală a suportului pentru probă (2) construit din tablă de nichel. Termoelectrozi (cromel-coppel), protejați de tuburile de cuarț (3) și ceramică (4), pătrund într-o carcăsă tubulară de fier (7) unde sunt fixați la două diode (palpatoare) Supraphon VK-311 (11) și în final sunt conectați la bornă (14). Constantele elastice ale traductorului piezoelectric sunt atenuate de către sărmalele spiralate ale termocuplului (13). Tubul de cuarț (3) este atașat cu ajutorul unui manșon de cauciuc (6) la armătura de stíplex (5). Aceasta din urmă susține carcasa (7) cu mânerul de fixare (8), suportul (9) al izolatorului (10) și sistemul de fixare (12) al diodelor piezoelectrice (11). Semnalele electrice ale traductorului piezoelectric sunt transmise cu ajutorul unui cablu ecranat (15) la bornele electrice (16, 17).

În comparație cu alte dispozitive descrise în literatură, sonda termoacustică prezintă următoarele avantaje: temperatura probei și vibrațiile decrepitării sunt măsurate concomitent în vecinătate sau foarte apropiate de sursa de vibrație. Temperatura nu influențează elementele piezoelectrice.

Sonda poate funcționa până la  $1000^{\circ}\text{C}$  în funcție de materialul destinat confectionării termocuplului.

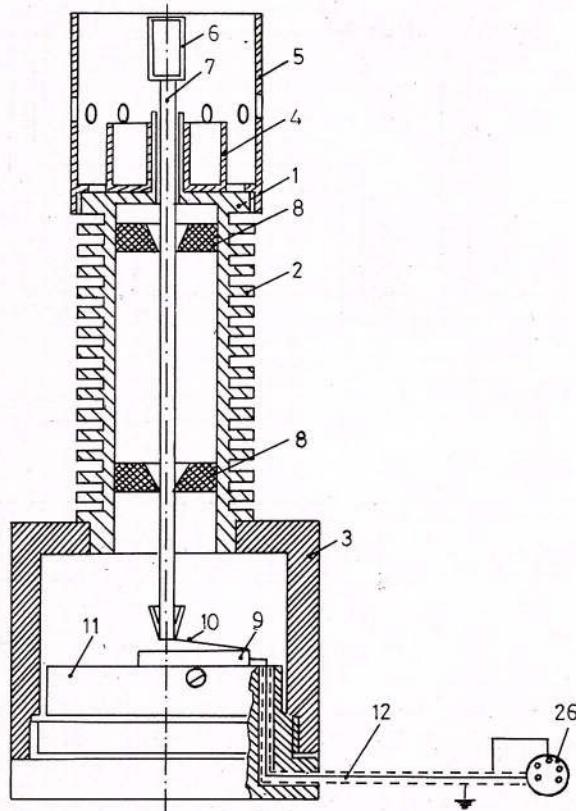
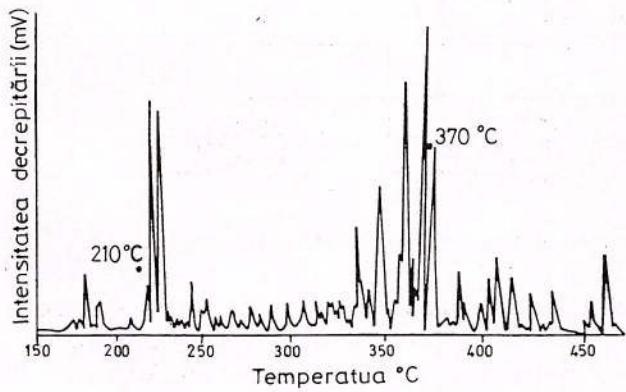


Fig. III. 8. Decrepitograma cuarțului filonian din diabazele de la Niculițel (Dobrogea de Nord).

Fig. 9. Secțiune transversală prin sonda termoacustică (Ioanid et al., 1984).

Această instalație a fost experimentată pe probe de cuarț, epidot, beril, fluorină, baritină, sfalerit și alte minerale. Dintre acestea se prezintă decrepitograma incluziunilor fluide dintr-un cristal de cuarț din filoane hidrotermale localizate în diobazele submarine de la Niculițel (Figura III. 8). În diagramă se remarcă un maximum al intensității decripitării între  $210^{\circ}\text{C}$  și  $230^{\circ}\text{C}$ , corespunzător incluziunilor fluide primare, și altul

intre  $330^{\circ}\text{C}$  și  $370^{\circ}\text{C}$  caracteristic paragenezei cuarț+epidot.

In ultimul timp s-a elaborat un nou decrepitometru prin care s-au înălțurat neajunsurile menționate, model IRP-01, care, datorită greutății mici (cca 2,6 Kg), volumului redus (18/15/7 cm) și independenței sale de sursa de curent electric (prin folosirea a trei baterii de 4,5 volți), poate fi utilizat direct pe teren pentru prospecțiuni decrepitometric (Ioanid et al., 1984). La acest aparat se poate conecta și un casetofon pentru stocarea pe teren, pe bandă magnetică, a decrepitării probelor în scopul obținerii și interpretării decrepitogramelor în laborator (Pomărleanu et al., 1985).

Instalația se compune dintr-o nouă sondă termoacustică bazată pe alt principiu, la care se anexează un bloc de amplificare și prelucrare a semnalelor termoacustice.

In Figura III. 9 este redată secțiunea transversală prin sonda termoacustică care este alcătuită dintr-o carcăsă de alamă (1) prevăzută cu profiluri de răcire (2) așezată pe un suport (3) constituit dintr-un material fonoabsorbant. La partea superioară a carcasei (1) se află un arzător cu alcool (4) prevăzut cu o manta de protecție (5). În centrul arzătorului se găsește o cuvă cilindrică din cupru (6), prevăzută la partea inferioară cu o tijă confectionată din oțel (7). Tija (7), ghidată de două suporturi (8), dispusă în interiorul carcasei (1) se sprijină pe un traductor piezoelectric (9), prin intermediul unui palpator (10) de formă conică.

Traductorul piezoelectric (9) este așezat în interiorul suportului (3), într-o montură (11), printr-un canal, conectând electric traductorul de blocul de amplificare și prelucrare a semnalului.

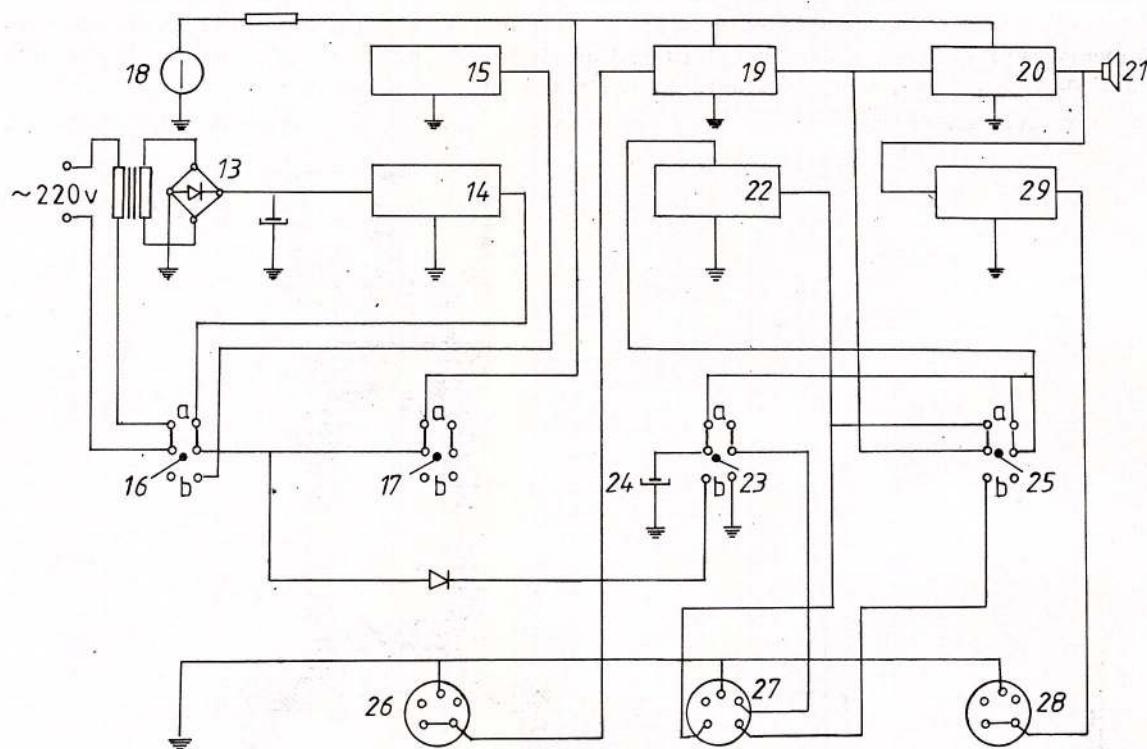


Fig. III. 10. Schema blocului de amplificare și prelucrare a semnalelor termoacustice (Ioanid et al., 1984).

Schema generală a blocului de amplificare și prelucrare al semnalului sondei termoacustice este reprezentată în Figura III. 10. Blocul de amplificare, în vederea înregistrării pe bandă magnetică sau inscriptor a decrepitărilor, este alimentat cu o tensiune de curent continuu de la un redresor (13), prevăzut cu un stabilizator (14) sau de la un grup de baterii (15).

Selectarea modului de alimentare se face printr-un comutator (16), iar valoarea tensiunii continue introdusă în montaj de un comutator (17) este afișată de un aparat de măsură (18).

Lanțul de amplificare, cu un câștig maxim între 500 Hz și 7 KHz, domeniul în care densitatea spectrului decrepitării atinge valoarea maximă, este alcătuit dintr-un preamplificator (19) având ca sarcină un difuzor (21). Un generator de marker (22), acționat de un comutator (23), poate produce un semnal de 2000 Hz, timp de 2 secunde, temporizare realizată prin descărcarea unui condensator (24). Prin comutatorul (23) se comandă și pornirea înregistrarelor magnetice.

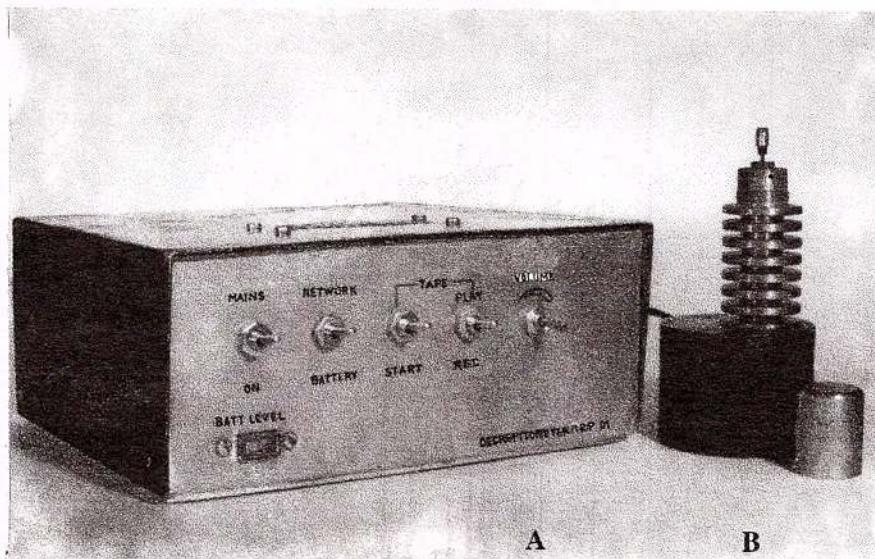


Fig. III. 11. Vedere de ansamblu a instalației portabile pentru prospecționi de crepitometrie: A - blocul de amplificare și prelucrare a semnalelor de crepitometrie și B - sonda termoacustică.

Cuplarea semnalului marker, la intrarea amplificatorului final (20), se face printr-un comutator (25) folosit și în selectarea modului de lucru la înregistrarea pe bandă magnetică. Cu ajutorul unor conectori (26), (27) și (28) se cuplează sonda termoacustică, dispozitivul de înregistrare magnetică și un inscriptor XY la blocul de amplificare și prelucrare. Cuplarea inscriptorului la amplificatorul de putere (20) se face prin intermediul unui integrator de semnal (29).

Ansamblul instalației de decretitare este redat în Figura III. 11.

Verificarea și compararea decretitogramelor obținute de inscriptor conectat la aparat și cu cele obținute de inscriptor conectat la casetofon s-au efectuat pe mai multe minerale (Pomărleanu 1986). Prezentăm cazul apatitului și turmalinei din pegmatitele de la Răzoare (Preluca).

În Figura III. 12 se află decretitogramele apatitului asociat cu muscovit, cuarț și granați. Decretitograma A s-a obținut prin integrarea exploziilor obținute la încălzirea apatitului și înregistrarea lor directă cu ajutorul unui inscriptor. Prin conectarea casetofonului la același inscriptor s-a obținut decretitogramă B. Ambele decretitograme sunt identice, marcând un maxim între 280 și 350°C.

În cazul turmalinei asociate cu granați, biotit și cuarț din aceleași pegmatite (Figura III. 13), prin înregistrarea directă de la aparat (A) și prin prelucrarea decretitărilor de la casetofon (B) s-au obținut șapte picuri identice pentru ambele decretitograme. Începutul decretitării este marcat la 220°C iar maximum până la 500°C.

Decretitogramele obținute direct de la inscriptor sau de la casetofon, pentru fiecare mineral, după cum s-a menționat, arată aceleași maxime și aceleași intervale de temperatură. Singura deosebire constă în atenuarea intensității maximelor decretitării atunci când impulsurile sunt stocate pe bandă magnetică la casetofon.

Din exemplele expuse, în lucrări de explorare este suficientă numai prezența decretitometrului descris mai sus.

În cazul unor prospecții de decretitofonice de detaliu este necesară stocarea decretitărilor pe bandă magnetică. Stocarea se face cu scopul obținerii decretitogramelor și de a prezenta pe schiță de hartă punctele cu intensitate maximă de decretitare, în vederea conturării anomaliei decretitometrice din jurul unui corp de minereu ce nu apare la zi.

Cuplarea casetofonului se face în vederea obținerii unor prospecții de detaliu pentru identificarea ariei cu decretitare maximă și temperatură ridicată în apropierea unui presupus corp de minereu ascuns.

O nouă instalație de decretitare a fost elaborată și de Burlison (1987), cu aplicații în cercetare și prospectare, care funcționează până la 800°C cu viteze de încălzire de 5, 14, 20, 40°C pe minut. Pe baza rezultatelor obținute autorul consideră că multe critici aduse metodei decretitometrice sunt nefondate. Din acest motiv, tehnicii decretitării ar trebui să i se acorde o reevaluare teoretică serioasă.

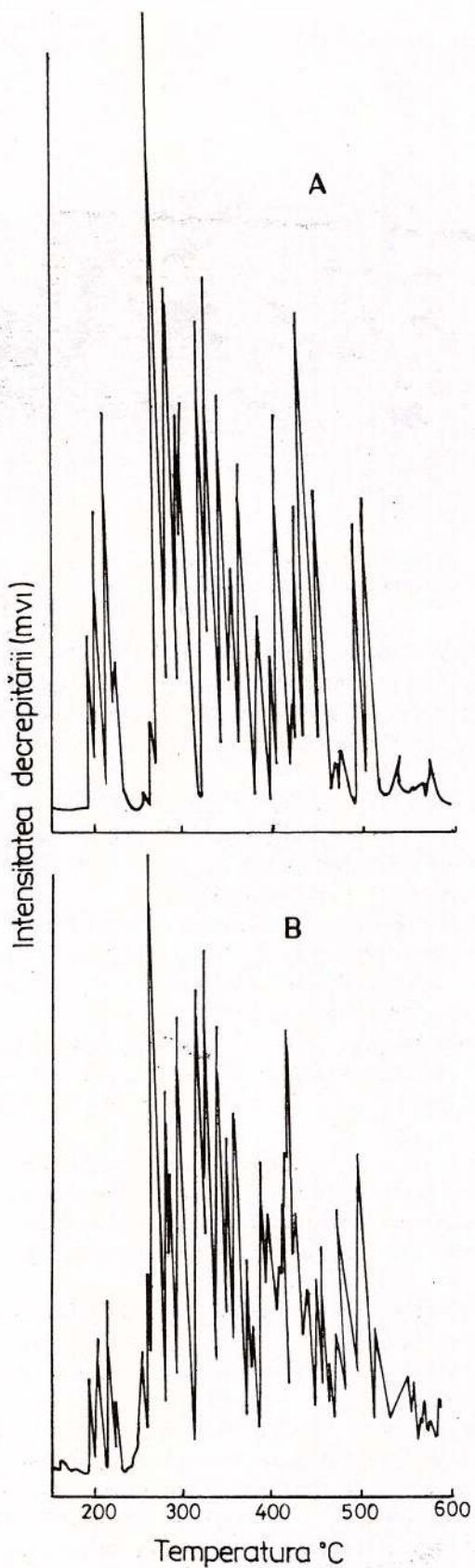


Fig. III. 12. Decrepitogramele apatitului dintr-un pegmatit de la Răzoare: A - decrepitograma obținută direct de la aparat la inscriptor și B - decrepitograma realizată prin conectarea casetofonului la același inscriptor (Pomărleanu et al., 1986).

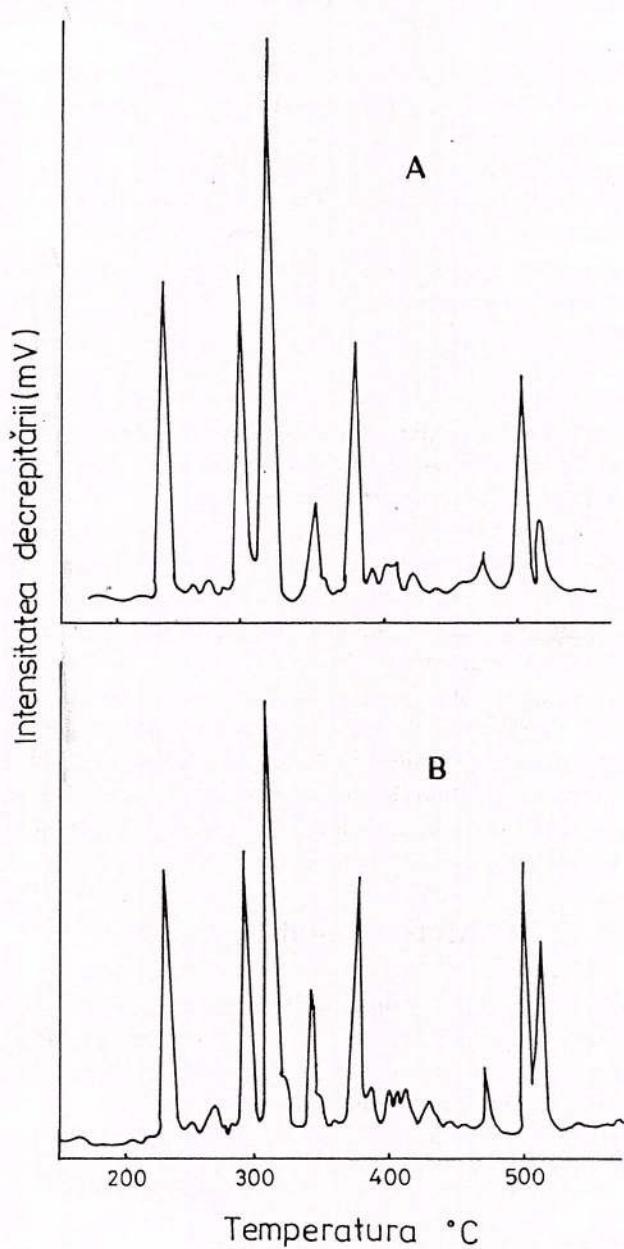


Fig. III. 13. Decrepitogramele turmalinei dintr-un pegmatit de la Răzoare, cu aceleași semnificații A și B ca în Fig. 12 (Pomărleanu, Ioanid, Ruscior, 1986).

#### D. Dilatometrie

Principiul metodei se bazează pe înregistrarea variației coeficientului de dilatație termică a mineralelor purtătoare de incluziuni fluide. Prin încălzire, conținutul din incluziuni, precum și mineralele respective sunt aduse la o presiune corespunzătoare formării sau transformării lor. Echilibrul baric se menține, pe tot intervalul de temperatură la care mineralele s-au format.

Rezultatele obținute prin metoda dilatometrică au fost comparate cu cele ale metodelor de omogenizare și decrepitare ale incluziunilor. Temperaturi similare au fost efectuate pentru mai multe minerale (Manilici, Dumitrescu, 1978; Manilici, Kalmar, 1992).

## CAPITOLUL IV. CHIMISMUL INCLUZIUNILOR FLUIDE

Inainte de a trece la determinarea compozиiei incluziunilor fluide sunt necesare următoarele: confecиionarea secиiunilor lustruite, observaиii referitoare la precizarea tipurilor genetice ale incluziunilor precum и ale tipurilor destul de variate, după formă, grad de umplere и stare de agregare (lichidă, gazoasă, solidă) ale fazelor din incluziuni. De asemenea, sunt necesare determinări geotermometrice de temperatură ridicată (prin omogenizare, decrepitare sau dilatometrie) и de temperatură scăzută prin cercetări criometrice (Capitolul III).

După aceste operaиii preliminarii, se poate apela la determinarea propriu-zisă a compozиiei incluziunilor fluide prin cele mai adecвate metode de analize calitative и cantitative.

Metodele se clasifică în două grupe: nedistructive и destructive (Roedder 1972, 1984 a, Kalujnai 1982, etc.

Metodele nedistructive, bazate pe observaиii asupra modului de comportare ale fazelor и ale substanчelor din incluziuni, faиă de diferite efecte externe, par a fi ideale întrucăt nu afectează integritatea vacuolei и nici echilibrul chimic al componentelor din incluziuni. De asemenea, oferă и informaиii cu caracter geoхimic pentru incluziunile fluide primare и separate pentru acele secundare.

Metodele destructive au drept punct de plecare sfârămarea probelor de mineral, prin măcinare mecanică sau prin decrepitare, în scopul extragerii coninutului incluziunilor. Aceste metode pot fi aplicate în același timp la mineralele transparente и opace. Dezavantajul acestor metode constă în faptul că analizele reflectă compozиии globale ale incluziunilor (primare-secundare) fără a preciza caracterul analitic al proceselor din timpul formării mineralelor и al celor ulterioare.

Rezultatele analitice cele mai bune se obиin prin aplicarea, pe cît posibil, în paralel, a ambelor metode. Deosebirea esenчială între aceste două grupe de metode constă în faptul că prin aplicarea metodelor destructive, în scopul verificării analizelor, sunt necesare noi cantităti de mineral, în timp ce prin metodele nedestructive a incluziunilor, verificarea datelor se face pe aceeași seciune de mineral utilizată iniчial.

Din considerentele relatate mai sus se propune o a treia grupă de metode care apelează, în același timp, la ambele metode и care vor fi desrise la sfârșitul acestui capitol.

### A. Metode nedistructive

Cele mai simple metode, aparтинând acestei grupe sunt: fluiditatea, culoarea, caracteristicile de umectare, catodoluminescenчă и indicele de refracиie descrise în tratate de fizică и chimie.

Pe lîngă metodele meniionate, în ultimele decenii, o largă aplicabilitate, pentru determinarea concentraиiei и compozиии incluziunilor fluide individuale, o au următoarele metode: spectrometria în infraroшu и în fluorescenчă, criometria, spectrometria Raman, microondele: nucleară, protonică и electronică precum и rezonanчa magnetică nucleară.

#### 1. Spectrometria în infraroшu

Este una din principalele metode de analiză ale incluziunilor individuale ce conиin hidrocarburi. Această metodă a fost aplicată fie separat sau în combinaиie cu spectrometria în fluorescenчă, sau cu transformarea Fourier.

Pironon și Barres (1990), pentru verificarea microanalizei în infraroшu, au sintetizat cristalele de silvină, sub 100°C la presiune atmosferică, ce conиin incluziuni cu hidrocarburi de tipul alcanelor и benzenice. În urma acestor cercetări autorii ajung la concluzia că rezultatele obиinute pot fi aplicate la studiul incluziunilor fluide ținând cont de limitele microanalizei FT-IR (transformarea Fourier-infraroшu).

Cercetări asupra incluziunilor fluide, purtătoare de hidrocarburi lichide asociate cu ocurenчe de petrol и de sedimente diagenetice, au fost elaborate prin utilizarea concomitentă a spectrometrii în infraroшu и a celei în fluorescenчă (Guillaumon et al., 1989). Cu ajutorul primei metode s-au obиinut date analitice asupra hidrocarburilor alifatici и aromatici, a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и CH<sub>4</sub> în asociaиie cu fazele organice purtătoare de cromofori. Prin acest mod de analiză s-a constatat că spectrele obиinute depind de compoziиia globală a petrolului din incluziuni и de istoria lui termică.

Ambele metode s-au dovedit a fi utile pentru a delimita diferenчii de petrol incluse în timpul creșterii mineralului gazdă. Datele obиinute conduc la stabilirea unor corelaиii între diferenчe stadii de creștere



ale mineralului respectiv și evenimentele termice ale sedimentelor precum și cele ale migrării petrolului într-o regiune dată.

## 2. Criometria

Metoda se bazează pe principiul răciri incluziunilor până la atingerea punctului de congelare al soluțiilor. Prinț-o ușoară încălzire se determină mai întâi punctul eutectic  $T_e$  al compoziției (prin notarea primului punct de topire, când alături de particulele de gheăță apare și o picătură de lichid) și apoi temperatura de dispariție a ultimului cristal de gheăță  $T_m$  (al doilea punct de topire). Ultimul punct de topire reprezintă depresiunea punctului de congelare al soluției respective. Diferența mare dintre punctul de congelare totală a incluziunii și depresiunea punctului de congelare se datorează suprarăciri metastabile a soluției, suprarăcire care ne informează asupra vitezelor de curgere ale fluidelor captate de incluziuni (Roedder 1962).

În cazul criometriei – după Melnikov (1982) – se cunosc patru metode de cercetare: criometria soluțiilor de concentrație joasă, a soluțiilor de concentrație ridicată, a gazelor și a hidrocarburilor.

Fiecare metodă se caracterizează prin anumite particularități structurale, morfologice și ale compoziției hidraților care rezultă la congelare.

În soluțiile de concentrație mică, cristalohidrații care se formează prezintă o granulație fină, sunt lamelari, aciculari, izometrici sau dendriformi. În cazul soluțiilor de concentrație ridicată, prin răcire, are loc mai întâi cristalinizarea hidraților sărurilor respective și apoi congelarea soluției apoase. Prin congelări succesive, toate transformările de fază dintr-o incluziune se repetă dar fără schimbări esențiale. Operațiile criometrice pentru gaze au loc la temperaturi mult mai scăzute în funcție de specificul compoziției gazoase în sistemele cu unul și mai mulți compoziții. La soluțiile bogate în hidrocarburi, prin răcirea acestora, nu se formează hidrați, cu structură granulară cristalină, ci o masă amorfă. După temperatura de congelare, a punctului critic și a punctului triplu, se determină tipul de hidrocarburi existent în incluziuni.

Cunoscând temperatura de topire a ultimului cristalohidrat (gheăță) din incluziuni se determină concentrația în wt % NaCl prin intermediul curbei de depresiune a punctului de congelare pentru soluțiile de NaCl (Fig. V. 22).

Determinarea concentrației soluțiilor cu ajutorul diagramei din Fig. V. 22 este posibilă într-un interval de temperatură cuprins între 0°C și punctul eutectic (NaCl + 2H<sub>2</sub>O + soluție + gheăță). Pentru determinarea depresiunii punctului de congelare a soluțiilor apoase de NaCl de concentrații mai ridicate și la temperaturi mai joase Potter et al. (1978) au elaborat o altă metodă experimentală care i-a condus la obținerea a patru ecuații pentru calculul parametrilor criometrici. Ecuațiile depresiunii punctului de congelare sunt prezentate după cum urmează:

$$m_s = 0,00 + 0,306040\theta - 2,8598 \times 10^{-3}\theta^2 + 4,8690 \times 10^{-6}\theta^3 (\pm 0,007) \quad (1)$$

$$w_s = 0,00 + 1,769589\theta - 4,2384 \times 10^{-2}\theta^2 + 5,2778 \times 10^{-4}\theta^3 (\pm 0,028) \quad (2)$$

$$\theta = 0,00 + 3,29325m_s + 0,07249m_s^2 + 0,013185m_s^3 (\pm 0,030) \quad (3)$$

$$\theta = 0,00 + 0,581855w_s + 3,48896 \times 10^{-3}w_s^2 + 4,314 \times 10^{-4}w_s^3 (\pm 0,03) \quad (4)$$

în care:  $m_s$  = molaritatea NaCl în soluție,  $w_s$  = procente de greutate NaCl în soluție  $\theta$  = depresiunea punctului de congelare în °C.

Prin graficul din Figura V. 22, valorile concentrației sunt determinate în mod aproximativ, iar prin ecuațiile de mai sus se calculează cu precizie valorile parametrilor criometrici. În determinările din Dobrogea de Nord ne-am servit de ambele metode și rezultatele, în general, au fost aceleași.

Metodologiile folosite, pentru determinarea salinității soluțiilor de concentrație mică, se reduc la determinarea concentrației (indiferent de numărul compoziției existenți în soluție) soluțiilor exprimată în wt % NaCl. Întrucât în soluție se află prezenți și alți compoziții s-a căutat să se aplică pentru punerea lor în evidență, pe lângă metodele chimice și instrumentele speciale enumerate în acest capitol, și metoda criometrică (Borisenco, 1982). Principiul, metodologia de lucru și aparatura sunt aceeași ca la determinarea concentrației sărurilor, din incluziuni. Ea se bazează pe determinarea prin răcire a indicilor caracteristici și a proprietăților soluțiilor, soluții care sunt atribuite unui anumit sistem binar, sau policomponent.

În soluțiile din incluziuni, după datele analitice, predomină clorurile de Na, K, Ca și Mg, carbonații și bicarbonații de Na și rareori sulfati. Diversitatea acestor soluții este atribuită la aproximativ patruzeci de sisteme cu doi și trei compoziții (Borisenco, 1982, Tabelul 1, p. 39).

Tipurile de sisteme cu soluții apoase - saline din incluziuni, au fost determinate prin metoda criometrică care a înlesnit stabilirea principalelor indici de diagnosticare pentru fiecare sistem (temperatura eutectică, temperatura de topire, proprietățile fazelor solide care apar la răcirea soluțiilor, comportarea soluțiilor la



congelare și altele. În conformitate cu determinatorul elaborat de Borisenco (1982), atribuirea unei soluții la un sistem sau altul se bazează pe cunoașterea punctului său eutectic la temperaturi scăzute.

Prin aplicarea metodelor criometrice s-au obținut unele date calitative asupra identificării și separării unor compoziții în sistemele  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  și  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S-CH}_4$  în incluziunile fluide din halit. Astfel este cazul fazelor solide de  $\text{H}_2\text{S}$  la  $-98^{\circ}\text{C}$  din primul sistem și la  $-101^{\circ}\text{C}$ , din al doilea sistem (Grisina 1985).

Cercetările criometrice, combinate cu cele de omogenizare ale soluțiilor de concentrație joasă, au fost elaborate asupra cuarțului din cuprinsul mineralizației de baritină din calcare de pe aliniamentul Marca-Malcoci, la care s-au mai adăugat unele date privind cuartul hidrotermal filonian din diabazele de la Niculițel (Pomărleanu, Gatter, 1992). Ambele aflorimente se află în Dobrogea de Nord.

Tabelul IV. I.

Date geotermometrice ( $T_h$ ) și criometrice ( $T_e$  și  $T_m$ ), precum și rezultatele asupra concentrației și densității soluțiilor din incluziunile fluide din cuart (Pomărleanu, Gatter, 1992).

Localizare	Probă	°C			wt% NaCl	D g/cm³
		$T_h$	$T_e$	$T_m$		
Marca	4111/a	146	-19,5	-1,4	2,39	0,940
		157	-19,5	-1,4	2,39	0,930
		158	-19,1	-1,4	2,39	0,929
		143	-19,2	-1,3	2,22	0,942
		162	-18,5	-1,5	2,56	0,927
		159	-18,5	-1,5	2,56	0,929
		158	-18,5	-1,6	2,72	0,931
		162	-17,5	-1,5	2,56	0,926
		165	-18,0	-1,5	2,56	0,924
		158	-19,3	-1,5	2,56	0,931
	4111/b	-	-25,0	-1,4	2,39	-
		-	-25,5	-1,4	2,39	-
		167	-18,5	-1,3	2,22	0,919
		147	?	-1,6	2,72	0,942
Niculițel	4065	153	-26,0	-1,5	2,56	0,935
		139	?	-1,7	2,88	0,949
		149	-23,5	-1,6	2,72	0,949

În Tabelul IV. I sunt trecute unele măsurători criometrice ( $T_e$ ,  $T_m$ , termometrice  $T_h$ ) și rezultatele asupra concentrației și densității soluțiilor din incluziuni. Proba 4111/a aparține unui filon cu direcția N -  $28^{\circ}$  E ce conține cristale de cuarț în asociere cu baritină, iar 4111/b unui filon de cuarț ce intersectează pe primul din calcarele de la dealul Marca și proba 4065 dintr-un filon de cuarț, cu calcopirită și epidot, din diabazele de la Niculițel.

Soluțiile din incluziunile fluide aparținând cuarțului asociat cu baritină (proba 4111/a) se caracterizează prin limite relativ mai joase ale punctului eutectic ( $-17,5^{\circ}$  -  $19,5^{\circ}\text{C}$ ), iar proba 4111/b dintr-un cuarț filonian mai nou, cu puține excepții, are limite relativ ridicate ( $-25$ - $26,5^{\circ}\text{C}$ ).

După limitele temperaturilor eutectice, se constată că soluțiile hidrotermale, din care s-au format cristalele de cuarț din aceste două filoane, pot fi atribuite, conform cercetărilor lui Borisenco (1982), la două sisteme: sistemul  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  cu compozitia  $\text{NaCl} 2\text{H}_2\text{O} + \text{gheăță}$  la punctul eutectic de cca.  $-21,2^{\circ}\text{C}$  în cazul nostru la  $-19,5^{\circ}\text{C}$  și sistemului  $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$  cu compozitia  $\text{NaCl} 2\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{gheăță}$  la punctul eutectic de  $-23,5^{\circ}\text{C}$  identic cu cel al cuarțului filonian hidrotermal din diabazele de la Niculițel.

De asemenea, cele două sisteme de soluții se deosebesc printr-o ușoară scădere a valorii medii de concentrație de la primul la cel de-al doilea sistem (2,49 la 2,48 wt % NaCl). Densitatea soluțiilor calculată din valorile volumului fazei de gaz  $T_m$  și  $T_h$  (după metoda Bodnar 1983) variază de la 0,924 la 0,942 g/cm<sup>3</sup> în primul sistem și de la 0,919 la 0,949 g/cm<sup>3</sup> în cel de-al doilea sistem de soluții (Figura IV. 2).

Histograma generală a variației concentrației în săruri, pentru mediul geochemical din toate incluziunile supuse cercetărilor criometrice, arată un maximum de concentrație de 2,5-2,7 wt % NaCl (Figura IV. 1).

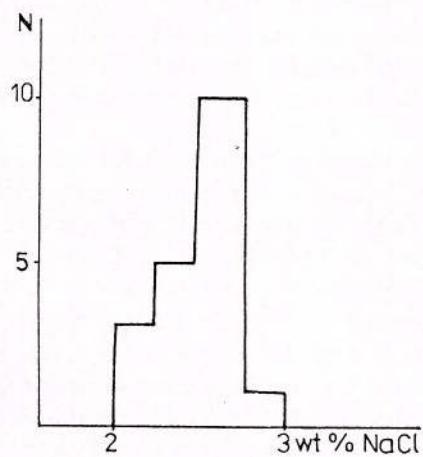


Fig. IV. 1. Histograma salinității soluțiilor din incluziunile fluide ale cuarțului asociat cu baritină de la Marca, Dobrogea de Nord (Pomărleanu, Gatter, 1992).

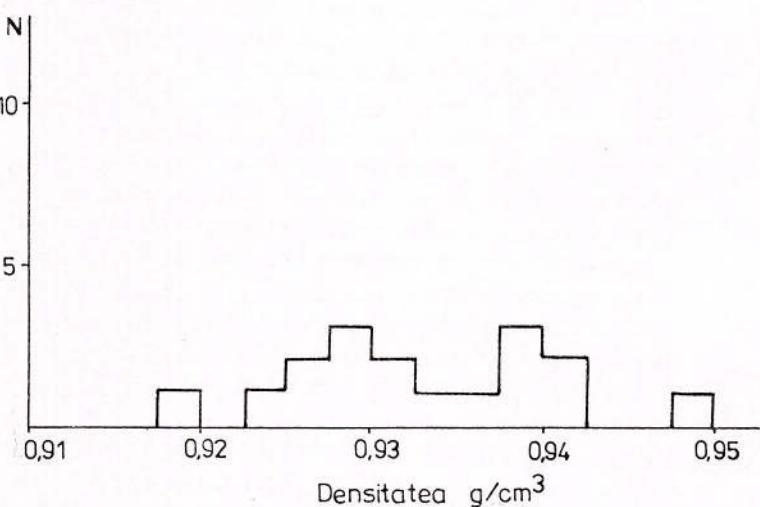


Fig. IV. 2. Histograma densității soluțiilor din incluziunile fluide din cuartul de la Marca (Pomărleanu, Gatter, 1992).

De asemenea, unele relații se remarcă între valorile temperaturilor de omogenizare și cele ale punctelor eutectice. Proiecțiile punctelor eutectice ale soluțiilor din incluziuni ( $T_e$ ) și ale temperaturilor de omogenizare ( $T_h$ ) se distribuie în două campuri bine distințe. În campul I, la o ușoară ridicare a temperaturilor ( $T_h$ ), corespunde o creștere bruscă a valorilor punctelor eutectice ( $T_e$ ), iar în campul II, la o ușoară creștere a lui  $T_h$ , corespunde de asemenea o ușoară creștere a lui  $T_e$  (Figura IV. 3).

Din cele prezentate rezultă că la soluțiile de concentrație joasă, cristalohidrații, care se formează la temperaturi scăzute, sunt transparenti și nu indică nici un semn de opacitate.

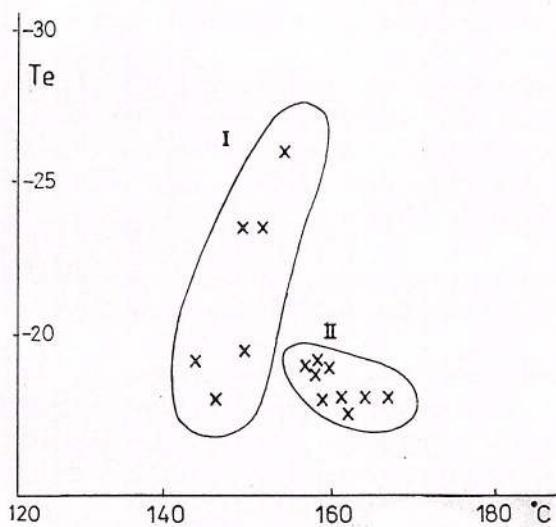


Fig. IV. 3. Corelații între  $T_e$  și  $T_h$  ale incluziunilor fluide ale cuarțului din aflorimentele cu baritină de la Marca (Pomărleanu, Gatter, 1992).

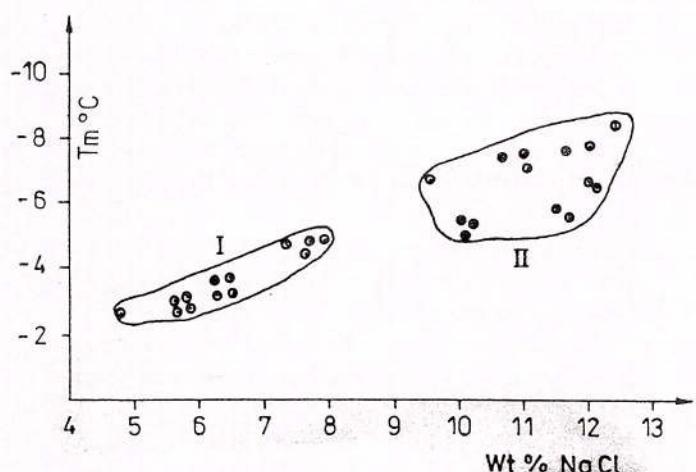


Fig. IV. 4. Corelații între  $T_{mi}$  și wt % NaCl în incluziunile fluide din sfaleritul de la Cavnic, Maramureș.

### Concluzii

Cuarțul filonian asociat cu baritină de la Marca-Malcoci s-a format din soluții hidrotermale atribuite sistemului  $H_2O-NaCl$  de concentrație mică (2,49–2,48 % NaCl) și densitate cuprinsă între 0,919 și 0,949 g/cm<sup>3</sup>. Cuarțul din filoane sterile (Marca), care intersectează filoanele de cuarț cu baritină, și din filoane cu epidot (Niculițel) s-a format din soluții atribuite sistemului NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O, cu un ușor grad de salinitate și densitate mai ridicat (2,72 % NaCl și 0,99 g/cm<sup>3</sup>).

Din corelațiile prezentate rezultă că la formarea cuarțului asociat cu baritină (Marca) și a celui asociat cu epidot (Niculițel) au participat soluțiile hidrotermale de concentrație, densitate și temperatură ușor variabile.

De asemenea în cadrul incluziunilor apoase bifazice se inscriu și datele microtermometrice din zăcăminte polimetalice auro-argintifere de la Bocșa, Săcărâmb, Herja, Baia Sprie și Cavnic (Pintea, 1993).

Cu ajutorul datelor obținute asupra incluziunilor fluide din sfaleritul de la filonul Kelemen (Cavnic) de către Pintea (1993), s-a încercat construirea unor diagrame referitoare la relațiile dintre temperaturile eutectice ( $T_e$ ) și temperatura de omogenizare ( $T_h$ ), relații între temperatura dispariției ultimului cristal de gheată ( $T_m$ ) și salinitate (wt % NaCl), etc. O corelație evidentă între  $T_m$  și salinitate, în sensul creșterii gradate a salinității și scăderea punctului de topire a gheții, se observă în Figura IV. 4. Discontinuitatea creșterii salinității între 7,85 și 9,47 wt % NaCl înlesnește gruparea corelației acestor doi parametri în două arii bine distințe: I și II. În câmpul I, limitele  $T_m$  sunt între -2,8 și -5,6°C, iar wt % NaCl între 4,63 și 8,5. În câmpul II,  $T_m$  se află între -5 și -8,5°C iar wt % NaCl între 9,47 și 12,30 %. Separarea acestor două câmpuri se dătorește fie că sfaleritul aparține la două generații sau, probele au fost colectate pe diferite orizonturi ale filonului Kelemen. În ultimul caz s-ar evidenția valori diferite ale lui  $T_m$  și salinității în funcție de adâncime.

### 3. Spectrometria Raman

Această metodă înlesnește determinarea unor compoziții moleculare care se află în fază lichidă, gazoasă și solidă ("cristale daughters"), în incluziunile fluide individuale.

Pentru analiza incluziunilor fluide, prin spectrometria Raman s-au elaborat, în același timp și independent una de alta, două tipuri de microonde cu laser. O microondă construită în laboratorul de spectrometrie infraroșu și Raman la Universitatea din Lille cu ajutorul unor specialiști de la Nancy (Delhaye, Dhamelincourt 1975, Dhamelincourt et al., 1979) și alta la Biroul Național de standarde din Statele Unite (Rosasco et al., 1975). Ambele sonde folosesc lasere ionice de Ar sau Ar - Kr, spectrometre și detectori similari. Se deosebesc doar prin sistemele optice adaptate.

Microsonda MOLE (Molecular Optic Laser Examiner) cu efect Raman de la Universitatea Lille elaborată de Delhaye și Dhamelincourt (1975) este asociată cu un microscop obișnuit, un filtru optic prevăzut cu rețele holografice concave și un sistem de detecție mono- sau policanal. În acest dispozitiv, fascicolul incident, emis de un laser cu Ar ionizat, este focalizat pe incluziunea de studiat într-un camp circular cu diametrul de ordinul submicronilor. Radiația dispersă Raman este analizată de către filtrul optic din monocromator (Figura IV. 5).

În scopul obținerii unui raport semnal/zgomot eficient, spectrele au fost înregistrate cu viteze mici (2 sau 5 cm<sup>-1</sup> pe minut), iar detecția semnalului s-a realizat cu ajutorul fotomultiplicatorului (5) cuplat cu contoarul de fotoni (6).

Ulterior microsonda MOLE a fost perfecționată și comercializată de către firma Instrument S. A. Inc. Jobin-Yvon din Mituchen, New Jersey. În ultimul timp, a mai fost elaborată microsonda ROMANOR U-1000, comercializată de aceeași firmă. Modelul ROMANOR U-1000 diferă puțin de predecesorul său MOLE, dar aparatul și modul de lucru sunt similare. O schiță sumară a componentelor acestei microonde este reprezentată în Figura IV. 6 (Pasteris et al., 1986).

În varianta lui Rosasco et al., (1975), radiația dispersă este orientată către un sistem dublu cromator apoi la un sistem de detecție fotoelectric. Graficul sistemului optic utilizat este reprezentat în Figura IV. 7. Fascicolul incident emis de un laser cu ioni de Ar este focalizat într-o incluziune din probă (1) de către lentila  $L_1$ . Cu ajutorul lentilelor  $L_2$  și  $L_3$  se formează o imagine mărită a incluziunii pe diafragma de intrare  $S_1$  a monocromatorului. La reetalonare s-a folosit un fascicol separat de laser He-Ne de putere mică (nu figurează în schiță), care coincide cu axa orizontală. Parcursul fascicolului laser ce traversează o incluziune poate fi observată prin telescopul T.



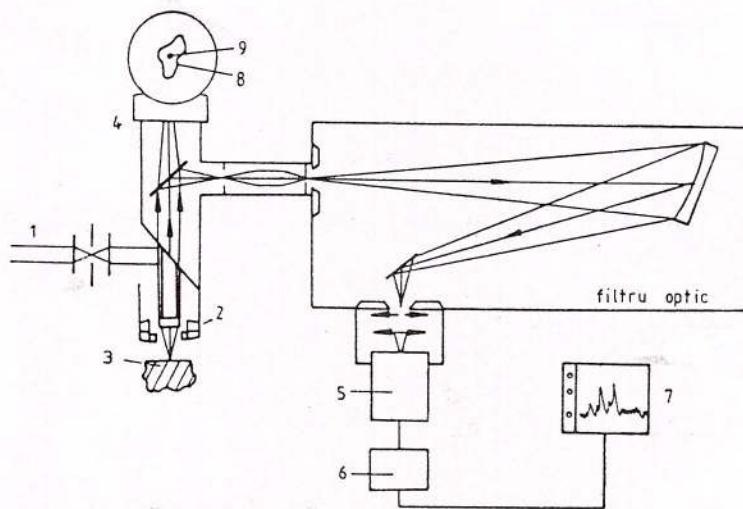


Fig. IV. 5. Schema instalației și modul de funcționare al microspectrometrului Raman: 1 - laser, 2 - microscop, 3 - probă de analizat, 4 - ecran de control vizual, 5-7 - fotomulticător, 6 - contoarul de fotoni, 7 - înregistrator, 8 - imaginea incluziunii, 9 - punctul de focalizare (Dhamelincourt et al., 1979).

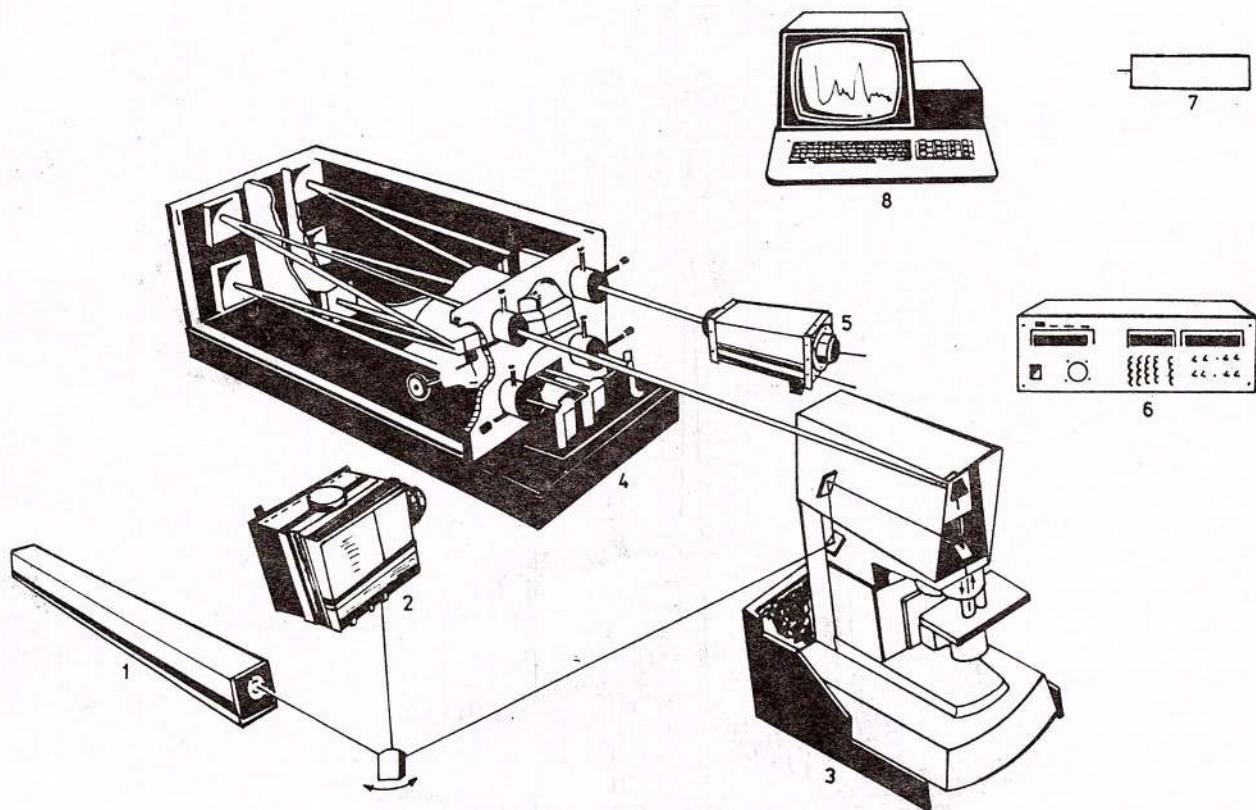


Fig. IV. 6. Schița componentelor microsondei cu laser Raman U-1000: 1 - laser, 2 - camera microprobei, 3 - microscop, 4 - monocromator, 5 - sistemul de contoar cu fotoni, 6 - echipament de control și reglare, 7 - înregistrare, 8 - sistemul de prelucrare a datelor (Pasteris et al., 1986).

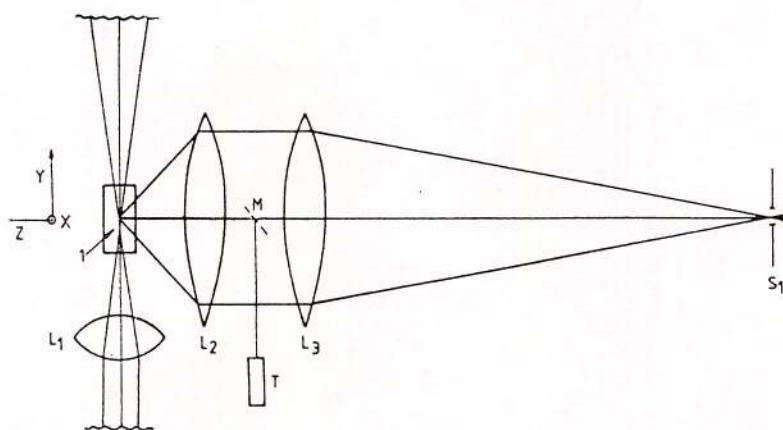


Fig. IV. 7. Schița sistemului optic aplicat la microsonda Raman (Rososco et al., 1975).

Spectrometria Raman, excitată cu laser, poate înregistra spectre analitice calitative ale unor particule submicronice specifice fazelor lichide, gazoase și solide din incluziuni. La unei compoziții molare analizate, se pot remarcă unul sau mai multe picuri ale spectrelor.

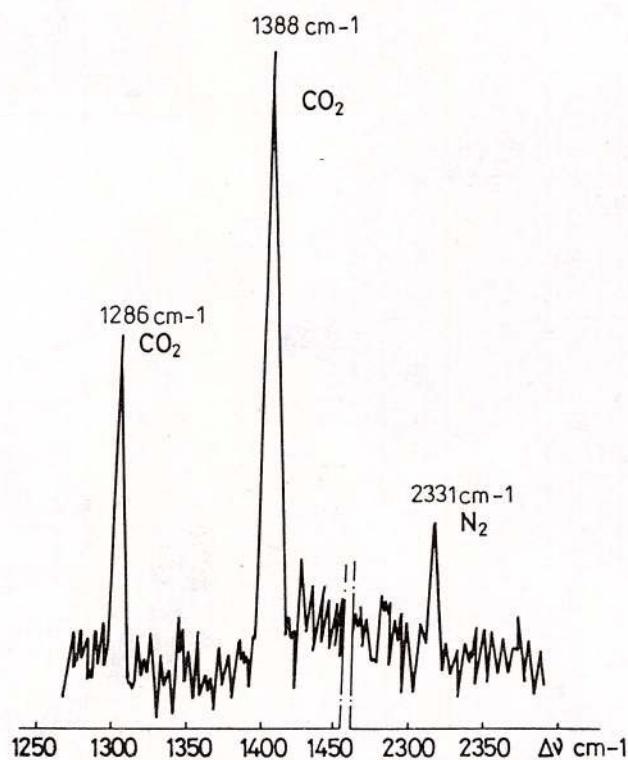


Fig. IV. 8. Spectrul Raman al unei incluziuni gazoase din dolomit, în sistemul  $\text{N}_2 - \text{CO}_2$  (Guilhaumon et al., 1981).

Un spectru Raman mai complex, pentru  $\text{CO}_2$  și  $\text{N}_2$  s-a remarcat la analiza unei incluziuni gazoase, în dolomit aparținând diapirelor din Tunisia septentrională, bogată în  $\text{CO}_2$  și  $\text{N}_2$  (Fig. IV. 8). Incluziunile fluide în sistemul  $\text{N}_2 - \text{CO}_2$  sunt discutate în capitolul V.

Avantajul microsondei Raman, în ambele variante expuse mai sus, spre deosebire de alte metode, constă în faptul că pot fi analizate compoziții din incluziuni ce se găsesc în toate cele trei stări de agregare a materiei. În mediu lichid au fost identificate până în prezent:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  și  $\text{HS}^-$ ; în  $\text{CO}_2$  lichid,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  și izotopii  $\delta^{13}\text{C}$  și  $\delta^{12}\text{C}$ ; în fază gazoasă  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  și  $\text{C}_3\text{H}_8$ ; în fază solidă: anhidrit, calcit, natrolit și hematit.

Cercetările cu microsonda Raman au relevat și noi aspecte de aplicabilitate în determinarea parametrilor termodinamici și a compoziției incluziunilor fluide din minerale. Astfel, Konnerup-Madsen et al., (1985) au obținut rezultate cantitative pentru  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2$  și  $\text{H}_2\text{S}$  din incluziunile individuale din mineralele rocilor vulcanice alcaline și filoane hidrotermale asociate lor, din provincia Gardar, Groenlanda de Sud. Dubessy et al. (1987), combinând aceste date cu rezultatele obținute prin microtermometrie au obținut compoziția chimică globală a fluidelor captate de incluziuni, condițiile de temperatură, presiune și de fugacitate a oxigenului și sulfului la formarea incluziunilor fluide. Identificând gazele simple în sistemul C-O-H-N-S din incluziunile fluide și comparându-le cu fracțiile lor molare arată că acești parametri moleculari controlează în mod riguros analizele obținute prin efectul Raman. De asemenea, pe baza raportului de concentrație a  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ , determinat prin spectrometria Raman, la temperatura camerei, s-a încercat să se calculeze pH-ul soluțiilor din incluziunile fluide individuale fără a fi deschise (Dubessy et al., 1991).

Din cele relatate rezultă că aplicarea spectrometriei Raman, în combinație cu datele obținute prin termometrie, conduce la obținerea unor informații importante asupra evoluției compoziției fluidelor și asupra caracteristicilor fizice ale mediilor geochemice din incluziuni. De asemenea, prin capacitatea sa de a efectua analize punctiforme, se pot determina compoziții gazoși moleculari pentru fiecare tip genetic de incluziuni și nu a amestecului global de gaze ca în metodele de extracție.

#### 4. Microsonda protonică (PIXE)

Microsonda de emisie cu raze X induse de protoni (PIXE) aplicată inițial la studiul incluziunilor fluide s-a dovedit utilă și în determinarea elementelor urmă din minerale (Horn, Traxel, 1985).

Plecând de la această idee Anderson et al., (1989) au recurs la un fascicol extern de protoni care a excitat simultan radiații X și radiații gama pentru determinarea unor elemente din incluziuni fluide fără a fi deschise prin procedee mecanice sau termice. Combinarea acestor metode este cunoscută sub denumirea de microsondă protonică. Limita adâncimii incluziunii față de suprafața secțiunii de mineral trebuie să fie în general mai mică de 20 microni.

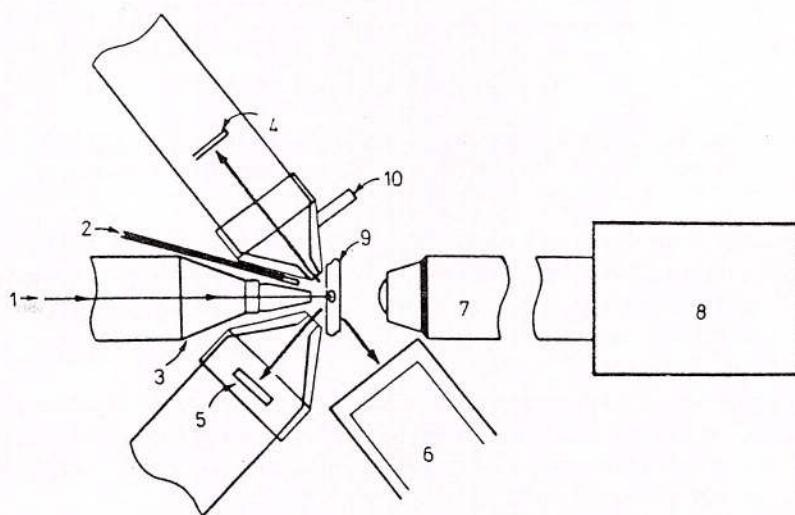


Fig. IV. 9. Diagrama schematică a fascicolei protonice (1) și poziția relativă a detectorului cu Ge (Li) de radiație gama (6) și a detectorilor (4) și (5) de raze X cu Si (Li) și a microscopului (7) (Anderson et al., 1989).

Diagrama de principiu a aplicării simultane a tehnicii de emisie cu radiații X și gama, excitate cu protoni, este reprezentată în Figura IV. 9.

Zona plăcuței de mineral cu incluziunea de analizat este montată într-un suport cu o deschidere de 5 mm în diametru. Suportul împreună cu secțiunea de mineral, purtătoare de incluziuni fluide (9) se instalează pe

un dispozitiv mobil x - y cu ajutorul căruia secțiunea se dispune normal pe direcția fascicolului de protoni (1) generat de un accelerator tip 4,0 MV Van der Graaf. Partea frontală a secțiunii de mineral care se află în fața fascicolului de protoni a fost luminată de către un iluminator cu fibră optică (2). Fascicolul de protoni, înainte de a excita obiectul de studiat, trece printr-un colimator de grafit (3). Incluziunea fluidă este observată, din partea opusă a secțiunii, în lumină transmisă, la un microscop obișnuit (7) este coliniară cu fascicolul protonic (1) și camera de luat vederi (8).

In emisia cu radiații gama, protonii cu mișcare rapidă excită nucleul atomic, iar spectrele radiațiilor gama sunt evidențiate cu un detector (6) de Ge (Li). În cazul radiației X, protonii au aceeași influență asupra nucleelor atomice, iar radiațiile X sunt detectate cu ajutorul a doi detectori de Si (Li); detectorul (4) cu suprafață mică ( $15 \text{ mm}^2$ ) pentru observarea radiațiilor X de energie joasă ale elementelor cu  $Z < 20$  și detectorul (5) de suprafață mare ( $80 \text{ mm}^2$ ) capabil să evidențieze elementele cu  $Z > 20$ .

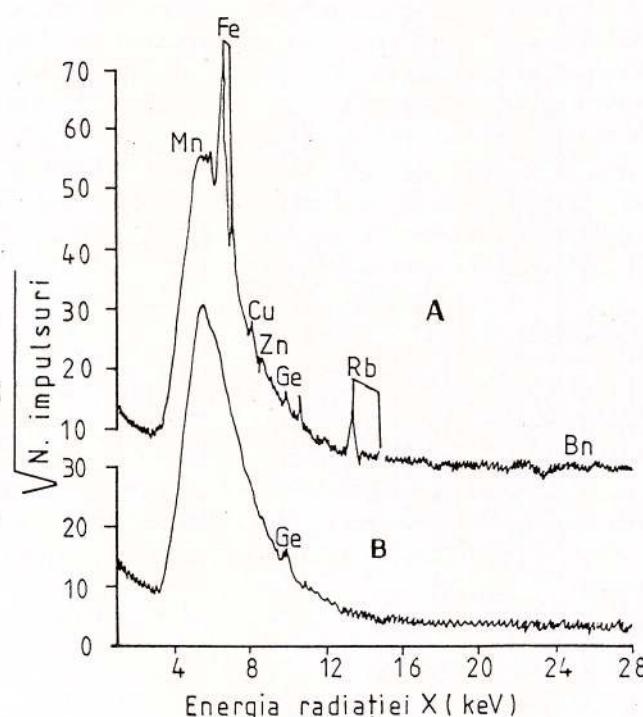


Fig. IV. 10. Spectre de raze X din incluziunea fluidă A purtătoare de mineral (A) și din cuarțul gazdă lipsit de incluziuni B de la Panascheira, Portugalia (Anderson et al., 1989).

Cu ajutorul microondei protonice în radiații X și gama, Anderson et al., (1989) au relatat o serie de date calitative și semicalitative asupra incluziunilor fluide în cuarț din filoane de wolframit de la Panasqueira (Portugalia). Spectrele în raze X ale incluziunilor fluide din cuarțul de la Panasqueira (Portugalia) arată picuri pentru Fe, Mn, Cu, Zn, Ge, Rb (Fig. IV. 10. A), iar într-o porțiune lipsită de incluziuni doar un pic slab pentru Ge (Fig. IV. 10. B).

Datele preliminare arată mari perspective în utilizarea procedeelor de emisie cu raze gama și raze X induse cu protoni pentru analiza incluziunilor individuale. Prin combinarea acestor metode s-a putut identifica un interval larg de constituenți ai incluziunilor fluide din mineralizația porphyry copper de la Roșia Poieni (Damman et al., 1996) prezentate în capitolul XII.

Pentru optimizarea sensibilității, la detectarea elementelor trebuie să se selecteze incluziuni care să satisfacă trei condiții: 1 - volum destul de mare; 2 - să conțină o concentrație suficient de ridicată în elementele respective și 3 - incluziunea să fie aproape de suprafata probei lustruite.

Adaptarea procedeului scanning (de baleaj) la microsonda protonică a înlesnit renunțarea la aceste condiții prin reprezentarea conținuturilor pe un plan de baleaj (Anderson et al., 1991).

Aplicarea microondei protonice în combinație cu procedeul scanning la incluziunile fluide nedeschise din cuarț de tip porphyry copper a reluat picuri moderate și ridicate pentru următoarele elemente: S, Cl, K, Fe, Ni, Zn și Sn și picuri minore pentru Na, Mg, Al și Ti.

Planele scanning pot fi utile și pentru recunoașterea diferențelor compoziționale între planele cu incluzuni fluide de origini diferite.

### 5. Microsonda electronică

Domeniul de aplicare al microsondei electronice a fost mai întâi studiul incluziunilor solide din minerale și apoi acel al incluziunilor sticloase și al mineralelor "daughter" din incluziunile fluide.

Recent, datele obținute cu microsonda electronică au servit și la determinarea temperaturii de formare a cloritului ( $125\text{--}275^{\circ}\text{C}$ ), interval analog cu acel al temperaturii de omogenizare a incluziunilor fluide secundare din fenocristalele de cuarț ale irodacitelor (Kavalieris et al., 1990).

În prezent, microsonda electronică s-a dovedit indispensabilă pentru orice studiu referitor la incluziunile fluide, devenind o metodă clasica de analiză. Cu toate acestea, metoda prezintă unele dificultăți la analiza elementelor foarte ușoare precum și imposibilitatea de a determina compoziția izotopică. Aceste neajunsuri au fost înălțurate de către sonda ionica care va fi prezentată la grupa metodelor care analizează concomitent incluziunile deschise și nedeschise.

## B. Metode distructive

În funcție de modul determinării compoziției incluziunilor, metodele distructive pot fi împărțite în două grupe: individuale și globale.

### 1. Deschiderea individuală a incluziunilor

Deschiderea individuală a incluziunilor se referă la incluzuni de dimensiuni relativ mari (peste 100 microni), cum sunt cele din unele cristale de cuarț hidrotermal de la Șuior (Maramureș) și se efectuează pe cale mecanică, termică și prin impact cu un fascicol laser sau ionic.

1.1. Deschiderea mecanică, la rândul ei, se realizează prin perforare, sfăramare sau presare.

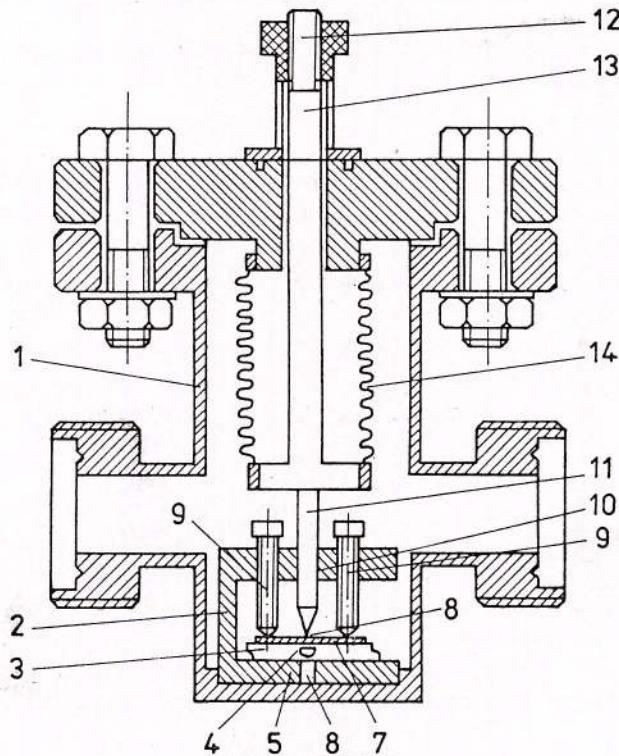


Fig. IV. 11. Dispozitiv pentru deschiderea în vacuum prin perforare a incluziunilor fluide individuale (Kaliujnai, 1982).

1.1.1. Deschiderea prin perforare a fost în atenția mai multor cercetători printre care și Kalijunjai (1982).

Acest autor construiește un dispozitiv de deschidere a incluziunilor foarte simplu și ușor de manevrat (Fig. IV. 11), care constă dintr-o carcăsă cilindrică (1) în care se află suportul pentru probă (2).

Plăcuță de mineral (3), șlefuită de astă manieră încât distanța de la suprafață să și pâna la incluziune (4) să nu depășească 0,045 mm, se fixează cu ajutorul microscopului într-o poziție în care incluziunea să fie în centrul deschiderii microscopului. Pe preparat se așeză o lame metalică (7) prin intermediul a două șuruburi (9). Lamela este prevăzută cu o deschidere (8). Cadrul metalic (5), care servește drept suport pentru probă, posedă la partea superioară o deschidere (10) prin care trece percutorul (11) prevăzut cu un varf ascuțit de vidă.

În prezența vacuumului necesar, incluziunea se deschide prin lovirea părții superioare (12) a tije mobile (13) care este consolidată prin intermediul unei ansamblări silfonice (14). Cu ajutorul percutorului (11) incluziunea este deschisă iar gazele emenate sunt transmise la spectrometrul de masă.

1.1.2. Deschiderea incluziunilor pe cale mecanică, care necesită sfăramarea fragmentelor de mineral, se poate face prin presare în tuburi metalice și între două lamele de sticlă sau plăci metalice.

## 2. Deschiderea și analiza chimică globală a incluziunilor.

Deschiderea unui grup mare de incluziuni pentru analiza globală, ca și în cazul incluziunilor individuale, se realizează prin mijloace mecanice și prin decrepitare.

Pregătirea probelor pe cale mecanică implică zdrobirea și făramițarea lor până la o granulație fină (aproape de pulbere).

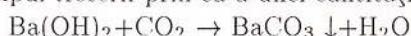
Cercetarea compoziției chimice globale se face în scopul determinării constituenților volatili ai incluziunilor ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$ ,  $H_2S$ , etc) prin sfăramarea probelor de mineral sau rocă în mori cu bile, mojare, tuburi metalice, sau prin încălzirea probelor până la  $500-700\ ^\circ C$ . Amestecul de gaze degajat este trecut în instalații analitice. Compuși solubili, nevolatili, se extrag cu ajutorul apei distilate (prin metoda extractului apos).

### 2.1. Analiza substanțelor volatile

Principalele metode de analiză a compoziției volatili din incluziunile fluide sunt: conductometria, spectrometria de masă și cromatografia în gaze.

#### 2.1.1. Conductometria

Principiul metodei constă în măsurarea variației conductibilității electrice a unei soluții de  $Ba(OH)_2$  în timpul trecerii prin ea a unei cantități oarecare de bioxid de carbon conform reacției:



$BaCO_3$  rezultat din reacție înlesnește schimbarea conductibilității electrice a soluției care se măsoară după modelul punții Wheaton.

În procedul Hitarov și Vovk (1963) măsurarea electroconductibilității s-a efectuat prin înregistrarea tensiunilor care apar în instalație în timpul dezechilibrării punții ca urmare a variației rezistenței soluției de  $Ba(OH)_2$ . Această variație este în funcție de temperatură și de cantitatea de  $CO_2$  degajată.

#### 2.1.2. Spectrometria de masă

În ultimele decenii, pentru analiza gazelor din incluziunile fluide, s-a apelat la spectrometrul de masă care se bazează pe principiul câmpului magnetic. Această metodă favorizează analiza cantităților mici de amestecuri complexe de gaze și compuși organici care sunt greu de analizat prin metodele clasice.

Procesul de extracție prin decrepitare al complexului de gaze, din incluziuni pentru analiza sa prin spectrometre de masă, diferă de la autor la autor. Extracția prin decrepitare este condiționată de natura mineralului și de temperatură. Ultima, cu excepția cuarțului din rocile eruptive, nu trebuie să depășească anumite limite peste care au loc disocierea și transformările chimice ale mineralelor.

#### 2.1.3. Cromatografia în fază gazoasă

Cercetările microscopice obișnuite precum și cele mineralotermometrice, criometrice și decrepitometrice au relevat, în calitate de principali compoziții din incluziunile fluide, bioxidul de carbon, apa și subordonat,



hidrocarburile.

Încercări de determinare a acestor compoziții, prin cromatografie în fază gazoasă, au fost efectuate de mai mulți cercetători (Kvenvolden, Roedder, 1971, Cuney et al., 1976, Behar, Pineau 1979, Pomârleanu, Pomârleanu, 1981, etc.)

Instalația folosită pentru determinarea conținutului de  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$  din unele minerale pegmatitice (cuart, beril, spodumen, turmalină, apatit), disten din paragnaisele din vecinătatea pegmatitelor micacee și a unor minerale hidrotermale (cuart, sfalerit, este constituită din trei părți: dispozitivul de decrepitare pentru distrugerea și eliberarea materialului din incluziuni, cromatograful propriu-zis și un inscriptor.

Dispozitivul de distrugere al incluziunilor prin decrepitare construit de noi constă dintr-un recipient cilindric de cuart, prevăzut la partea inferioară cu o rezistență de kantal și la cea superioară cu trei deschideri: una pentru introducerea și evacuarea probei de analizat care în timpul experienței se etanșează cu un robinet; două deschideri laterale, diametral opuse, pentru introducerea de He sau Ar și ieșirea eluentului ce antrenează gazele rezultate prin decrepitare în cromatograf.

Recipientul pentru decrepitare conține și un termocuplu situat la partea sa inferioară în contact cu granulele de mineral pentru a controla temperatura în timpul decrepitării incluziunilor.

Cromatograful constă dintr-o coloană cu umplutură în care se realizează separarea compoziției pe baza afinității lor diferite (în funcție de structura lor) față de fază staționară (material poros reticulat) și de cea mobilă (eluentul respectiv He, Ar,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ , etc.).

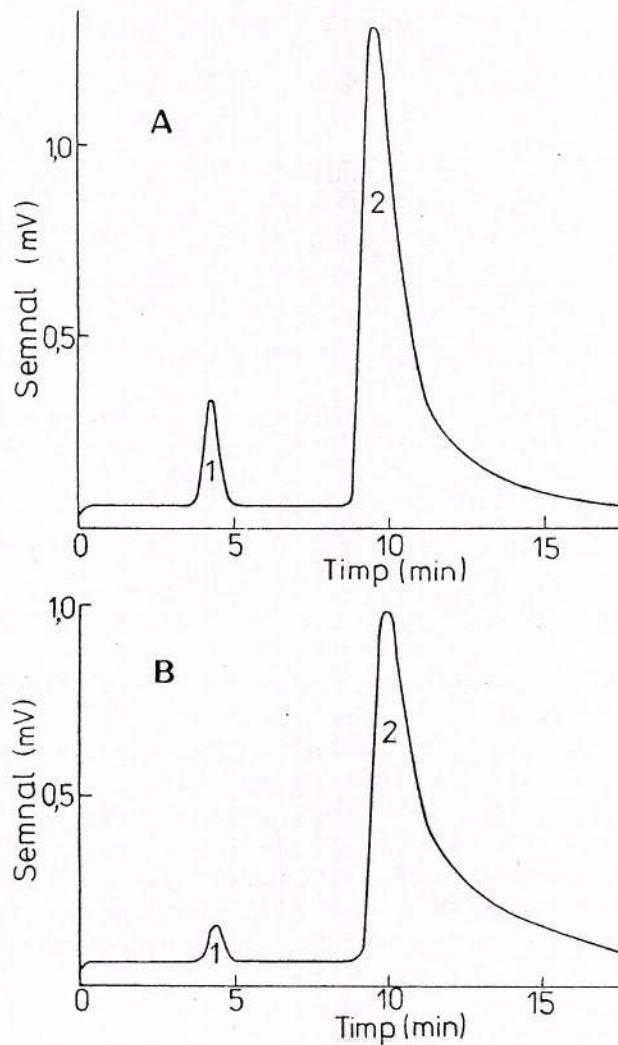


Fig. IV. 12. Cromatogramele  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$  pentru incluziunile fluide din turmalină: A - dintr-un pegmatit de la Răzoare și B - dintr-un pegmatit de la Voislova (Pomârleanu, Pomârleanu, 1981).



Evidențierea componenților s-a realizat cu un catarometru detector, constituit dintr-o punte de rezistențe de platiniă.

Analiza cromatografică este foarte sensibilă la variații termice, fapt pentru care aparatul prezintă facilități de termostatare a coloanei injectorului (pentru introducerea amestecului gazos cu eluent la intrare în coloană) și a detectorului. Inscriptorul, tensiune - timp, primește semnalul de la detector inscriind cromatogramele pentru fiecare component.

Conținutul de  $\text{CO}_2$ , exprimat în moli, a fost raportat la cantitatea de apă, care este principalul constituent al soluțiilor din incluziuni.

Pentru ilustrare în Figura IV. 12 se dau două perechi de cromatograme ale  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$  pentru incluziunile fluide din turmalină dintr-un pegmatit de la Voislova din Munții Preluca-Lăpuș (A) și dintr-un pegmatit din Munțele Tarcu (B). Aria delimitată de curba  $\text{CO}_2$  de Preluca-Lăpuș este mai mică decât aria pentru același component dintr-o probă de turmalină de la Tarcu, fapt care arată o concentrație mai ridicată în primul caz decât în al doilea. Această constatare este în deplină concordanță și cu observațiile microscopice care au indicat prezența unor incluziuni fluide tri- și monofazice de  $\text{CO}_2$ , destul de reprezentative, în turmalina de la Preluca-Lăpuș, și un număr mult mai redus de incluziuni similare în turmalina de la Voislova Tarcu (Pomârleanu, 1981).

**Tabelul IV. II. Concentrația  $\text{CO}_2$  în raport cu  $\text{H}_2\text{O}$  și temperatura de omogenizare a incluziunilor fluide din unele minerale pegmatitice obținute prin cromatografie în gaze (Pomârleanu, Pomârleanu, 1981).**

Mineralul	Localizare	Proba	Temperatura de omogenizare °C	Raport molar $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$
Cuarț	Valea Vința (M <sup>tii</sup> Apuseni)	1611	216-238	0,578
		1631	201-351	0,196
		1646(1)	142-310	0,319
		1646(2)	162-286	0,073
Apatit	Răzoare (M <sup>tii</sup> Lăpuș)	2007	322-290	0,055
Turmalină	Răzoare (M <sup>tii</sup> Lăpuș)	1313	322-285	0,194
	Voislova	2003	276-360	0,091
Spodumen	M <sup>tii</sup> Sebeș	2002	270-330	0,212
Beril	M <sup>tele</sup> Tarcu	2001	340-418	0,078
	M <sup>tii</sup> Semenic	2006	230-450	0,737
	M <sup>tii</sup> Sebeș	2005	322-430	0,212
Disten	M <sup>tii</sup> Sebeș	D	255-305	0,117

Datele asupra temperaturii de omogenizare și a raportului molar  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  din unele minerale pegmatitice sunt inscrise în Tabelul IV. II.

Rezultatele analitice obișnuite, asupra raportului molar  $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O}$  al soluțiilor din incluziunile fluide, prin deschiderea incluziunilor cu ajutorul decrepitării și utilizarea cromatografiei în fază gazoasă, spre deosebire de alte metode analitice, se caracterizează printr-o dublă semnificație. Printr-o incălzire treptată și înregistrarea picurilor de decrepitare (decrepitare diferențială) se pot selecta tipurile genetice de incluziuni dintr-un mineral și corespunzător conținuturile raportului molar  $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O}$  pentru fiecare tip (primare și secundare). În consecință, se pot evalua unele aspecte legate de chimismul soluțiilor din timpul formării mineralelor (incluziuni primare) și ale proceselor ulterioare (incluziuni secundare).

### 3. Analiza extractului apos

Substanțele solubile, după eliberarea gazelor, indiferent de metoda de deschidere a incluziunilor (mecanică sau termică), sunt tratate cu apă bidistilată în scopul obținerii extractului apos din care se analizează restul de componenți. De când Zirkel (1870) a remarcat, la decrepitarea unui fragment de mineral în flacără,



degajarea unor vapori de sodiu, au apărut numeroase date în literatură privind modul de extragere al soluțiilor din incluziuni.

Dintre neajunsurile analizei extractului apos menționăm: 1 - apa din incluziuni poate dizolva mineralul gazdă sau impuritățile străine care se găsesc în probele sfărâmate; 2 - în urma îndepărțării gazelor din incluziuni și a contactului cu mediul ambiant se deranjează echilibrul acido-alcalin și de oxido-reducere; 3 - compoziția extractului reprezintă media conținutului global al tuturor incluziunilor de diferite tipuri genetice; 4 - nu se ia în considerare fenomenele de absorbție a materialului sfărâmat și altele.

Pentru înlăturarea acestor inconveniente s-a recurs la următoarele îmbunătățiri: extragerea de două sau trei ori a materialului din aceeași probă; extragerea diferențiată a incluziunilor care au decrepat la temperaturi mai joase, sau mai ridicate; înlăturarea impurităților și extracția cu ajutorul electrodializei.

Din probă fin majorată extragerea se efectuează fie prin evaporarea la sec a soluției rezultate și analiza reziduurilor solide, fie prin filtrare selectivă.

Metodele de analiză ale extractelor apoase din incluziuni după principiile și aparatura utilizată se împart în metode microchimice și metode instrumentale.

### 3.1. Metodele microchimice

Metodele de analiză ale extractelor apoase din incluziunile fluide sunt cele obișnuite și descrise pe larg în orice tratat de chimie analitică.

Pentru analiza extractului apos, rezultat la filtrare, s-au aplicat următoarele metode microchimice: turbidimetrică, colorimetrică, titrometrică flamfotometrică.

### 3.2. Metode instrumentale

În ultimele două decenii aplicabilitatea mare pentru analiza extractelor o au metodele instrumentale: polarografie, spectrometria de absorbție atomică, microsonda laser, spectrometria de emisie atomică inductivă cuplată cu plasmă, spectroscopia de emisie cu laser și plasmă, etc.

#### 3.2.1. Polarografia

Polarografia s-a dovedit a fi eficace pentru determinarea conținuturilor de Pb, Zn și Ag din extractele apoase ale incluziunilor fluide.

Principiul metodei constă în concentrarea preliminară a elementelor metalifere pe electrodul staționar de mercur sub formă de picături imobile. Dizolvarea amalgamului obținut se realizează printr-un potențial permanent variabil în sensul valorilor pozitive. Curbele de polarizare se realizează cu ajutorul polarografului.

Pb, Zn și Ag au fost determinați din incluziunile fluide ale cuarțului din unele zăcăminte hidrotermale prin polarografia de amalgamare acumulată de către Suscevskaia et al., 1970.

#### 3.2.2. Spectrometria de absorbție atomică

Acest procedeu, bazat pe principiul absorbției - emisiei, ajută la determinarea unui număr mare de cationi din extractele apoase ale incluziunilor fluide. Metoda se caracterizează prin sensibilitate și rapiditate ridicată. Principiul metodei constă în măsurarea absorbției unei radiații electromagnetice, de o anumită lungime de undă, în momentul trecerii ei printr-un mediu omogen, distribuit în atomi liberi ai extractului apos, transformat în stare de vapori. Starea de vapori se obține la trecerea extractului prin flacără.

Cu ajutorul spectrometriei de absorbție atomică s-au analizat principalele elemente din incluziuni (Na, K, Ca, Mg) precum și elementele disperse și rare (Li, Al, Ca, etc.).

#### 3.2.3. Microsonda laser

Principiul metodei constă în focalizarea unui fascicol de laser pe o incluziune sau grupe de incluziuni cu ajutorul unui obiectiv microscopic obișnuit. Energia absorbită pe suprafață focalizată provoacă decrepitarea incluziunilor și transformarea lichidelor și solidelor din incluziuni în vapori sau gaze. Excitarea probei vaporizate se realizează prin descărcare electrică între doi electrozi de semne contrare care se află deasupra probei. Spectrele de vapori excitați se separă cu ajutorul spectrografului și sunt înregistrate fotografic sau fotoelectric. Studiul spectrelor pentru identificarea constituenților și a compoziției lor se realizează prin metode obișnuite.

Concentrațiile separate ale cationilor au fost calculate prin combinarea valorilor raporturilor elementelor cu concentrația aproximativă a NaCl obținută prin determinarea punctului de dispersie la congelarea incluziunilor fluide.



O variantă a acestei metode este microsonda de ablație cu laser (LAMP). Prin atașarea acestei microonde la spectrometrul inductiv cu plasmă, Chenery și Rankin (1989) au obținut o serie de date analitice asupra incluziunilor fluide bifazice și polifazice din cuarț, topaz și fluorină dintr-un zăcământ de wolfram din New South Wales, unde au fost detectate mai mult de 15 elemente printre care Na, K, Fe, Cu, Li, B, V și ocazional Zn și As. Rezultatele au fost coroborate cu cele obținute prin microscopia electronică scanning (SEM) și cu procedeele optice de identificare a mineralelor daughters.

Procedeul, cu unele îmbunătățiri tehnice și în special referitoare la standardele de etalonare pe incluziuni fluide sintetice, constituie o metodă semnificativă pentru analiza punctiformă a unor din incluziunile situate la câțiva zeci de microni sub suprafața secțiunii mineralului.

### 3.2.4. Spectrometria de emisie atomică inductivă cuplată cu plasmă (ICP)

Principiul metodei constă în evacuarea materialului din incluziunile fluide prin decrepitare, la temperaturi ridicate și transmiterea lui la plasmă cu ajutorul unui curent de Ar.

Metoda (ICP) în relație cu deschiderea incluziunilor fluide prin decrepitare, este o tehnică modernă de sensibilitate ridicată și din 0,5 g probă de mineral pot fi determinate simultan peste 40 de elemente din incluziuni.

Thomson et al. (1980), pentru obținerea materialului din incluziuni, s-au folosit de ambele metode: de deschidere mecanică (de măcinare-extragere cu ajutorul unui mojar de agat) și prin decrepitare, ajungând la concluzia că eliberarea materialului prin decrepitare este mai eficace. De asemenea, autori au considerat decrepitarea ca o metodă cu eficiență ridicată de nebulizare a fluidelor din incluziuni și transmiterea acestor materiale direct la ICP.

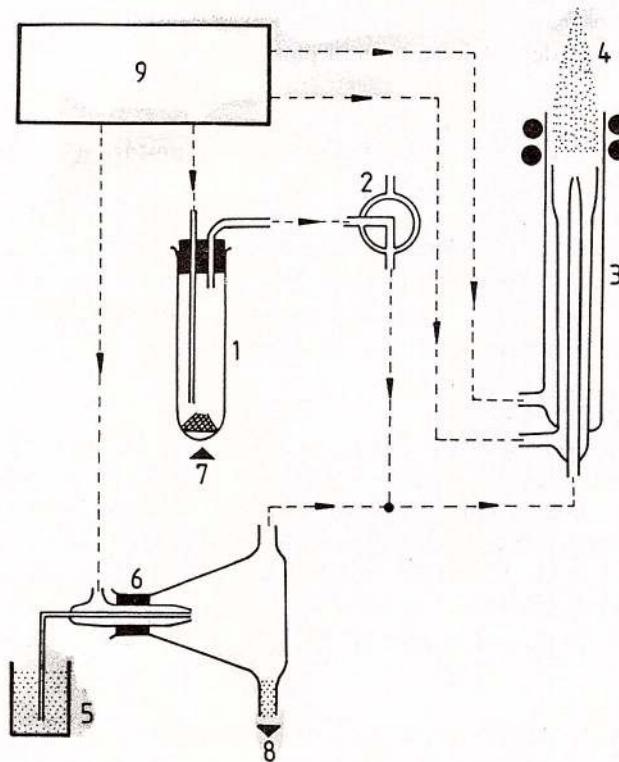


Fig. IV. 13. Schița de principiu a sistemului de decrepitare adaptat la spectrometru de emisie atomică inductivă cuplată cu plasmă (ICP), după Thomson et al. (1980).

Drept spectrometru s-a utilizat un cuantometru (instrument de măsurat fluxul magnetic) prevăzut cu linii pentru 40 de elemente. Schița de principiu a instalației (fără spectrometru) este dată în Figura IV. 13. Generatorul de plasmă, prevăzut cu o torță (arzător) îngustă (3), a funcționat cu o putere de 2,7 RW.

Lumina de la conul flăcării de plasmă (4) a fost focalizată spre fanta de intrare a spectrometrului. Limitele de detecție ale sistemului, pentru cele mai multe elemente, variază de la 0,3 la 10 ng. Nebulizatorul (6) și containerul cu probă de analizat (1), încălzit cu ajutorul arzătorului (7), au fost conectate la plasmă printr-o piesă Y în aşa fel încât două fluxuri de gaz pot fi combinate și atomizate simultan.

Recipientul pentru probă, constituit dintr-un tub de cuarț prevăzut la capăt cu un dop de cauciuc, a fost spălat cu Ar înainte de fiecare experiență. Cu ajutorul unui robinet cu trei căi (2), viteza de curgere a Ar prin container s-a menținut, în tot cursul experienței, în mod constant, pentru a nu afecta sensibilitatea plasmei. În schița din Figura IV. 13 mai sunt reprezentate recipientul de soluție etalon sau soluție martor (5), vasul de scurgere al deșeurilor lichide (8) precum și sursa de Ar (9).

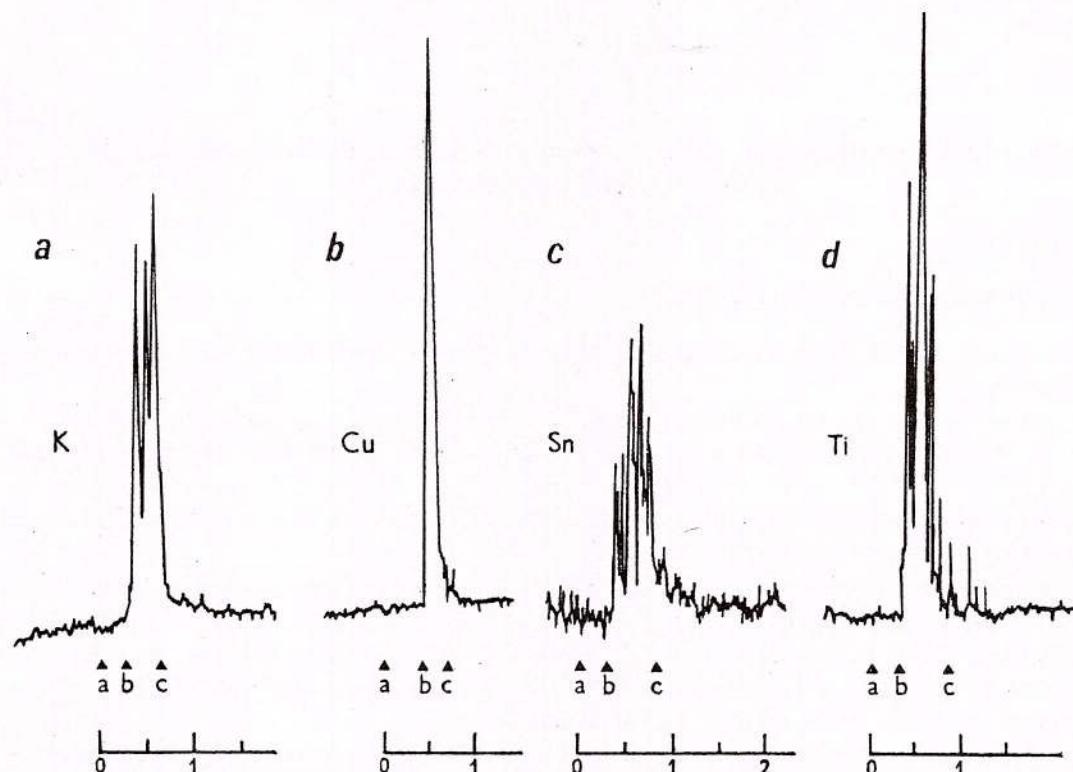


Fig. IV. 14. Semnalele elementelor: K, Cu, Sn și Ti emise de plasmă, concomitent cu apariția decrepitării incluziunilor. Timpul este redat în minute, iar reperele de distribuție ale fiecărui element sunt: a - încălzirea inițială; b - începutul decrepitării și c - închiderea ei (Thomson et al., 1980).

În timpul încălzirii probei, semnalele foarte puternice emise de plasmă sunt asociate în mod vizibil cu decrepitarea. După cum rezultă din Figura IV. 14, linia de bază a semnalelor este uniformă până la apariția decrepitării. De indată ce incluziunile au început să decrepite se remarcă și o creștere a intensității semnalului elementului respectiv (prin maxima curbei) și care revine la linia de bază imediat ce decrepitarea a încheiat (Fig. IV. 14 a-d). Deci maximele de pe curbe corespund cu maximul decrepitării.

Pentru verificarea exactării și fineței de eliberare a extractului din incluziuni prin decrepitare, Thomson et al., (1980) au recurs și la metoda mecanică de măcinare și extracție prin dizolvarea cu  $H_2O$  într-un mojar de agat. Extractul a fost analizat cu ajutorul unei tehnici de nebulizare pneumatică.

Datele obținute la decrepitare au fost comparate cu rezultatele oferite la sfârșitul și extracție prin dizolvare. Concentrațiile elementelor, prin ambele metode, au fost raportate la  $Na^+$ , deoarece acest cation este cel mai abundant în incluziuni. Prin decrepitare s-a obținut concentrația mai multor elemente. Cantitățile absolute ale acestora, care trec prin plasmă de la decrepitare, au fost mai ridicate cu un factor de 5 până la 10 decât prin metoda mecanică de extracție prin dizolvare. Aceste constatări sugerează că eficiența nebulizării (proporția picăturilor de fluid formate, mai mici de 10  $\mu m$ , care pot fi transferate în plasmă, prin decrepitare este mai ridicată în comparație cu eficiența joasă ( $\sim 2\%$ ) a nebulizării pneumatice. De asemenea, prin decrepitare s-au obținut valori mai ridicate ale raportului X/Na pentru fiecare element.

Combinarea tehnicii ICP cu decrepitarea acustică are un considerabil potențial și în prospecțiunea geochimică. Determinarea rapidă a conținuturilor în metale grele din incluziunile fluide, în special din cuarț, poate servi ca indice de localizare regională și locală a unor zăcăminte de minerale utile.

### 3.2.5. Spectroscopia de emisie cu laser și plasmă

Bairon et al., (1991) au aplicat o nouă metodologie de determinare a chimismului incluziunilor fluide, bazată pe spectroscopie de emisie a unui laser cuplat cu plasmă.

Rezultatele obținute de Bairon et al., (1991) asupra principalilor cationi ( $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$  și  $\text{K}^+$ ) din soluțiile electrolitice și din incluziunile fluide din cuarțul sintetic se caracterizează printr-o finețe și exactitate deosebită, fapt ce permite aplicarea metodei și la determinarea ionilor monoatomici din incluziunile fluide ale mineralelor.

## C. Metode instrumentale de analiză a conținutului din incluziunile fluide non-destructive și destructive.

### 1. Microscopia electronică scanning (SEM)

Această metodă, în funcție de principiul și de obiectele studiate, poate fi aplicată prin transmisie și prin baleaj (scanning).

Cea de transmisie este limitată la determinarea aspectelor morfologice ale incluziunilor fluide de dimensiuni mici, la studiul dislocațiilor și ale altor defecte, prin replică la suprafața cristalelor (Akizuki 1967, etc.).

Microscopia electronică scanning (SEM), în funcție de anexele aplicate se subdivide în SEM propriu-zisă și în microscopia electronică scanning prin criogenie.

SEM, combinată cu un detector de raze X, ajută la identificarea daughter minerals din incluziunile fluide.

SEM, la rândul ei, poate funcționa în două moduri. Pe calea scanning, raza electronică (cca 100 Å în diametru) baleiază deasupra suprafeței probei de studiat, înlesnind formarea unei imagini mari de la 100 x până la 100000 x a incluziunii pe un ecran de televizor. Prin capacitatea de focalizare, la mare adâncime, se obțin imagini excelente ale cristalelor daughter din incluziuni.

Cea de-a doua cale, cunoscută în calitate de "spot mode" se folosește atunci când la sistemul SEM se atașează un detector în stare solidă de raze X. Prin acest procedeu, fascicolul electronic cu diametrul tot de 100 Å, este focalizat pe un singur punct al microcristalului din incluziune. Fascicolul produce raze X caracteristice pentru elementele specifice cristalului respectiv. Spectrul energetic al mineralului cercetat este expus, în mod grafic, pe un ecran al unui analizator multicanal.

SEM a fost aplicată cu succes de către Metzger et al., (1977) la incluziunile complexe din fluorină de la mina Emmett (Colorado), la incluziunile din cuarțul aurifer de la mina Oriental (California) și la identificarea mineralelor daughters din carbonatitele de la Magnet Cove (Arkansas).

Aplicând microscopia electronică scanning (SEM), combinată cu energia dispersă (EDA), asupra incluziunilor fluide din cuarțul aurifer din Leaota, Predețeanu, Popescu (2000), sugerează prezența  $\text{CaCl}_2$  în fază gazoasă.

Neajunsurile acestor procedee constau în modul de deschidere al incluziunilor. Prin sfărâmare mecanică lichidele din incluziuni tind să se disperseze pe suprafața fracturii mineralului, lăsând în urmă un evaporit care cu greu poate fi atribuit la o incluziune specifică. Deschiderea prin decrepitare, deși ar fi mai adekvată, totuși poate cauza, prin încălzire, pierderi ale compoziției mai volatili din incluziuni.

Pentru înlăturarea acestor inconveniente, Kelly și Burgio (1983) s-au folosit de altă tehnică, utilizată frecvent în medicină, pentru studiile morfologice și analizele chimice ale țesuturilor biologice. Această tehnică se bazează pe SEM combinată cu microanaliza cu raze X a incluziunilor lichide care sunt congelate brusc în cristal gazdă și păstrate în toate stadiile de lucru la o temperatură apropiată de cea a azotului lichid.

Avantajul principal al metodei constă în obținerea datelor analitice calitative ale compozиi din incluziuni independent de starea în care se găsesc aceștia (cristal daughter, lichid sau gaz). De asemenea și incluziunile bioxid carbonice (care își pierd conținutul lor prin explozie la încălzire) prin congelare bruscă,



conținutul lor se transformă în hidrat de  $\text{CO}_2$  care poate fi analizat prin criogenie. Un alt avantaj al metodei constă în aplicarea ei la minerale transparente și opace.

### 2. Analiza prin activare cu neutroni (NAA)

Cu ajutorul analizei prin activare cu neutroni (NAA), evidențierea constituenților se poate face prin distrugerea și non-distrugerea incluziunilor fluide.

Lucrarea de pionierat în acest domeniu aparține lui Czamanske et al., (1963) care au determinat Cu, Mn și Zn din extractul rezultat la deschiderea incluziunilor din cuarț și fluorină. Cu și Mg au fost detectați cu ajutorul unui conțoar gama iar Zn cu un conțoar beta. Conținuturile destul de ridicate, pentru Cu (0,9 %) și Mg (1,1 %) sunt cauzate de unele efecte de contaminare deoarece acești autori au efectuat mai întâi extracția și apoi iradierea.

Pentru a evita această sursă de erori, Puchnev și Holland (1966) au determinat Na, Mn, Co, Cu, Zn în incluziunile din cuarț prin iradiere înainte de extragerea fluidelor. Analiza asupra incluziunilor nedeschise a arătat conținuturi mult mai mici pentru Cu (12–24 ppm) și Zn (260–580 ppm). Ulterior, Touray (1976) a determinat nouă elemente majore și disperse (Na, K, Rb, Cs, Cl, Br, Cu, Mn, Zn).

Procedee mai noi de determinare a Cl, Br și Na din incluziuni, utilizând combinația NAA și analiza radiochimică sunt consimilate de Bennett et al., (1991).

Din datele prezentate rezultă că NAA, aplicată la incluziunile nedeschise, oferă o sensibilitate ridicată pentru determinarea elementelor urmă din incluziuni. Metoda poate fi folosită ca o alternativă la metoda extracției precum și la evidențierea și anularea surselor de erori posibile ale altor metode de analiză. Printr-o iradiere de durată mai lungă, pot fi analizate Cs, I și alte elemente.

Datele obținute prin această metodă, combinate cu cele determinate prin criometrie și alte tehnici posibile, vor înlesni evaluări mult mai precise asupra concentrației soluțiilor din incluziuni.

### 3. Microsonda ionică

Pentru obținerea directă a unei imagini punctiformă de distribuție a elementelor sau izotopilor constituienți dintr-un mineral s-a dovedit util microanalizorul cu emisie ionică secundară. Aceasta se reduce la un microscop ce permite să se examineze în mod separat diverse elemente și izotopi (Castaing et al., 1978).

Principiul metodei constă în așezarea sub vid a unei secțiuni lustruite de mineral și bombardarea unei suprafețe de cca 1 mm<sup>2</sup> din această secțiune, de către un fascicol de ioni al cărei energie este de ordinul a 10 keV. Intensitatea totală a fascicolului de ioni "primari" este de câteva microamperi. Suprafața probei, sub impactul ionilor, este erodată progresiv prin pulverizarea catodică. O parte din acești atomi, eliberăți prin acest procedeu, constituie grupul de "ioni secundari" caracteristici materialului bombardat.

Microsonda ionică, deși prezintă unele delimitări, înlesnește analiza elementelor disperse, determinarea izotopilor și obținerea unei imagini fine pentru fiecare element în parte.

Cercetările întreprinse de Castaing et al., (1978) asupra incluziunilor sticloase din cuarț și plagioclazii unor vulcanite, cu ajutorul microsondei ionice combinată cu microsonda electronică, au evidențiat rezultate importante referitoare la analiza cantitativă, identificarea unor noi faze și la cartografierea diferențelor elemente din minerale și incluziuni sticloase. De asemenea, prin combinarea acestor metode, s-au evidențiat structurile zonare la feldspați și unele determinări ale raporturilor izotopice.

Datele obținute prin ambele metode se completează reciproc și evidențiază intensificarea colaborării între fizicieni, chimici și mineralogii, cu scopul de a perfecționa continuu metodele de cercetare și de a dezvolta concomitent aplicabilitatea lor în mineralogeneză, petrogeneză și în prospecție.

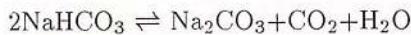
## D. Determinarea pH și Eh din incluziuni.

Pentru soluțiile apoase din incluziunile fluide, rezultate prin distrugerea individuală sau globală, determinarea acestor parametri se face prin măsurători directe (metode electrometrice și colorimetrice) și prin calcule (după datele analizei chimice cantitative).

Literatura de specialitate oferă numeroase exemple de evaluare ale pH. Primele măsurători directe, sub aspect calitativ, au fost obținute de Newhause (1932), care prin deschiderea incluziunilor individuale din galenă și utilizarea hârtiei de turnesol a găsit un pH neutru. Zaharcenko (1950), cercetând incluziunile fluide din cuarțul din Pamir, a găsit un pH alcalin (8,6).



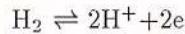
Pentru calcularea pH, pe baza conținuturilor de  $\text{CO}_2$  și  $\text{HCO}_3^-$  în literatură sunt prezentate și o serie de ecuații (Uciameisvili et al., 1971, Suscevskaia et al., 1977, etc). Prin deschiderea termică a incluziunilor (la  $T > 270^\circ\text{C}$ ) pe lângă faza gazoasă de  $\text{CO}_2$ , are loc formarea unui surplus de  $\text{CO}_2$  rezultat din descompunerea bicarbonațiilor din soluție, conform reacției:



Date mai recente, referitoare la determinarea pH pe baza valorilor concentrației  $\text{CO}_2$  și  $\text{HCO}_3^-$  din soluțiile purtătoare de staniu, arată că depunerea minereului de staniu, a avut loc în condiții de creștere a pH (Sușevskaja 1987). Tranziția de la asociațiile de minerale premineralizate la asociațiile productive (cuart+casiterită) a fost însoțită de descreșterea pH și al conținutului în cloruri, precum și de creșterea  $\text{lgfO}_2$ .

O altă metodă de calcul al pH se bazează pe utilizarea a trei corelații ce caracterizează comportarea sistemelor în echilibru: legea acțiunii maselor, a ecuațiilor bilanțului material după componentii principali și a ecuației neutralității. Prin rezolvarea acestor corelații în comun s-a obținut o ecuație cu ajutorul căreia se poate determina pH soluțiilor (Dorofeeva, Naumov 1974). Deci, pentru determinarea pH prin această metodă, sunt necesare valorile asupra concentrației principalelor compoziții (Li, K, Na, Cu, Mg, Cl, F,  $\text{HCO}_3^-$  și  $\text{CO}_2$ ).

Potențialul redox (Eh) reprezintă indicele de măsură al energiei de oxidare și reducere sau, cu alte cuvinte, tendința de emanare a electronilor într-un sistem de oxido-reducere și se exprimă prin relația:



Eh este un factor important privind formarea mineralelor și pentru înclesirea concentrației unor elemente în soluțiile apoase. Prezența elementelor native, care adesea se formează prin precipitare dintr-o soluție apoașă, se explică prin potențialul redox (Rankama și Sahama, 1949, p. 231).

Puterea de reducere a unui sistem dat, crește cu descreșterea Eh. Între pH și Eh se află o interacțiune continuă. Eh descrește cu creșterea pH în soluție. El afectează pH soluțiilor de indată ce cantități perceptibile de material iau parte în reacții.

Pe baza acestor considerente, de ordin geochimic, unii autori au încercat să determine alături de pH și Eh soluțiile din incluziunile fluide. Astfel, Petricenko și Sadețkaia (1973 și 1976), au determinat concomitent pH și Eh soluțiilor din incluziunile individuale ale halitului recristalizat aparținând complexului de halogenuri din Dombas (permiene) și din Transcarpatia (miocene). S-au utilizat mai multe metode. În varianta cu doi electrozi (platină și calomel), verificată prin procedeul Zabell, pentru incluziunile monofazice lichide din halit, s-au găsit valori ale pH cuprinse între 5,20 și 6 și ale Eh între -10 și -130 mV. La incluziunile bifazice (gazul rezultat prin pătrunderea aerului) mărimea Eh a variat în limite mai largi (de la 0 la +150 mV).

Cu toate eforturile pentru perfecționarea metodologiilor de determinare a pH și Eh, prin deschiderea individuală sau globală a incluziunilor, valorile obținute au o semnificație informativă. O motivare a acestei afirmații este trecută pe seama deschiderii incluziunilor, care o dată cu efectuarea ei are loc o perturbare a echilibrului fizico-chimic prin pierderea sau surplusul substanțelor volatile și ale altor compozitii gazoși din incluziuni.

Metode de perspectivă pentru determinarea pH soluțiilor din incluziunile fluide individuale fără deschidere sunt: cea bazată pe rezonanță magnetică nucleară (Poty et al., 1987) și a raportului de concentrație a  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$  determinat prin spectrometria Raman (Dubessy et al., 1991). Prin ultimul procedeu se înscriu rezultatele rezonabile obținute de Benson et al., (1998) pentru evaluarea pH soluțiilor din lacurile vechi permiene din America de Nord.

### Concluzii

Din cele relatate în capitolele III și IV se reține faptul că la interpretarea rezultatelor termometrice și ale analizelor calitative și cantitative trebuie să se ia în considerare, cadrul geologic și structural, aspectele de ordin petrografic, geochimic, metalogenetic și paragenetic asupra formațiunilor geologice precum și ale zăcămintelor de minerale utile înrudite cu acestea.

Datele obținute asupra temperaturii, concentrației și compozitiei fazelor din incluziuni (lichide, gaze și cristale), corelate cu parogenezele și succesiunea de depunere ale mineralelor dintr-un zăcământ, pot explica și interpreta noi probleme referitoare la complexitatea proceselor care au dus la formarea mineralelor precum și asupra proceselor care au acționat ulterior.



Prin analiza incluziunilor primare individuale se determină compoziția soluțiilor din timpul formării mineralelor, iar acelor secundare, compoziția proceselor care s-au manifestat ulterior. Rezultatele obținute prin deschiderea incluziunilor reflectă compoziția globală ale ambelor tipuri de incluziuni fără a delimita procesele din timpul și după formarea mineralelor.

## CAPITOLUL V. COMPORTAREA INCLUZIUNILOR FLUIDE ÎN SISTEME TERMODINAMICE

Pentru explicarea proceselor petrogenetice, mineralogenetice și geochimice și ale mecanismelor de formare ale incluziunilor în diferite stadii magmatische (de la cel timpuriu și până la stadiul hidrotermal tardiv), în complexele metamorfice și sedimentogene, un rol important îl are studiul parametrilor P-V-T-X din sistemele termodinamice cu unul sau mai mulți comprienți și al altor parametri de tipul: entalpie (H), entropie (S) și energie internă (U).

Comportarea incluziunilor fluide în sisteme termodinamice poate fi studiată sub două aspecte: ale ecuațiilor de stare și ale sistemelor propriu-zise.

### A. Ecuații de stare

Volumul ocupat de o anumită masă, din orice component, depinde de presiunea și temperatura la care este supus componentul respectiv. Pentru orice component există o relație definită între aceste patru mărimi numită ecuație de stare a substanței respective. În limbaj matematic ecuația este exprimată prin relația:

$$f(m, V, P, T) = 0$$

Termenul de stare în această ecuație implică starea de echilibru, care semnifică faptul că  $T$  și  $P$  au aceleași valori în toate punctele din masa substanței.

Valorile parametrilor intensivi  $m$ ,  $P$ ,  $V$ ,  $T$  pot fi măsurate iar rezultatele asupra masei  $m$  sunt exprimate în numărul de moli  $n$ . Deci, masa moleculară  $M$  a unui component este masa unui mol. Masa totală  $m$  este dată de relația:

$$m = nM$$

Pentru comprienții volatili concentrația respectivă se exprimă în numărul de moli.

Din determinările asupra parametrilor  $T$ ,  $P$ ,  $V$  și asupra numărului de moli  $n$  s-a ajuns la următoarele concluzii: volumul este proporțional cu numărul de moli (la  $T$  și  $P$  constante); volumul variază invers cu presiunea (la  $T$  și  $n$  constante); presiunea este proporțională cu temperatura absolută  $T$  (la volum și cantitate de substanță constante). Aceste trei concluzii pot fi redată în următoarea ecuație de stare:

$$PV = nRT \quad (1)$$

Ecuația de stare clasică este ecuația Van der Walls sub forma:

$$P = RT / (v - b) - a / v^2 \quad (2)$$

în care:  $P$ =presiunea (bari),  $T$ =temperatura ( $^{\circ}$ K),  $R$ =constanta gazelor perfecte (0,08314 litri bari/ $^{\circ}$ Kmol) și  $V$ =volumul molar al fluidului (litru/mol). Pe lângă acești parametri, mai există constantele  $a$  și  $b$ . Pentru un gaz ideal ( $a=0$  și  $b=0$ ) ecuația (2) se reduce la ecuația gazelor perfecte  $PV=RT$  similară cu ecuația (1) pentru gazele obișnuite.

Ecuația lui Van der Walls (2), deși a fost verificată și confirmată de datele experimentale, totuși în domeniul teoriei efectelor fizice legate de constantele  $a$  și  $b$  prezintă unele date discutabile. Mai mult decât atât, cercetările ulterioare au arătat că ecuația (2) nu poate fi aplicată în condiții de temperatură și presiune ridicate ale fluidelor volatile. Din acest motiv s-au propus mai multe ecuații de stare, care să înăture pe



cat posibil, aceste neajunsuri. Dintre acestea o deosebită atenție s-a acordat ecuațiilor: Redlich-Kwong și Heyen, cu vădite implicații în sistemele geochimice naturale din incluziunile fluide.

### 1. Ecuația Redlich-Kwong, cunoscută sub forma:

$$P = RT/(v-b) - aT^{-1/2}/V(v+b) \quad (3)$$

In mod obișnuit este o imbunătățire a ecuației lui Van de Walls. Această ecuație a fost introdusă în literatura geochimică de către Holloway (1977) - citat de Swanenberg (1980) - și ulterior a fost aplicată în calculele proprietăților volumetrice ale unor sisteme geochimice din incluziunile fluide (Touret și Bottiga 1979, etc).

Valorile lui  $a$  și  $b$  din ecuația lui Redlich-Kwong sunt considerate drept puncte de plecare pentru construirea izocorelor în sistemele cu unul sau doi compoziții în domeniul temperaturilor joase.

2. Ecuația lui Heyen. O altă ecuație de stare, cu implicații în sistemele geochimice naturale, este aceea elaborată de Heyen (1980) citată de către Heyen et al. (1982 a și 1982 b) cu ocazia aplicării ei la determinarea caracteristicilor P-V-T-X ale echilibrelor L-V și S-L-V cu  $\text{CO}_2$  și  $\text{CH}_4$  puri, precum și în sistemele  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$  și  $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6$ .

Ecuația de stare a lui Heyen, spre deosebire de ecuația lui Redlich-Kwong, pe langă parametrii  $a$  și  $b$ , care depind de temperatură, mai conține și un al treilea parametru  $e$  ca fiind constant.

Expresia matematică a acestei ecuații se prezintă sub forma:

$$P = RT/(V-b) - a/V^2 + (b+e)V - be$$

## B. Sisteme termodinamice

### 1. Sisteme cu un singur component

Ecuația de stare, uneori complicată prin exprimare matematică, poate fi reprezentată grafic printr-o suprafață P-V-T, la sisteme cu unul și doi compoziții.

#### 1.1. Sistemul $\text{H}_2\text{O}$

Discuțiile ce urmează se referă la unele inerpretări ale suprafeței P-V-T pentru apă în coordonatele P-T și T-V.

Proiecția suprafeței P-V-T în coordonatele P-T este redată în intervalul de temperatură de la  $50^\circ\text{C}$  la  $450^\circ\text{C}$  și presiune de la 0 la 1000 bari (Fig. V. 1).

În această diagramă se află și izocorele reprezentate prin linii de volum specific constant (densitate constantă). Curba de coexistență a celor două faze: lichid+gaz (längă abcisă), este delimitată de punctul critic (CP) la  $374^\circ\text{C}$ , 220 bari și densitate de  $0,32 \text{ g/cm}^3$ . Cu ajutorul diagramei P-T pentru  $\text{H}_2\text{O}$ , (pentru o serie de variante, intervalul de temperatură atinge  $1000^\circ\text{C}$ , iar cel al presiunii poate ajunge până la 3000 bari), se pot explica și unele probleme care se referă la incluziunile fluide. Dintre acestea menționăm: clasificarea mecanismelor de omogenizare și decrepitare ale incluziunilor (Pomărleanu 1975), determinarea densității soluțiilor din incluziuni (Roedder 1962), a presiunii și altele.

În scopul explicării mecanismelor de omogenizare și a decrepitării, precum și pentru determinarea densității, în Planșa III. 1 se află două tipuri de incluziuni, ambele din cuprinsul mineralizațiilor hidrotermale din Călimani. Incluziunea (1) care se omogenizează în fază lichidă și incluziunea (2), care se omogenizează în fază gazoasă. Să considerăm în mod simplist că, aceste incluziuni ar conține numai  $\text{H}_2\text{O}$ .

Relațiile de fază, prin încălzire în ambele incluziuni, urmează curba de echilibru lichid-vapori. În incluziunea (1), sub formă de cristal negativ dintr-un cristal de cuarț filonian în andezitele din caldera Călimani, fază de gaz se micșorează treptat prin încălzire și la cca  $280^\circ\text{C}$  dispără în cea lichidă (se omogenizează). În acel moment se află la punctul de intersecție al izocorei  $0,75 \text{ g/cm}^3$  cu linia de echilibru lichid-vapori. Prin continuarea încălzirii, incluziunea urmează traseul izocorei,  $0,75 \text{ g/cm}^3$ , respectiv în domeniul lichid și la o creștere relativ mică a temperaturii va corespunde unei creșteri însemnate a presiunii interne a lichidului omogen. Această presiune va depăși rezistența pereților incluziunii și, în final, va avea loc decrepitarea sa. Prin încălzire, incluziunea (2) din calcitul romboedric al mineralizației hidrotermale de la Zebrac urmează, de asemenea, traseul curbei de echilibru lichid-vapori, dar de data aceasta bula de gaz se mărește treptat până la dispariția fazei lichide ( $310^\circ\text{C}$ ). La temperaturi mai ridicate, incluziunea se deplasează în câmpul de vapori, pe izocora  $0,05 \text{ g/cm}^3$ .



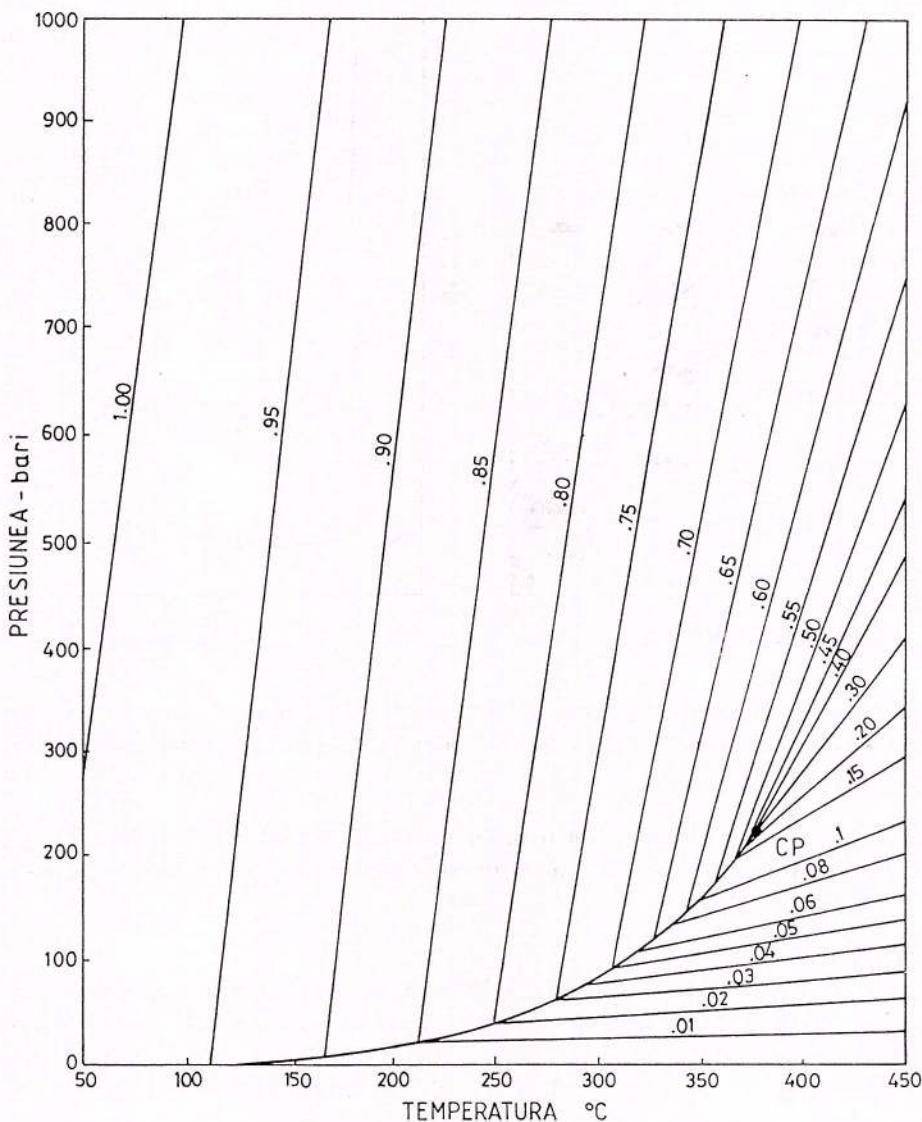


Fig. V. 1. Diagrama P-T pentru partea de presiune mai joasă a sistemului  $\text{H}_2\text{O}$  (Fisher 1976 - citat de Roedder 1984 a).

Pentru explicarea mecanismului omogenizării incluziunilor fluide se ia porțiunea din diagrama T-V, delimitată de o temperatură până la  $600^{\circ}\text{C}$  și cu izocorele până la 2500 bari (Fig. V. 2).

Dacă în diagramă se înscriu patru tipuri de incluziuni, cu diferite raporturi de fază lichid/gaz, indicate prin cele patru coloane verticale de microcavitații, și care presupune că s-au format la aceeași temperatură (de exemplu  $540^{\circ}\text{C}$ ) și la presiuni diferite (200–2500 bari), se constată că temperaturile lor de omogenizare sunt cuprinse între  $170^{\circ}\text{C}$  și  $374^{\circ}\text{C}$ .

În cazul când incluziunea captează un lichid omogen, în timpul formării mineralului gazdă, acest lichid este în echilibru cu vaporii săi și incluziunea se află pe linia A-K din diagramă. Dacă o altă microcavitate include o soluție gazoasă omogenă, și care este în echilibru cu faza lichidă în timpul formării ei, atunci aceasta se va afla pe curba B-K.

Să presupunem că în incluziuni se află apă pură. Conform diagramei din Figura 2, se constată că la incluziunile cu densitatea de  $0.4 \text{ g/cm}^3$ , omogenizarea are loc la punctul critic prin dispariția bruscă a meniscului dintre faza gazoasă și cea lichidă. Fluidul cu densitate mai mare decât cea critică se omogenizează în faza lichidă prin dispariția fazei gazoase, iar cel cu densitate mai mică decât cea critică se omogenizează în faza gazoasă, prin dispariția completă a fazei lichide în stare de vaporii.

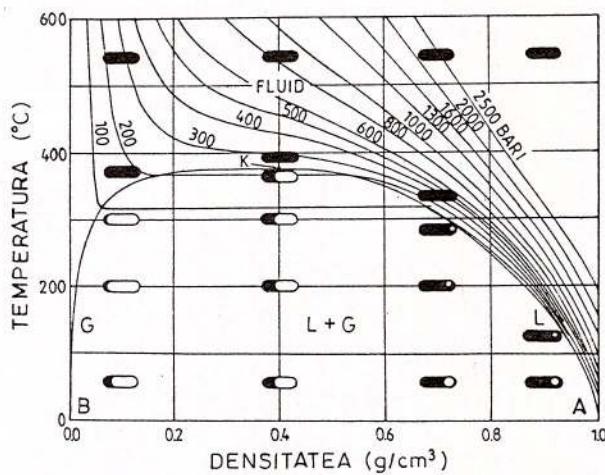


Fig. V. 2. Diagrama T-V (densitate) pentru  $\text{H}_2\text{O}$  și comportarea termică a patru tipuri de incluzuni fluide (Roedder 1972 a)

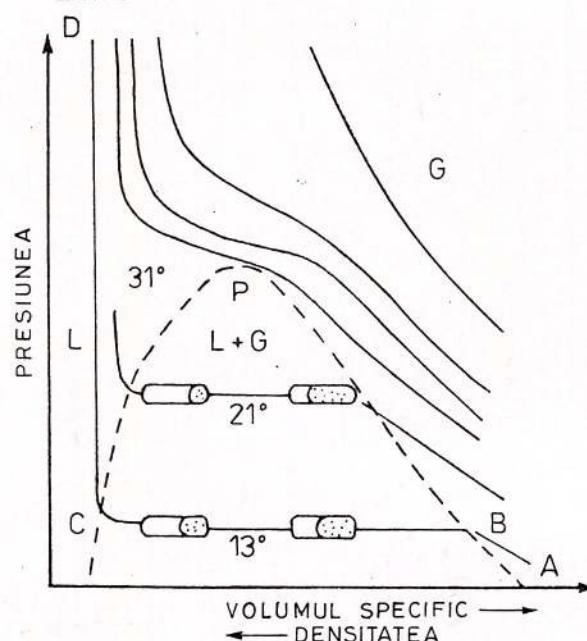


Fig. V. 3. Diagrama P-V (densitate) cu izotermele respective ale  $\text{CO}_2$  și comportarea termică a două tipuri de incluzuni fluide.

Pentru mediile lichide, cu concentrații diferite în săruri, poziția curbei A-K-B se va schimba și va delimita un camp mai larg de temperatură, având limita superioară corespunzătoare punctului critic al soluțiilor respective.

### 1.2. Sistemul $\text{CO}_2$

La sistemul  $\text{CO}_2$ , pentru interpretarea datelor referitoare la comportarea incluziunilor fluide, pot fi studiate diferite aspecte termodinamice. În scopul obținerii unei imagini generale asupra sistemului  $\text{CO}_2$ , cu implicații la studiul incluziunilor fluide, se ia cazul izotermelor în diagrama P-V la temperaturi ridicate, a izobarelor în diagrama T-V, și a izocorrelor în diagrama P-T la temperaturi scăzute și ridicate.

#### Diagrama P-V

In diagrama din Figura V. 3., de tipul P-V, cu izotermele pentru  $\text{CO}_2$ , se disting trei câmpuri: G-gaz; L-lichid și L+G. În ultimul câmp coexiste faza lichidă și cea gazoasă. La temperaturi superioare celei critice, corespunzătoare câmpului G, se constată că izotermele se apropiu între ele, cu atât mai mult de forma ideală (hiperbolă) a curbei P-V, conform legii lui Boyle-Mariotte, cu cat temperatura este mai ridicată. Izoternia temperaturii critice ( $31,1^\circ\text{C}$ ), prezintă un punct de inflexiune P corespunzător volumului și presiunii critice.

In cazul temperaturilor inferioare celei critice orice izotermă posedă trei ramuri distincte. In cazul izotermei de  $13^\circ\text{C}$  se remarcă: ramura DC de-a lungul căreia lichidul, puțin compresibil, nu-și schimbă decât foarte puțin volumul; ramura CB, aproape orizontală, care delimită aria în care coexistă fazele lichid-vapori la presiune constantă; ramura BA, de-a lungul căreia o creștere în volum implică o scădere a presiunii. Conform diagramei, incluziunile bioxid carbonice, esențial gazoase, se vor omogeniza în faza gazoasă, iar cele esențial lichide se vor omogeniza în faza lichidă. Omogenizarea în ambele tipuri de incluzuni va avea loc până la temperatura critică a  $\text{CO}_2$ . Incluziunile bioxid carbonice intermediare se vor omogeniza prin dispariția bruscă a limitei de separație lichid-gaz la temperatura, presiunea și densitatea critică a  $\text{CO}_2$ . Potrivit cu cele trei tipuri de omogenizare ale incluziunilor bioxid carbonice, cu ajutorul diagramei P-V se poate aprecia și densitatea fluidului inclus, față de densitatea critică a  $\text{CO}_2$ .

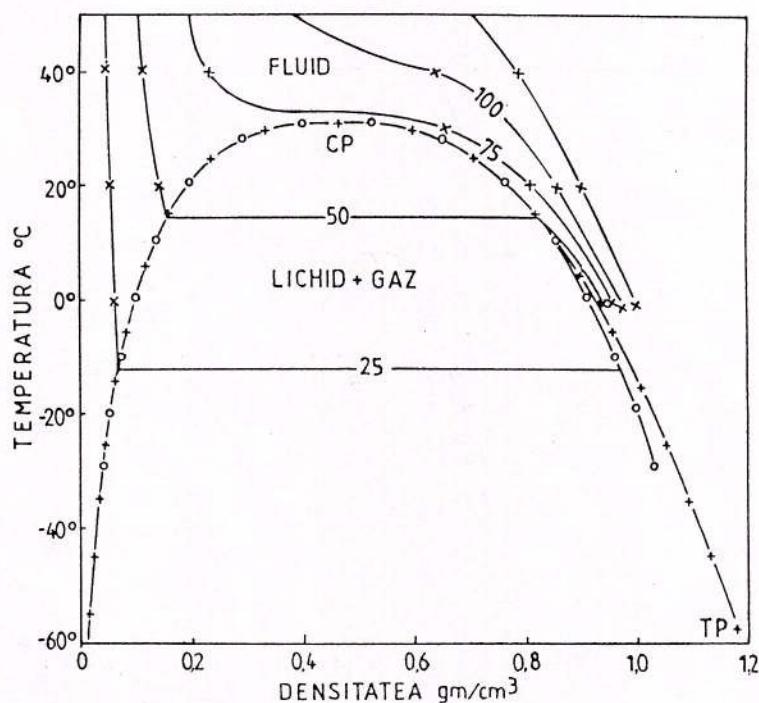


Fig. V. 4. Diagrama T-V (respectiv densitate) pentru sistemul  $\text{CO}_2$  în intervalul de temperatură joasă; curba sub formă de dom care delimită fazele gaz+lichid de cea fluidă, după datele lui Plank și Kuprianoff, reprezentată prin cruciulișe, iar după Hodgman prin cerculete; izobarele după Kennedy, Roedder 1965.

#### Diagrama T-V

În cazul diagramei T-V (respectiv densitate), pentru  $\text{CO}_2$  din Figura V. 4. curba care delimită cîmpul de stabilitate a celor două faze (lichid+gaz) este plană la partea superioară, încât o mică variație de temperatură poate cauza o schimbare de la o bulă mare până la una invizibilă și, implicit o variație mare în densitatea  $\text{CO}_2$  din incluziuni. Pe baza acestei constatări, s-ar părea că cel de-al treilea tip de omogenizare, cu inversiune a fazelor (lichid+gaz) din incluziuni, semnalat de Ermakov (1957), să fie o consecință a asimetriei celor două laturi ale părții superioare a cîmpului celor două faze pentru un sistem specific dat (Roedder 1984 a).

#### Diagrama P-T

Interpretarea izocorelor în diagrama P-T a incluziunilor bioxid carbonice are loc, după Touret și Bottinga (1979), în trei etape: 1 - controlul purității fluidului prin măsurarea punctului de fuziune; 2 - interpretarea temperaturii de omogenizare în raport cu densitatea; 3 - extrapolarea izocorelor plecând de la ecuația de stare.

În cadrul primei etape, s-a constatat că cel mai bun criteriu de control al purității  $\text{CO}_2$  este coincidența dintre punctul de fuziune al fluidului din incluziune și punctul triplu al sistemului. Unele substanțe miscibile cu  $\text{CO}_2$  în stare lichidă (spre exemplu  $\text{N}_2$  cu temperatura critică de  $-147^{\circ}\text{C}$  sau  $\text{CH}_4$  cu  $T_c = -83^{\circ}\text{C}$ ), deși nu afectează temperatura de fuziune a  $\text{CO}_2$ , totuși scade temperatura de omogenizare a fazelor bioxid carbonice dintr-o incluziune. Neînținând seama de acest fapt, se pot ivi dificultăți în interpretările privind densitatea bioxidului de carbon.

La incluziunile cu bioxid de carbon pur, valoarea temperaturii de omogenizare, fie în stare lichidă, sau în stare gazoasă, corespunde punctului de intersecție a izocorei respective cu curba de echilibru a celor două faze (lichid-gaz). În general, precizia determinărilor este satisfăcătoare aproape de punctul critic, dar insuficientă în apropierea punctului triplu al bioxidului de carbon.

Diagrama P-T cu izocorele  $\text{CO}_2$  în stare lichidă și gazoasă la temperaturi scăzute este reprezentată în Figura V.5. Cu ajutorul acestei diagrame pot fi explicate mecanismele omogenizării și eterogenizării incluziunilor cu bioxid de carbon, formarea clathratului de  $\text{CO}_2$ , determinarea densității și compoziției incluziunilor bioxid carbonice.

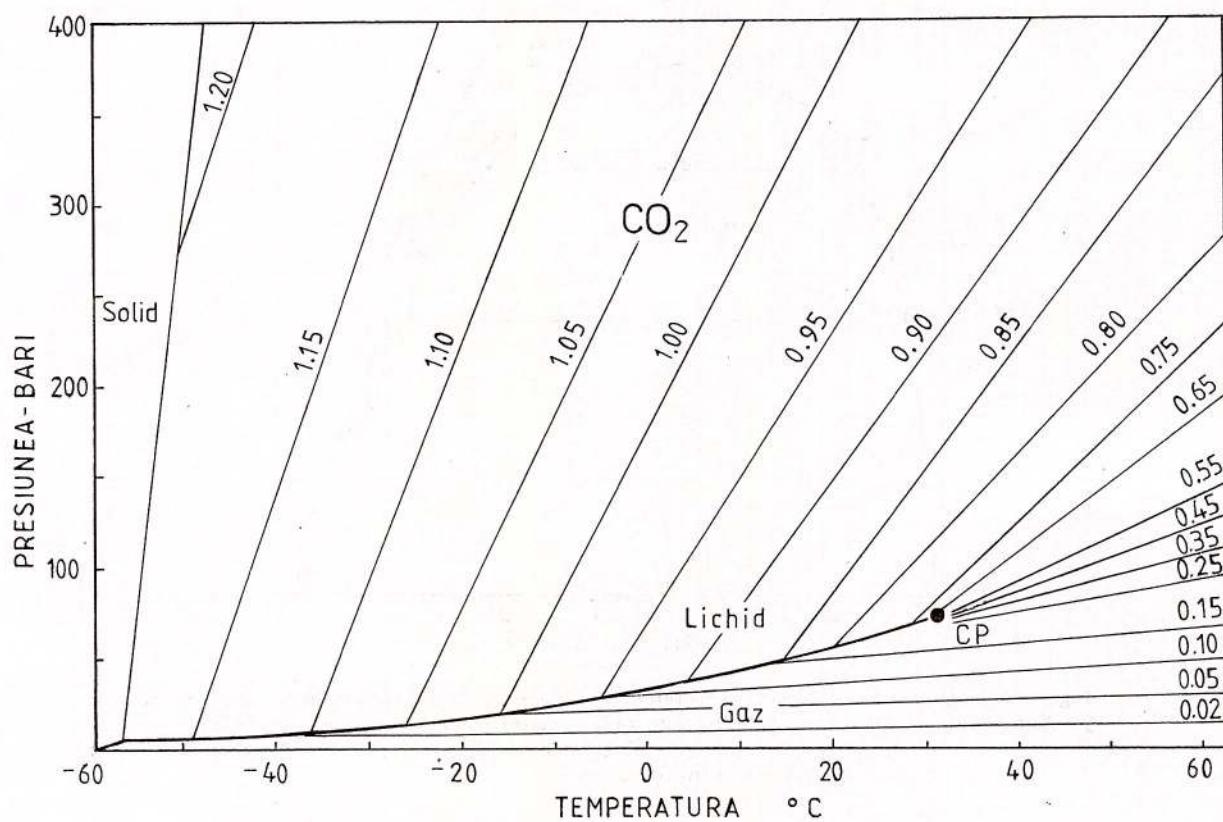


Fig. V. 5. Diagrama P-T a  $\text{CO}_2$ , între limitele punctului triplu ( $T$ ) și al punctului critic ( $Cp$ ), cu izocorele specifice fazelor lichide și gazoase, după datele lui Angus et al (citați de Roedder 1984 a).

Pentru interpretări și extrapolări ale incluziunilor fluide bioxid carbonice, de temperaturi și presiuni ridicate, specifice faciesului granulitic, se recurge la determinarea izocorelor cu diagrama P-T a  $\text{CO}_2$  sau cu ajutorul parametrilor din ecuația de stare a lui Redlich-Kwong.

Diagrama P-T a  $\text{CO}_2$ , la temperaturi și presiuni ridicate, în linii mari este similară cu cea pentru sistemul  $\text{H}_2\text{O}$ . Singura deosebire constă în faptul că pantele izocorelor sunt mult mai diminuate decât pentru apă. S-au elaborat mai multe variante ale diagramei P-T pentru  $\text{CO}_2$ .

Dacă într-un mineral coexistă incluziuni de bioxid de carbon alături de incluziuni de soluție apoasă, și sunt cunoscute temperaturile de omogenizare pentru ambele tipuri de incluziuni, prin suprapunerea diagramei P-T pentru  $\text{H}_2\text{O}$  cu diagrama P-T a  $\text{CO}_2$ , cu izocorele specifice pentru fiecare componentă în parte, se poate determina temperatura și presiunea reală de formare a mineralelor.

O diagramă simplificată aplicată în același scop, după unele date experimentale mai noi, este reprezentată în Figura V. 6. Conform acestei diagrame, dacă o incluziune de  $\text{CO}_2$  se omogenizează în fază lichidă la  $11^\circ\text{C}$  și o incluziune de  $\text{H}_2\text{O}$  se omogenizează la  $167^\circ\text{C}$ , temperatura și presiunea de închidere ale ambelor incluziuni vor fi date de intersecția izocorelor de 0,810 pentru  $\text{CO}_2$  și 0,900 pentru  $\text{H}_2\text{O}$  în punctul 1 (definit de coordonatele de  $237^\circ\text{C}$  și respectiv 1180 bari).

### 1.3. Sistemul $\text{CH}_4$

La temperaturi scăzute, sub și uneori deasupra temperaturii de  $-82,45^\circ\text{C}$ , s-a constatat că unele incluziuni fluide monofazice devin bifazice. Deoarece această temperatură corespunde temperaturii critice a metanului, incluziunile respective s-au dovedit a fi constituite din metan.

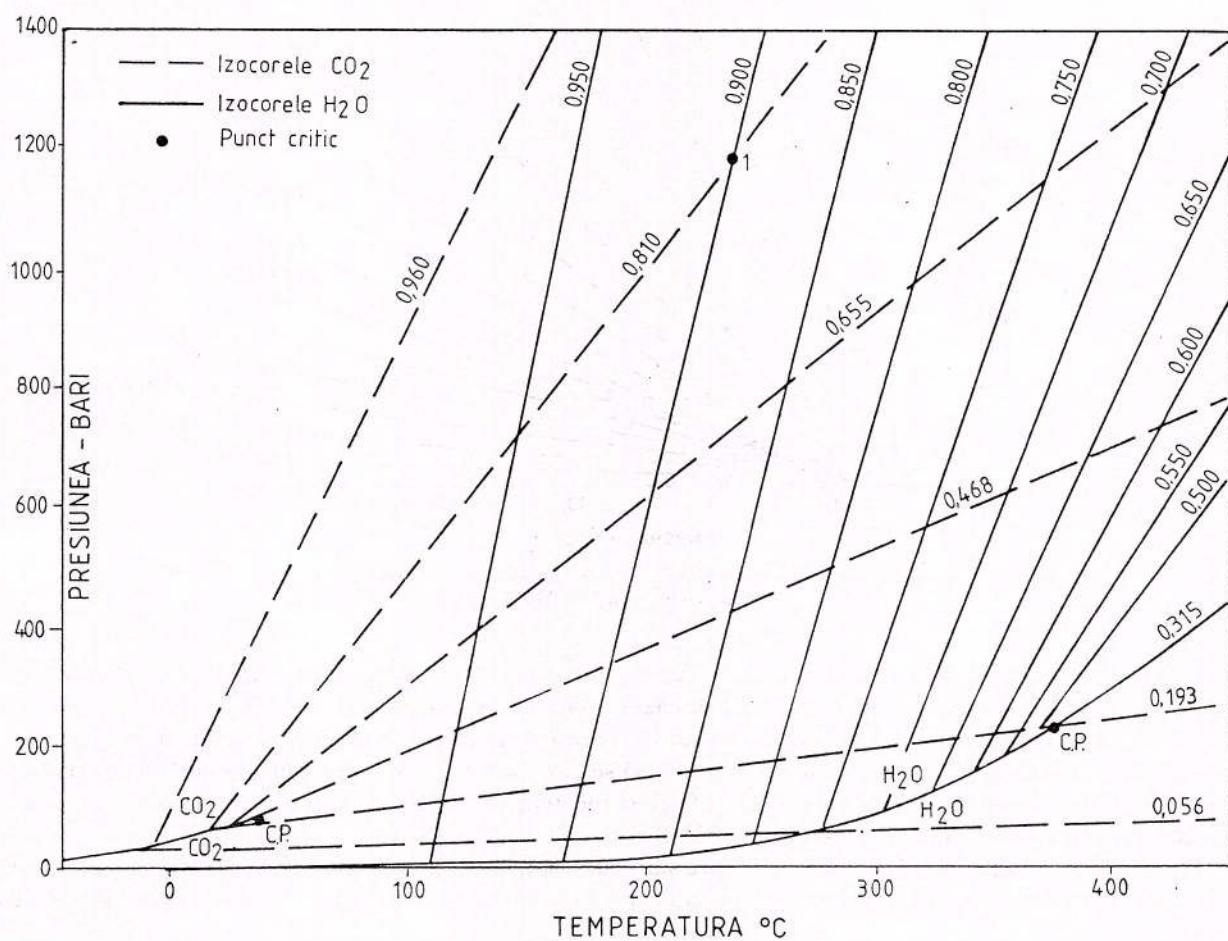


Fig. V. 6. Diagramele P-T pentru  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$  în intervalul de temperaturi ridicate cu izocorele specifice pentru ambii compoziți, utilizate în geotermobarometrie (din Roedder și Bodnar 1980, după datele lui Kalužnai, Kennedy, Burnham et al., Keenan et al., și Weast).

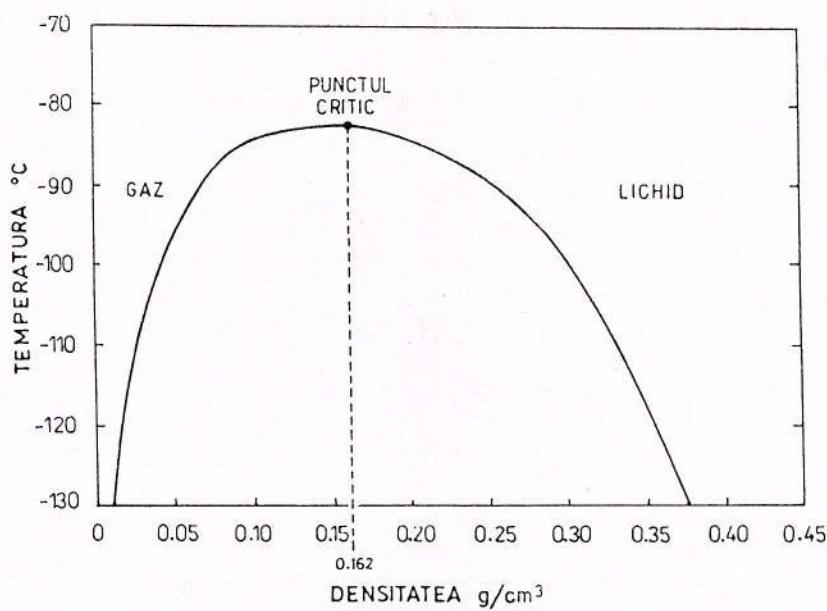


Fig. V. 7. Diagrama T-V (respectiv densitate) pentru sistemul  $\text{CH}_4$  (după Zagornchenko și Zhuralev - cități de Mullis, 1979).

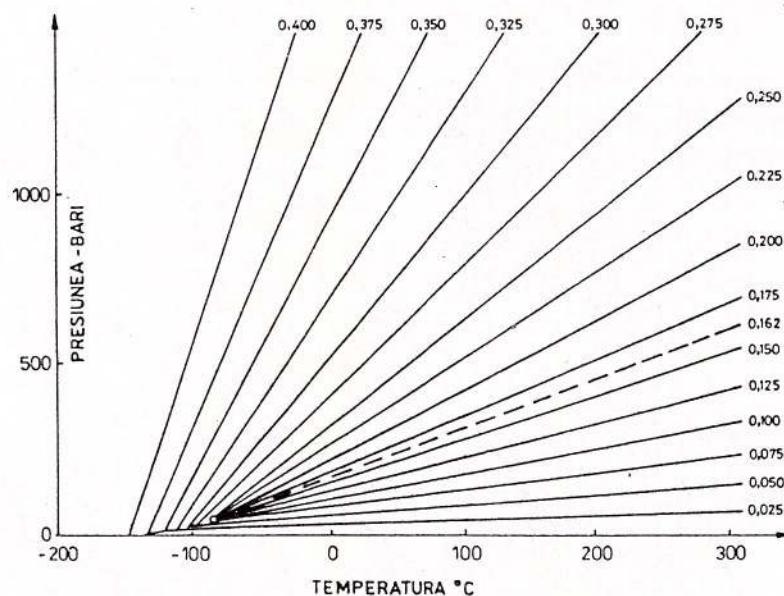


Fig. V. 8. Diagrama P-V-T a  $\text{CH}_4$  (după Zagornchenko și Zhuravlev - citateți de Mullis 1979).

Pentru determinarea densității fluidului din aceste incluziuni este necesar să se urmărească comportarea critică a acestuia. Răcind incluziunea, ca și în cazul acelei cu bioxid de carbon, dar de data aceasta sub  $-82,45^{\circ}\text{C}$  (temperatura critică a  $\text{CH}_4$ ), se constată separarea metanului într-o fază lichidă și una gazoasă. Temperatura de omogenizare determinată, permite să se găsească densitatea cu ajutorul curbei de saturatie a metanului pur, reprezentată în Figura V. 7. Cunoscând temperatura și densitatea, se poate determina și presiunea de formare cu ajutorul diagramei P-V-T a metanului (Fig. V. 8).

Dacă valorile temperaturilor de omogenizare sunt sub temperatura critică a metanului, s-a constatat că în incluziunile respective, alături de metan, se află și cantități mai mici de 1 mol % etan și propan (Mullis 1979).

#### Sistemul $\text{N}_2$

În incluziunile fluide din minerale, pe lângă  $\text{CO}_2$  și  $\text{CH}_4$ , prin chromatografie în gaze și spectrometrie Raman, s-a identificat și  $\text{N}_2$ .

Pentru interpretarea rolului  $\text{N}_2$  în crusta continentală este necesară și cunoașterea unor relații între T-P-V ale acestui element.

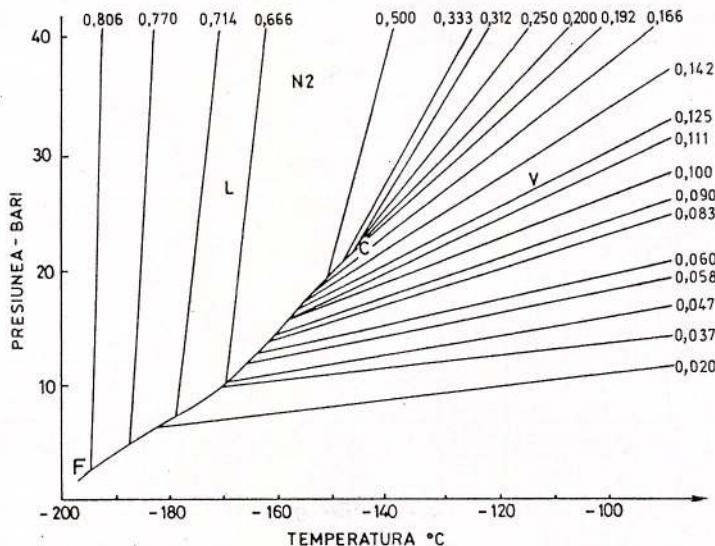


Fig. V. 9. Izocorele  $\text{N}_2$  între 0 și 40 bari (după Vagarstic 1972, din Guilhaumou et al., 1981).



In planul P-T al sistemului N<sub>2</sub>, interpretările pot fi examineate, ca și la CO<sub>2</sub>, în domeniul presiunilor și temperaturilor ridicate, și ale celor scăzute. Izocorele determinate grafic, în planul P-T, în domeniul temperaturilor și presiunilor scăzute (-200°C și până la -100°C și respectiv până la 40 bari) se pot vedea în Figura V. 9. Azotul, ca și alte elemente volatile, participă în multe procese de diageneza și metamorfism ale mineralelor și rocilor.

Dubessy și Ramboz (1987), studiind istoria azotului organic din diageneza timpurie și până la faciesul amfibolitic, arată că acest element este implicat în majoritatea proceselor mineralogenetice și geochemice. În diapirele saline, după acești autori, se evidențiază două tipuri de fluide: 1 - fluide constituite din CH<sub>4</sub> - N<sub>2</sub> cu mici cantități sau lipsă CO<sub>2</sub> (în zăcăminte de săruri de potasiu sau de sodiu de origine lacustră, unde anhidritul apare rar) și 2 - fluide constituite din CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, cu conținuturi mici de CH<sub>4</sub> (în zăcăminte marine de halit și anhidrit). Dacă se iau în considerație rezultatele cercetărilor lui Costăchescu încă din 1905, asupra fluidelor din sarea din diferite zăcăminte din România, s-ar părea că, pe lângă cele două tipuri de fluide menționate, ar exista și un al treilea tip aparținând sistemului N<sub>2</sub> - CH<sub>4</sub> - CO<sub>2</sub> cu cantități mari de N<sub>2</sub> și cu cantități mici sau foarte mici de CH<sub>4</sub> și CO<sub>2</sub>. Astfel, este cazul sării albe de calitatea I de la Slănic (Prahova) care conține 86,10 % N<sub>2</sub>, 4,49 % CH<sub>4</sub> și 2,08 % CO<sub>2</sub>. Mai mult decât atât, primul tip de fluide din analizele lui Costăchescu se evidențiază și la Târgu Ocna (cu 88,59 % N<sub>2</sub>, 0,88 % CH<sub>4</sub> și 0,03 % CO<sub>2</sub>).

În condiții de metamorfism și în cele geotermice, fluidele purtătoare de N<sub>2</sub> sunt asociate cu silicați ce conțin NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Degajarea de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> din minerale și transformarea lui în N<sub>2</sub> și H, după Dubessy și Ramboz (1987), are următoarele consecințe geochemice: 1 - în domurile termice și în condiții de metamorfism, N<sub>2</sub> trebuie să se considere că în mod primar a avut o origine organică; 2 - caracterul inert al N<sub>2</sub> în sistemele metamorfice nu este primar, dar se formează prin reacții de oxidoreducere; 3 - activitățile reduse ale H<sub>2</sub>O și CO<sub>3</sub> din fluidele bogate în N<sub>2</sub> și CH<sub>4</sub> pot intensifica, la temperaturi mai joase, reacțiile de volatizare ale carbonaților și ale mineralelor hidroxilice; 4 - circulația fluidului se intensifică în sisteme deschise, ca rezultat al prezenței unui gradient de densitate iar în sisteme inchise, ca o consecință a deformării plastice datorită creșterii presiunii fluidului.

Pe altă parte, incluziunile fluide monofazice în sistemul CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> din segregăriile de cuarț aparținând diferitelor zone de metamorfism, reprezentă fluide simetamorfice iar concentrația în N<sub>2</sub> crește odată cu gradul de metamorfism (Kreulen, Schuling 1982). Acești autori au arătat că sunt posibile trei surse de N<sub>2</sub> primar și anume: descompunerea materiei organice, descompunerea mineralelor din care K<sup>+</sup> este parțial substituit de către NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (exemplu biotit) și degajarea azotului de la mari adâncimi (manta). Concentrații ridicate de N<sub>2</sub> în diamante vin în sprijinul celei de a treia surse.

## 2. Sisteme cu doi compoziți

La sistemele binare, pe lângă temperatură și presiune, intervine și compoziția X, dată de fracția molară X a corpului dizolvat.

Reprezentările P-T-X, la sisteme cu doi compoziți au aspectul determinat atât de miscibilitatea compozițiilor (formarea amestecului omogen al compozițiilor), cât și de variația solubilității soluțiilor dependentă de temperatură.

În funcție de miscibilitate, sistemele cu doi compoziți au fost grupate în mai multe clase (Smith, 1953).

Dintre numeroase sisteme termodinamice cu doi compoziți cu aplicații teoretice și practice, se prezintă următoarele: CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O și NaCl-H<sub>2</sub>O, care predomină în diferite tipuri de incluziuni fluide.

### 2.1. Sistemul CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>

Incluziuni bioxid carbonice, cu cantități variabile de metan, au fost semnalate în unele metamorfite de către Mullis et al. (1973), Kreulen (1977) și alții. Compoziția și densitatea acestor incluziuni, în mod curent, se determină prin metode criometrice.

Interpretările privind presiunea și temperatura lor de formare se efectuează cu ajutorul diagramelor de fază. Schimbările de fază la temperaturi scăzute pentru sistemul CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>, au fost studiate în detaliu de către Swanenberg (1979).

Diagrama P-T a sistemului CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> pentru compoziția X  $CH_4=0,1$  este reprezentată în Figura V. 10. Curbele (a) și (b) din diagramă sunt curbele de fierbere ale sistemelor CO<sub>2</sub> și CH<sub>4</sub> luate separat. Proiecția echilibrului divariant lichid-gaz, la compoziție globală constantă, este reprezentată de aria delimitată de



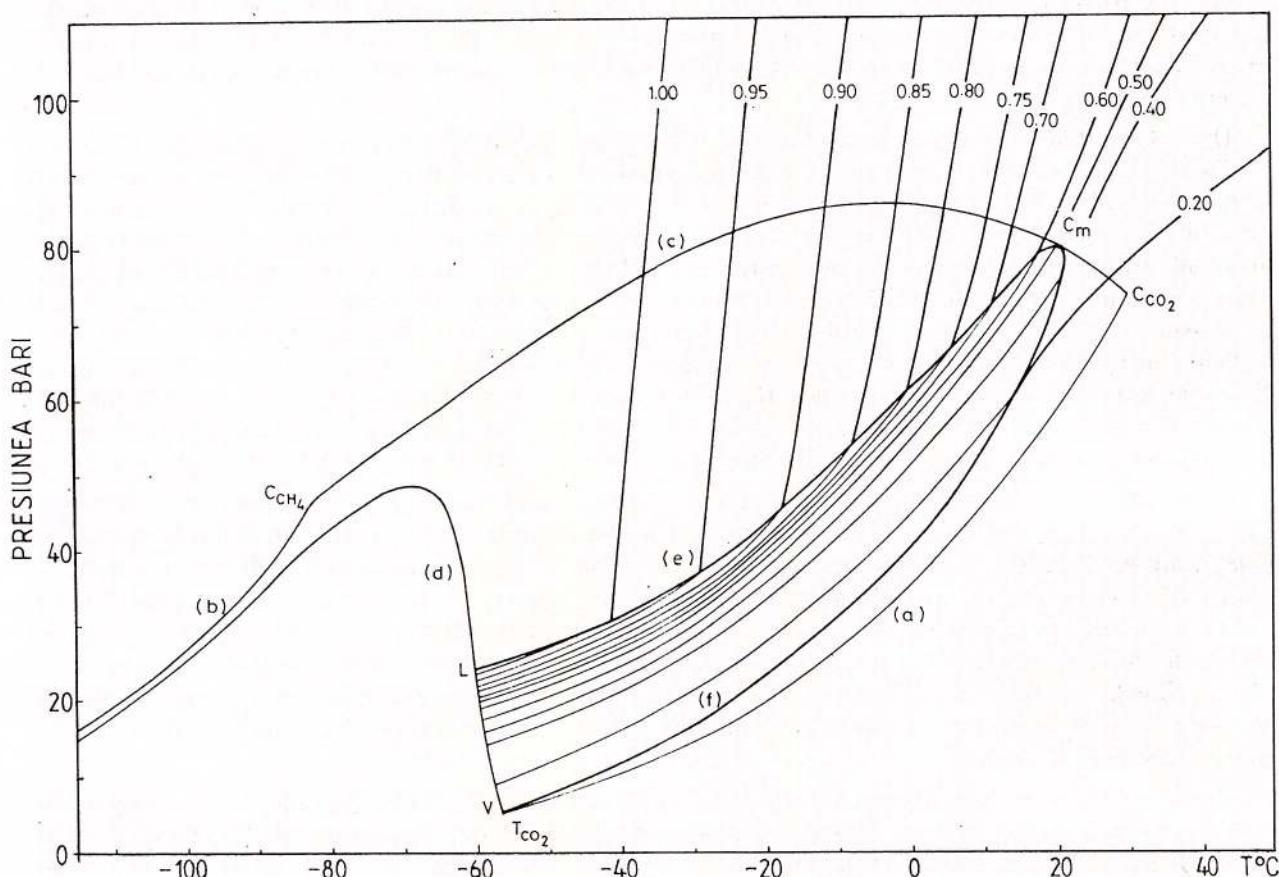


Fig. V. 10. Diagrama P-T cu izocorele respective ( $0,20-1 \text{ g/cm}^3$ ) ale sistemului  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ ; liniile subțiri din interiorul a două faze și liniile groase se referă la planul P-T corespunzător lui  $X_{\text{CH}_4}=0,1$  (Swanenberg, 1979).

curba de fierbere (e) ("bubble point curve") și de curba de condensare f ("dew point curve"). În domeniul temperaturilor ridicate, câmpul a două faze (lichid+gaz) se delimită de punctul critic al sistemului  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$  notat prin  $C_m$ . Din diagramă mai rezultă că locul geometric al punctelor critice, pentru compozitia globală, este definit de curba critica de ordinul I (c) al sistemului  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ , delimitat de punctul critic al bioxidului de carbon ( $C_{\text{CO}_2}$ ) și cel al metanului ( $C_{\text{CH}_4}$ ).

În domeniul temperaturilor joase, câmpul a două faze (lichid+gaz) intersectează curba punctului triplu monovariant (d) între L și V. Curba punctului triplu se extinde de la punctul triplu al  $\text{CO}_2$  ( $T_{\text{CO}_2}$ ), până la punctul quadruplu al sistemului  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ , care nu figurează în diagramă.

Interpretările rezultatelor criometrice ale incluziunilor fluide în sistemul  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$  conduc la determinarea compozitiei globale a acestor incluziuni. În acest scop este necesară măsurarea temperaturii finale de topire a bioxidului de carbon și o estimare a gradului de umplere la această temperatură.

Condițiile de echilibru L (lichid)-V (vapori) și S-L-V în sistemul  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$  au fost descrise în detaliu de Heyen et al., (1982 a, 1982 b) și Ramboz et al. (1985). Aceste condiții sunt determinate de fugacitatea  $\text{CO}_2$  și a  $\text{CH}_4$  în stare lichidă și de vapori cu ajutorul ecuațiilor:

$$f^L_{\text{CO}_2} = f^V_{\text{CO}_2} \text{ și } f^L_{\text{CH}_4} = f^V_{\text{CH}_4}$$

## 2.2. Sistemul $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$

Datele experimentale asupra sistemului  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$  au permis utilizarea acestor incluziuni în termometria și barometria geologică. Temperatura de omogenizare a incluziunilor fluide cu metan, s-a arătat anterior, variază în funcție de cantitățile de etan și propan pe care acestea le conțin.

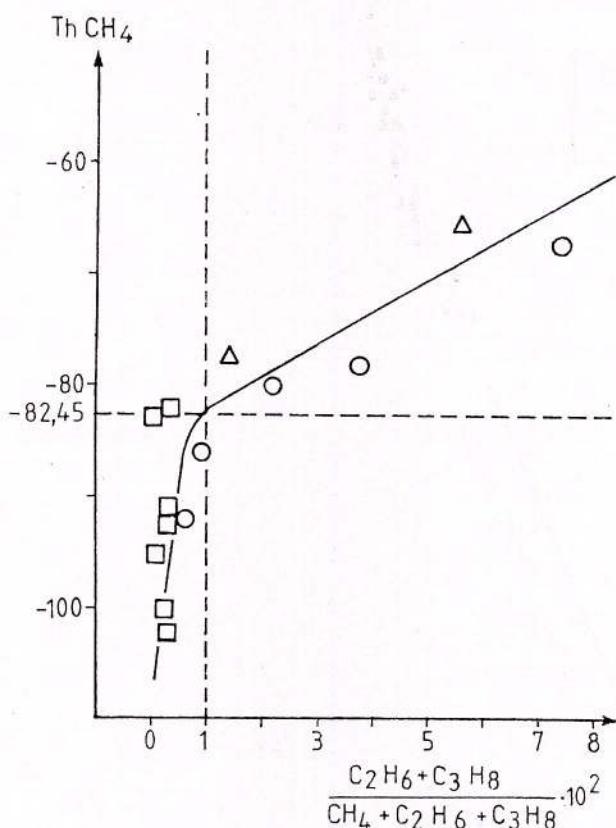


Fig. V. 11. Temperaturile de omogenizare ale metanului în funcție de conținutul de etan și propan din incluziunile fluide aparținând unor aflorimente de cuarț din Munții Alpi: Δ - Alpii Elvețieni; ○ - Drôme; □ - Val d'Illez (Mullis, 1979.)

Din examinarea diagramei reprezentată în Figura V. 11, rezultă că temperatura de omogenizare a metanului crește, deasupra temperaturii critice a acestui component, odată cu mărirea raportului  $C_2H_6+C_3H_8 / CH_4+C_2H_6+C_3H_8$ . Temperaturile de omogenizare a metanului, sub  $-82,45^{\circ}C$ , sunt în funcție de densitățile diferite ale acestuia. O examinare mai atentă a acestei diagrame arată că, incluziunile fluide, cu temperatură de omogenizare sub temperatura critică a metanului, conțin mai puțin de un mol % etan și propan, iar deasupra acestei temperaturi conținutul în acești compoziții este mai ridicat.

Dacă soluția apoasă, în momentul includerii a fost saturată în metan, temperatura de omogenizare a metanului și a apei din incluziuni corespunde cu temperatura minimă de formare a mineralului gazdă. De obicei, la temperatura camerei, incluziunile fluide în sistemul  $CH_4-H_2O$  sunt bifazice (lichid+gaz). Pentru confirmarea acestui fapt, la răcirea incluziunii sub  $-82,45^{\circ}C$ , se constată că bula de "gaz" se disociază în două faze:  $CH_4$  gaz și  $CH_4$  lichid.

Cunoscându-se densitatea și temperatura de omogenizare, cu ajutorul diagramei P-V-T pentru  $CH_4$  (Fig. V. 8), se pot calcula presiunile minime de formare.

Pentru ca valorile determinate, ale temperaturii și presiunii, să fie mai precise, se cere ca incluziunile de soluții apoase cu metan să nu conțină cantități mari de  $CO_2$ , hidrocarburi de tipul  $CH_4$  (HHC),  $N_2$  și alte gaze. Cantități ridicate de  $CO_2$  în incluziunile cu metan vor avea drept consecință creșterea temperaturii de omogenizare a fazelor din incluziuni, iar conținutul ridicat în  $N_2$  va duce la scăderea valorilor temperaturilor de omogenizare.

La incluziunile fluide cu 50–90 % vol. metan, care formează hidrat ( $CH_4 \cdot 7H_2O$ ), acesta se disociază între  $+12^{\circ}C$  și  $+27^{\circ}C$ . Presiunea de disociere a hidratului, reprezintă suma presiunilor parțiale ale apei și ale metanului. În cazul când presiunea parțială a apei este mai mică de 0,1 bari, ea poate fi neglijată. Dacă temperaturile și presiunile de disociere se proiectează în diagrama P-T a sistemului  $CH_4-H_2O$ , se poate

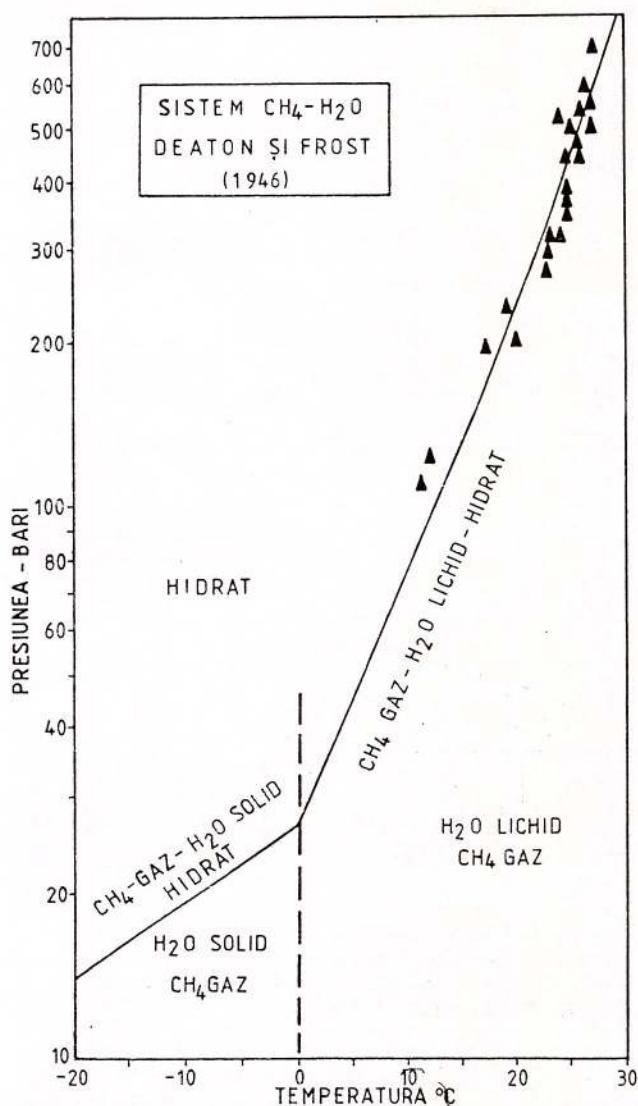


Fig. V. 12. Temperaturile și presiunile de disociere ale hidratului de metan ( $\text{CH}_4$ ,  $7\text{H}_2\text{O}$ ) în incluziunile fluide din mai multe localități din partea exterană a Alpilor Centrași, proiectate în diagrama lui Deaton și Frost (Mullis, 1979).

observă că acestea se dispun pe curba de echilibru  $\text{CH}_4$  (gaz)- $\text{H}_2\text{O}$  (lichid)-hidrat (Fig. V. 12).

Datele asupra studiului incluziunilor fluide de soluții apoase cu metan, din cristalele de cuarț localizate în roci sedimentare și terțiere din 170 aflorimente din Munții Alpi, obținute de Mullis (1979) au scos în evidență unele relații între distribuția temperaturii, presiunii și compozitiei de formare a cuarțului și gradul de metamorfism al rocilor gazdă.

Compoziția incluziunilor fluide ale generațiilor de cuarț, cele mai timpurii, în raport cu gradul de metamorfism, se distribuie în următoarele zone:

- zona metamorfozată cu un conținut  $>1$  mol % hidrocarburi mai grele decât metanul (=HHC,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , etc., denumită zona cu =HHC);

- zona cu un grad mai mic și mediu de anchimetamorfism, care conține metan și mai puțin de 1 mol % =HHC,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , etc., este zona cu metan;

- zona cu un grad ridicat de anchimetamorfism și zona epimetamorfică, bogată în  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , etc, este zona cu incluziuni de soluții apoase.

Din cele menționate mai sus, tranziția, de la incluziunile care conțin metan, la cele care conțin soluții

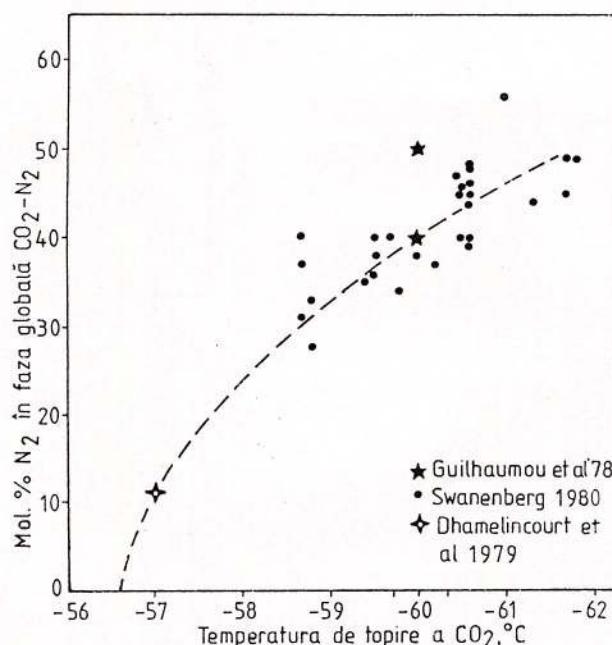


Fig. V. 13. Relația dintre procentul molar de  $\text{N}_2$  într-un fluid de compoziția globală  $\text{CO}_2-\text{N}_2$  și temperatura finală de topire a  $\text{CO}_2$  (Swanenberg, 1980).

apoase, ar putea fi delimitată prin apariția zonei de grad mai ridicat al anchimetamorfismului și al zonei epimetamorfice.

Temperatura a variat de la  $200^{\circ}\text{C}$ , începând cu zona de grad scăzut și mediu de anchimetamorfism, la  $270^{\circ}\text{C}$ , temperatură caracteristică zonei cu un grad ridicat de anchimetamorfism și zonei epimetamorfice.

In concluzie se poate spune că, dacă principaliii parametrii fizico-chimici (concentrația, temperatura, presiunea și densitatea) sunt în legătură cu intensitatea metamorfismului, atunci zonele cu diferite grade de metamorfism pot fi recunoscute după valorile P-T-X obținute prin studiul incluziunilor fluide.

### 2.3. Sistemul $\text{N}_2\text{-CO}_2$

Anterior s-a menționat că prezența  $\text{CH}_4$  și a  $\text{N}_2$  în incluziunile cu bioxid de carbon determină scăderea temperaturii de omogenizare. Pe de altă parte, studiile recente asupra incluziunilor în sistemul  $\text{N}_2\text{-CO}_2$  au arătat că în prezența unei faze bogate de  $\text{N}_2$ , punctul de topire al  $\text{CO}_2$  se află la valori mai mici de punctul triplu al  $\text{CO}_2$  ( $-56,6^{\circ}\text{C}$ ).

O evaluare aproximativă a compoziției fluidului, în termeni de  $\text{CO}_2$  și  $\text{N}_2$ , se poate obține prin determinarea densităților și volumelor relative ale fazelor respective. Densitatea  $\text{CO}_2$  solid este de  $1,56 \text{ g/cm}^3$ , iar densitatea  $\text{N}_2$ , cunoscându-se temperatura de omogenizare, se determină cu ajutorul diagramei din Figura V. 13. În diagramă se evidențiază o corelație între procentajul molar al  $\text{N}_2$  dintr-un fluid global de tipul  $\text{N}_2\text{-CO}_2$  și temperatura finală de topire a  $\text{CO}_2$ . Pentru valorile temperaturii finale de topire a  $\text{CO}_2$ , cuprinse între  $-59,4^{\circ}\text{C}$  și  $-60,6^{\circ}\text{C}$ , corespund în fluidul global de  $\text{CO}_2\text{-N}_2$ , valori aproximativ de  $30,7\text{-}40,9 \text{ mol \% N}_2$ .

Pentru cercetarea acestui sistem cu implicații în incluziunile fluide, s-au folosit două metode: analiza cu microsonda Raman și metoda criometrică.

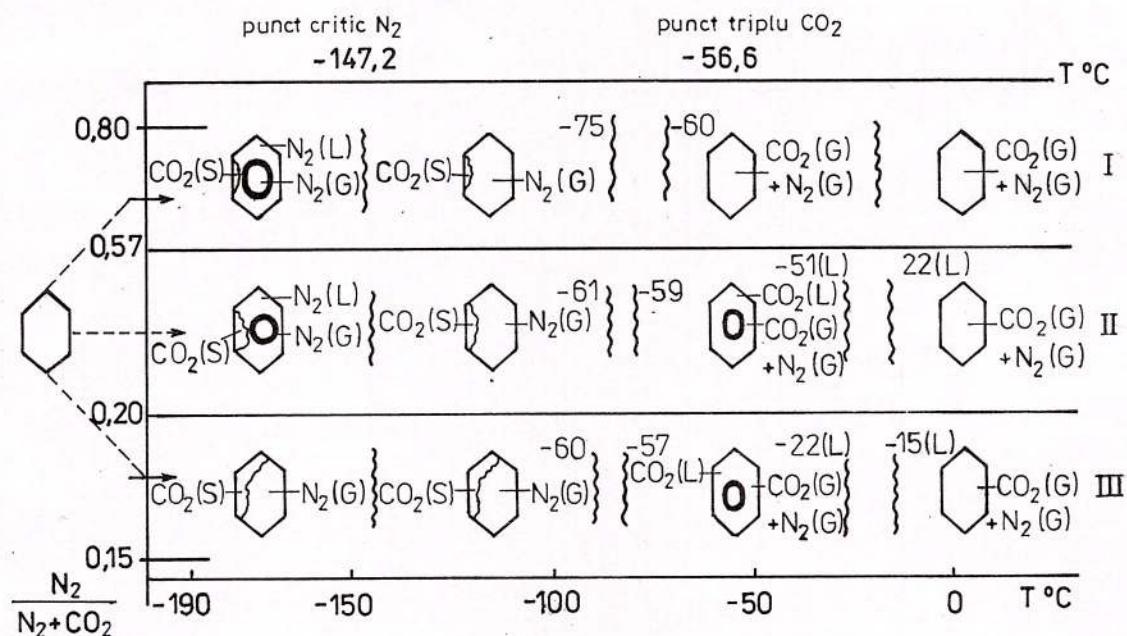


Fig. V. 14. Schema celor trei clase de incluziuni din sistemul  $\text{N}_2\text{-CO}_2$  dedusă după relațiile dintre raportul molar  $\text{N}_2/(\text{N}_2\text{-CO}_2)$  și fazele: gaz, lichid și solid (Guilhaumou et al., 1981).

În funcție de valorile raportului molar  $X=\text{N}_{\text{N}_2}/(\text{N}_{\text{N}_2}+\text{N}_{\text{CO}_2})$ , obținute cu microsonda Raman și ale datelor geotermometrice, incluziunile în sistemul  $\text{N}_2\text{-CO}_2$  au fost grupate de Guilhaumou et al., (1981) în trei clase (Fig. V. 14).

1 – Prima clasă se caracterizează prin raportul  $\text{N}_{\text{N}_2}/(\text{N}_{\text{N}_2}+\text{N}_{\text{CO}_2})>0,57$ . În această clasă, după cum rezultă din figură, azotul lichid este vizibil numai la temperatură foarte joasă. Omogenizarea lui are loc în intervalul de la  $-151^{\circ}\text{C}$  la  $-147^{\circ}\text{C}$  (temperatura critică a azotului), iar  $\text{CO}_2$  solid sublimează între  $-75^{\circ}\text{C}$  și  $-60^{\circ}\text{C}$ .

2 – În cea de a doua clasă, fracțiunea molară:  $\text{N}_{\text{N}_2}/(\text{N}_{\text{N}_2}+\text{N}_{\text{CO}_2})$  se află între 0,57 și 0,20. Azotul lichid este vizibil, ca și în primul caz, la temperaturi foarte joase.  $\text{CO}_2$  se poate topi între  $-61^{\circ}\text{C}$  și  $-59^{\circ}\text{C}$ , iar omogenizarea  $\text{CO}_2$  lichid și gaz are loc în fază lichidă, între  $-51^{\circ}\text{C}$  și  $-22^{\circ}\text{C}$ .

3 - În ultima clasă, raportul  $N_{N_2}/(N_{N_2}+N_{CO_2}) < 0,20$ . Azotul lichid nu apare nici la  $-195^0C$ , iar topirea gheții carbonice are loc între  $-60^0C$  și  $-57^0C$ . Omogenizarea  $CO_2$  lichid și  $CO_2$  gaz, bogat în azot în fază lichidă are loc între  $-22^0C$  și  $-15^0C$ .

Pentru interpretarea datelor obținute pe aceste incluziuni este necesară o cunoaștere teoretică a sistemului  $N_2-CO_2$ .

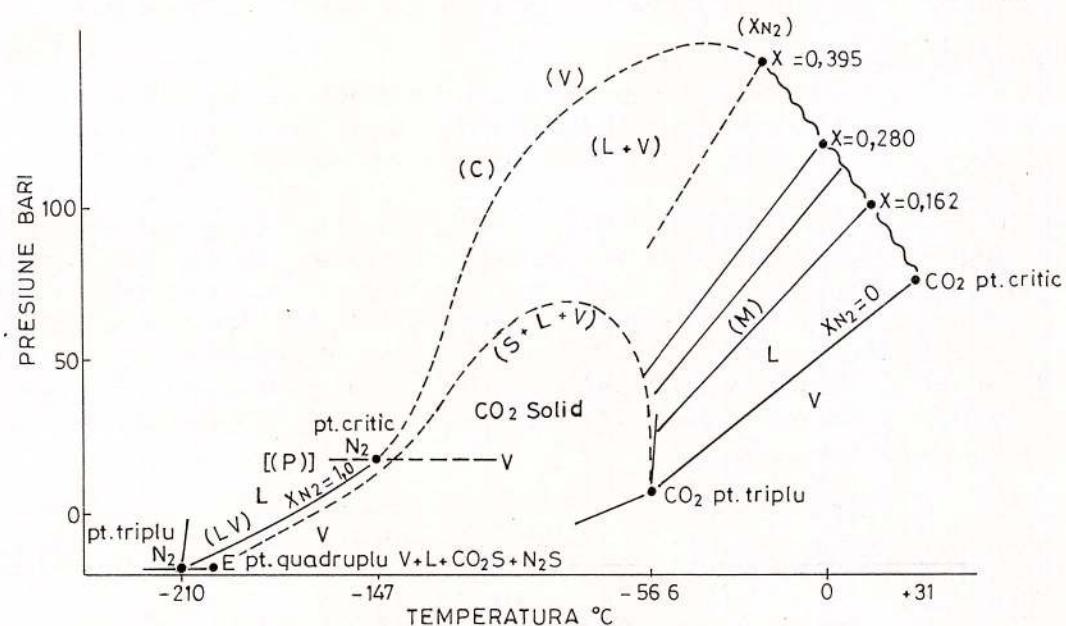


Fig. V. 15. Diagrama P-T a sistemului  $N_2-CO_2$ : C - curba critică de ordinul I;  $X_{N_2}$  - conținutul în %  $N_2$  al fazei lichide; L/V - dreptele care unesc un punct de pe curba critică cu curba  $S+L+V$ , de exemplu M, pentru  $X_{N_2} = 0,162$  (Guilhaumou et al., 1981).

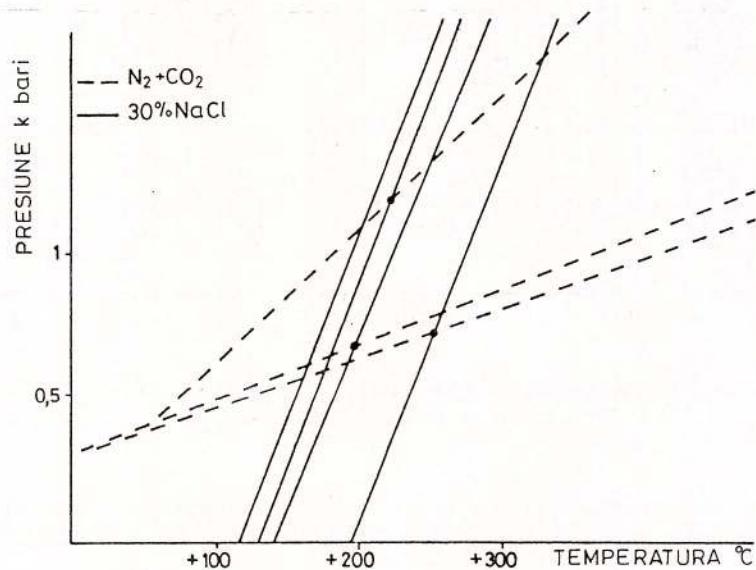


Fig. V. 16. Diagrama P-T simplificată reprezentând liniile izocorice de 30 % NaCl și dreptele izocorice în sistemul  $N_2-CO_2$  (Guilhaumou et al., 1981).

O simplificare a sistemului  $N_2-CO_2$ , în planul P-T după datele lui Guilhaumou et al. (1981), este reprezentată în Figura V. 15. În cadrul diagramei P-T observăm existența unui punct quadruplu E, unde coexistă patru faze:  $CO_2$  solid+N<sub>2</sub> solid+L lichid+V gaz. Acest punct corespunde la un eutectic minimum curbei monovariante cu trei faze ( $S+L+V$ ). Curba  $S+L+V$  pleacă din punctul triplu al N<sub>2</sub> (-210°C), trece

printr-un maximum de presiune (de cca 70 bari) și apoi printr-o scădere bruscă a acesteia atinge punctul triplu al CO<sub>2</sub>. Curba (C) situată deasupra curbei monovariante S+L+V, denumită și curba critică de prim ordin, unește punctul critic al N<sub>2</sub> și punctul critic al CO<sub>2</sub>.

În diagrama din Figura V. 16., pe curba (C) sunt reprezentate valorile numerice ale raportului molar X<sub>N2</sub> (de la 0 la 0,395).

Dacă incluziunile fluide cu N<sub>2</sub> și CO<sub>2</sub> sunt singenetică cu cele de tipul soluție apoasă+gaz+halit, ca și în cazul incluziunilor de CO<sub>2</sub> cu soluții apoase, se pot determina condițiile de temperatură și presiune, în momentul captării incluziunilor, plecând de la izocorele N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> și de la valorile geotermometrice obținute asupra incluziunilor cu cristale de halit.

Izocorele în sistemul N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> au fost determinate prin suma valorilor medii ale densităților parțiale ale N<sub>2</sub> și CO<sub>2</sub>. Punctele de intersecție ale izocorelor N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> cu izocorele pentru soluții saline ce conțin 30 % NaCl, reprezintă temperaturile și presiunile reale de formare a incluziunilor respective într-un mineral dat (Fig. V. 16).

Valorile de temperatură și presiune, delimitate prin acest procedeu, s-a constatat că sunt apropiate de cele ale dizolvării, prin încălzire, a halitului din incluziuni.

#### 2.4. Sistemul CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>S

Prin aplicarea spectroscopiei Raman, la studiul incluziunilor fluide, s-a identificat H<sub>2</sub>S în calitate de component minor (Dhamelincourt et al., 1979) și de component major (Guilhaumou 1982, citat de Touray și Guilhaumou 1984).

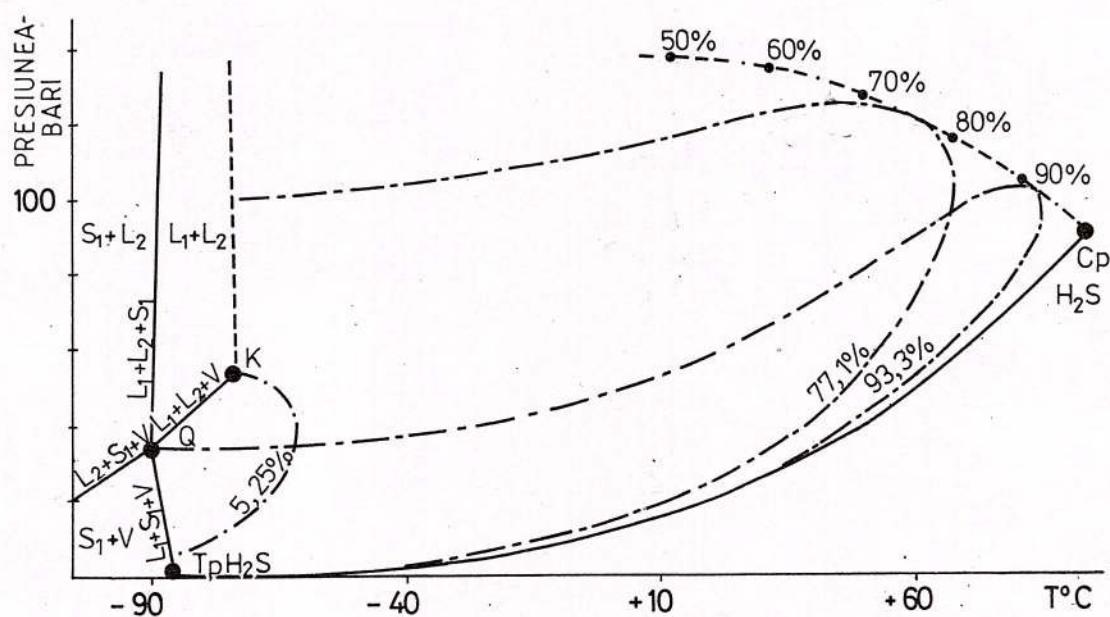


Fig. V. 17. Diagrama P-T simplificată pentru sistemul CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>S: S<sub>1</sub>-H<sub>2</sub>S solid; L<sub>1</sub>-H<sub>2</sub>S lichid; L<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> lichid; V - vaporii; Q - punct cuadruplu; K - locul de tranziție unic de tipul K (Touray și Guilhaumou, 1984).

În Figura V. 17. sunt reprezentate curbele limită de fază ale sistemului CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>S cu câteva curbe ale punctului de fierbere și condensare situate între punctul critic al H<sub>2</sub>S (100,4°C și 90,4 bari) și aproape de -110°C.

Curba tensiunii de vaporii (sau curba de echilibru gaz-lichid) al H<sub>2</sub>S, unește T<sub>p</sub> (punctul triplu al H<sub>2</sub>S) cu C<sub>p</sub> (punctul critic al H<sub>2</sub>S). Deplasarea punctului critic, funcție de concentrația H<sub>2</sub>S, în sistemul CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>S este deosebit de figurată în diagramă. În diagramă mai sunt trasate trei curbe care reprezintă domeniile de imisibilătate notate prin 5,25%, 77,1% și 93,3% mol % H<sub>2</sub>S, care ilustrează cele trei tipuri diferite de comportare ale fazelor.

La temperaturi sub -73°C, de-a lungul unei drepte univariante, situată între K și Q, după cum rezultă din diagramă, pot coexista în echilibru trei fluide de compoziție: L<sub>1</sub>-H<sub>2</sub>S bogat în lichid; L<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> bogat în lichid și V - bogat în vaporii. Această curbă are punctul terminus în punctul cuadruplu Q (cu coordonatele de -91°C și de 30,3 bari) la care fazele L<sub>1</sub>+L<sub>2</sub>+V+H<sub>2</sub>S solid sunt în echilibru.

Din punctul quadruplu Q sunt distribuite în mod radial patru curbe de echilibru:  $L_1+L_2+V$ ;  $L_1+L_2+S_1$ ;  $L_2+S_1+V$ ;  $L_1+S_1+V$ . Aceste curbe separă între ele cele trei domenii:  $L_1+L_2$ ;  $S_1+L_2$  și  $S_1+V$ .

Sub aspect calitativ, la temperaturi joase, s-a remarcat o concordanță deplină între modul de comportare al fazelor din incluzuni de compoziție cunoscută și diagrama de fază P-T, pentru sistemul  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$ . Diferențe semnificative s-au constatat de ordin cantitativ. Astfel, temperatura de topire a  $\text{H}_2\text{S}$  este aproximativ cu  $7^\circ\text{C}$  mai mică decât temperatura corespunzătoare punctului quadruplu. De asemenea, s-a observat coexistența a două lichide în echilibru cu faza de vaporii la aproximativ  $15^\circ\text{C}$  mai sus de punctul unic K.

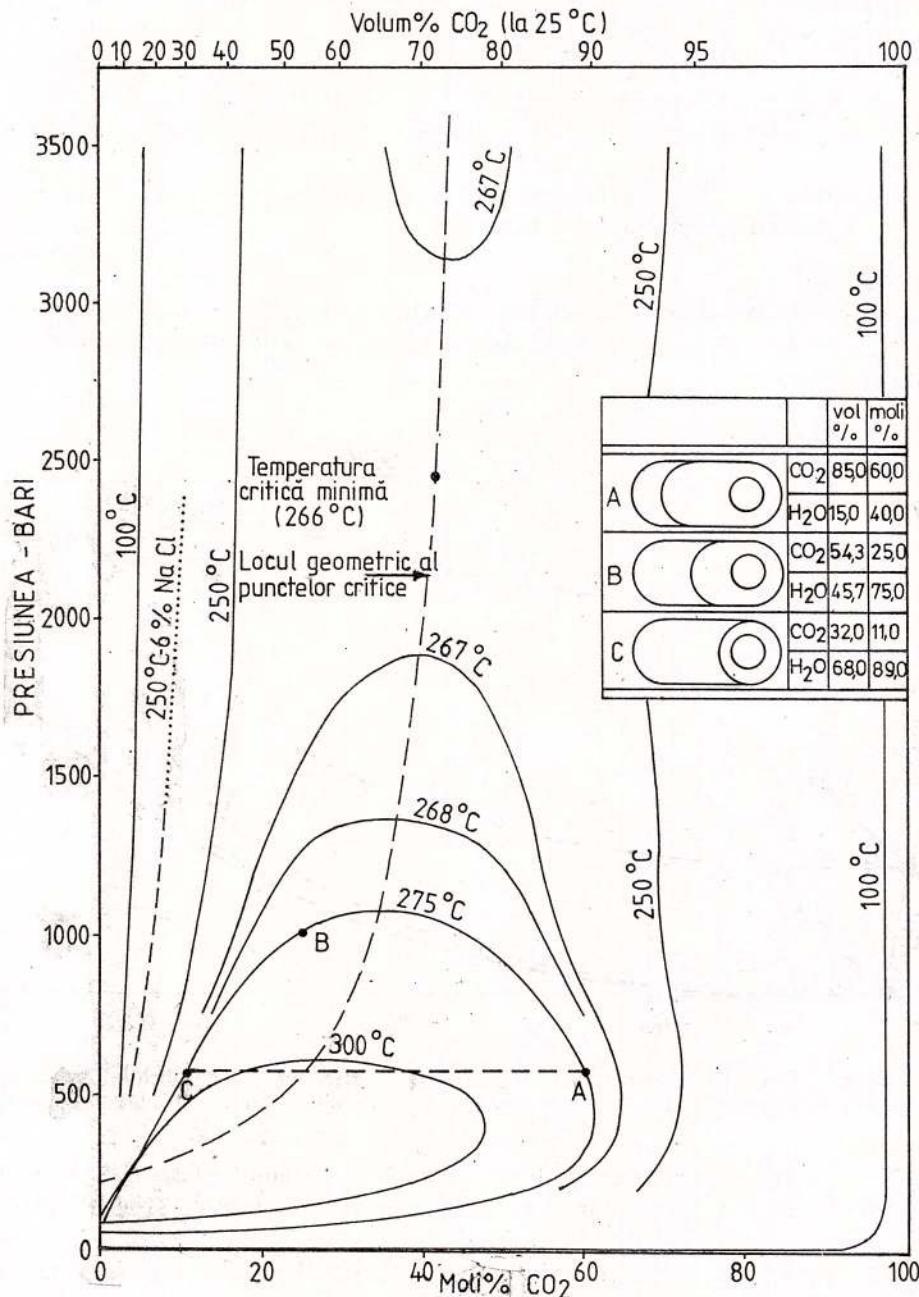


Fig. V. 18. Diagrama P-X a sistemului  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  cu izotermele care indică compozitiile fazelor coexistente. Pe abscisa de sus sunt notate procentele volumetrice ale  $\text{CO}_2$  de-a lungul curbei de vaporii a  $\text{CO}_2$  (64 bari) presupunând că densitățile:  $\text{CO}_2$  lichid,  $\text{CO}_2$  gaz și  $\text{H}_2\text{O}$  lichid sunt de 0,71; 0,24 și  $1,0 \text{ g/cm}^3$ . În diagramă se mai afișă compozitiile celor trei incluzuni în partea inserată, curba critică a sistemului (linii intrerupte) și izotema de  $250^\circ\text{C}$  pentru o soluție de 6 %  $\text{NaCl}$  (Roedder, Bodnar, 1980).

## 2.5. Sistemul CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Sistemul CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O este unul dintre sistemele cu cele mai multe implicații nu numai în geotermobarochimia incluziunilor fluide, ci și în unele probleme de geochemie teoretică și aplicativă.

Studiile lui Wiebe și Gaddy (1939), Hitarov și Malinin (1956), Malinin (1959), Tödheide și Franck (1963), Takenouchi și Kennedy (1965 a, 1965 b), etc. au furnizat numeroase date experimentale privind relațiile P-T-X ale sistemului CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, expuse și interpretate anterior (Pomârleanu 1975, p. 62-64).

O diagramă P-X simplificată a sistemului CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (Fig. V. 18.) compilată după datele lui Tödheide și Franck și ale lui Greenwood și Barnes, cu implicații la determinarea presiunii, temperaturii și compozitiei incluziunilor fluide, este dată de Roedder și Bodnar (1980). Interpretările privind determinarea presiunii sunt făcute, prin prezentarea în zona inserată, a trei incluziuni ipotetice apoase bioxid carbonice și prin examinarea schimbărilor de fază la încălzirea fiecărui tip de incluziune.

Inainte de a examina schimbările de fază, survenite prin încălzirea acestor trei tipuri de incluziuni, să vedem care sunt etapele și modul de omogenizare ale acestora, în concordanță cu diagrama P - X a sistemului CO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O. Transformările de fază examineate în aceste incluziuni, prin încălzire, se desfășoară în două etape: în prima etapă are loc trecerea de la trei faze la două faze și în etapa a doua are loc trecerea de la două faze la o singură fază, marcată prin omogenizarea totală a fazelor din incluziuni.

În cadrul primei etape, omogenizarea, la rândul ei, poate avea loc în trei moduri: prin contracția bulei de gaz până la dispariția ei în fază lichidă, prin dilatarea bulei de gaz până la dispariția CO<sub>2</sub> lichid și prin dispariția bruscă a meniscului lichid CO<sub>2</sub>-gaz CO<sub>2</sub>.

În cea de a doua etapă, trecerea de la două faze la o singură fază se face de asemenea, în trei moduri. Prin contracția bulei de CO<sub>2</sub> lichid până la dispariția ei în soluție apoasă se apreciază că solubilitatea CO<sub>2</sub> în apă, crește odată cu temperatura. În cazul dilatării bulei de CO<sub>2</sub> până la umplerea întregii microcavitați a incluziunii, se remarcă o creștere a solubilității apei în CO<sub>2</sub>. Trecerea de la două faze la una singură mai are loc și prin dispariția bruscă a limitei de separație lichid CO<sub>2</sub>-lichid H<sub>2</sub>O. Această transformare survine la punctul critic al lichidului omogen de pe curba de solubilitate.

Să urmărim în detaliu mersul unor astfel de incluziuni în Figura V. 18. La incluziunea "B" cu un conținut de 25 % moli CO<sub>2</sub>, omogenizarea fazelor CO<sub>2</sub> lichid și CO<sub>2</sub> gaz, în fază lichidă va avea loc la 27° C, corespunzător unei densități de 0,672 g/cm<sup>3</sup>. Pe măsură ce încălzirea sistemului continuă, va avea loc creșterea solubilității reciproce a CO<sub>2</sub> și H<sub>2</sub>O, în funcție de modul de transformare a fazelor discutate mai sus. Această creștere continuă până la 275°C, cand se produce omogenizarea fazelor de CO<sub>2</sub> și H<sub>2</sub>O în fază lichidă constituită din 25 % moli CO<sub>2</sub> și 75 % moli H<sub>2</sub>O. Presiunea internă a fluidului din această incluziune va corespunde presiunii minime de 1000 bari (punctul "B" de pe diagramă). Valori identice de temperatură și presiune sunt caracteristice și unei incluziuni ipotetice cu un conținut de 45 % moli situată în dreapta curbei critice a sistemului CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

Dacă temperatura de 275°C rămâne constantă și presiunea fluidului din incluziuni scade sub 1000 bari, bioxidul de carbon și apa nu se vor mai găsi într-un raport de imiscibilitate completă. Astfel, la 275°C și la presiunea de 575 bari, fluidele bogate în CO<sub>2</sub> (cu 60 % moli CO<sub>2</sub>) și sărace în CO<sub>2</sub> (cu 11 % moli CO<sub>2</sub>) vor coexista. Aceste două fluide de compozitie diferită corespund la incluziunile "A" și "C" cu relațiile de fază respective indicate în zona inserată din Figura V. 18. La o ușoară încălzire fazele de CO<sub>2</sub> din incluziunile "A" și "C" se vor omogeniza la 26°C și respectiv la 28°C, iar omogenizarea completă ale ambelor incluziuni, va avea loc la temperatura de 275°C și la presiunea de 575 bari. Deoarece compozitia este evaluată în mod aproximativ, după măsurătorile volumetrice, presiunea de-a lungul izotermei de 275°C determină o presiune de închidere de 1080 bari, care corespunde cu maximul izotermei de 275°C.

În Pl. III. 1. Fig. 3, 4, 5 se află o serie de microfotografii ale unei incluziuni bioxid carbonice cu o cantitate foarte mică de soluție apoasă (L), la diferite temperaturi: 1:2 la 18°C, 3 la 26°C și 4 la 31°C. Transformările de fază, prin încălzire, au loc în două etape: în prima etapă, trecerea de la trei faze la două faze, în mod treptat, prin contracția bulei de gaz de CO<sub>2</sub> până la dispariția ei în fază lichidă, iar în cea de a doua etapă (care nu figurează în planșă) dilatarea CO<sub>2</sub> lichid până la umplerea întregii microcavitați (380°C).

Interpretările de mai sus se referă la incluziunile care conțin CO<sub>2</sub> și H<sub>2</sub>O în stare pură. În mod obișnuit, incluziunile fluide bioxid carbonice posedă și soluții apoase cu diferite concentrații în săruri, ce complică determinarea parametrilor fizico-chimici de formare a mineralelor. Mai mult decât atât, s-au întâlnit în unele zăcăminte, spre exemplu cel de la Jolotca (Ditrău), unde în incluziuni, alături de soluții apoase cu bioxid de carbon s-au identificat și cristale de halit și alte minerale (Pl. III. 1. Fig. 6). Pentru ilustrarea acestui fapt, în diagrama din Figura V. 18, pe lângă izoterma de 250°C, caracteristică unei incluziuni ce



contine  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$  în stare pură, este trasată și izoterma de  $250^\circ\text{C}$  a solubilității bioxidului de carbon, într-o incluziune care conține 6 % NaCl. La o incluziune care constă din  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$  în stare pură, cu concentrații de 10 % moli  $\text{CO}_2$  și cu o temperatură de omogenizare în stare finală de  $250^\circ\text{C}$ , îi va corespunde pe diagramă o presiune minimă de 750 bari, determinată de punctul de intersecție a perpendiculararei de la abscisa cu izoterma de  $250^\circ\text{C}$ . În cazul unei incluziuni apoase bioxid carbonice cu aceeași concentrație în  $\text{CO}_2$  și aceeași temperatură de omogenizare, dar cu un conținut de 6 % NaCl, presiunea va fi mult ridicată. Presiunea corespunzătoare, determinată prin extrapolare, pe izoterma de  $250^\circ\text{C}$  cu un conținut de 6 % NaCl, va fi de cca 2500 bari.

Discuții asupra sistemului  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , cu implicații la studiul incluziunilor fluide, au loc și în domeniul temperaturilor scăzute.

O diagramă pentru sistemul  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  la temperaturi și presiuni scăzute este reprezentată în Figura V. 19. Linia  $\text{AQ}_1\text{Q}_2\text{B}$  reprezintă curba de descompunere a hidratului de  $\text{CO}_2$ . La stânga acestei linii, hidratul de  $\text{CO}_2$ , indiferent cu care dintre faze se asociază, reprezintă o fază stabilă. Punctele  $\text{Q}_1$  și  $\text{Q}_2$  sunt puncte invariante și fiecare dintre ele sunt în echilibru cu patru faze:  $\text{Q}_1$  se află în echilibru cu fazele  $\text{H-L}_w\text{-I-G}$ , iar  $\text{Q}_2$  cu fazele  $\text{H-L}_w\text{-L}_c\text{-G}$ . Punctul  $\text{Q}_2$ , în mod obișnuit reprezintă temperatura și presiunea critică de descompunere a hidratului.

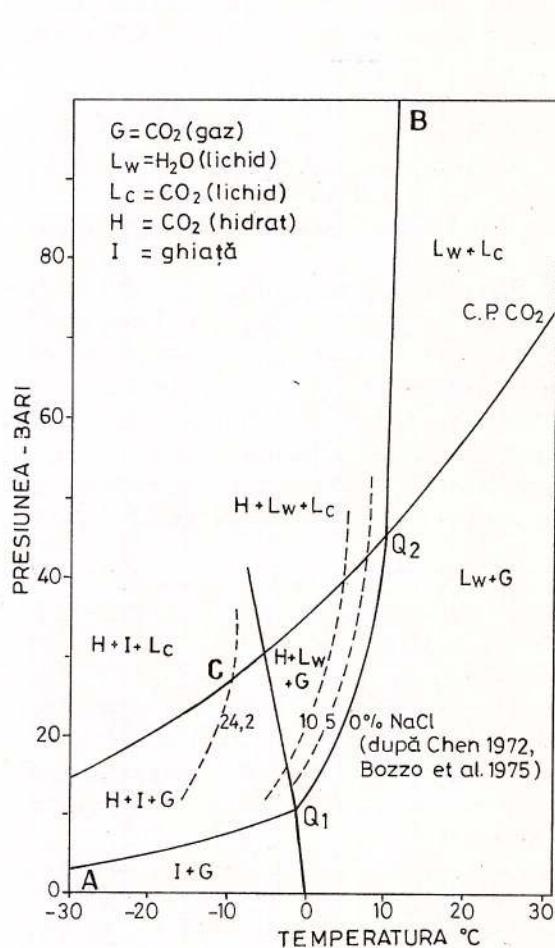


Fig. V. 19. Diagrama P-T a sistemului  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (Collins, 1979).

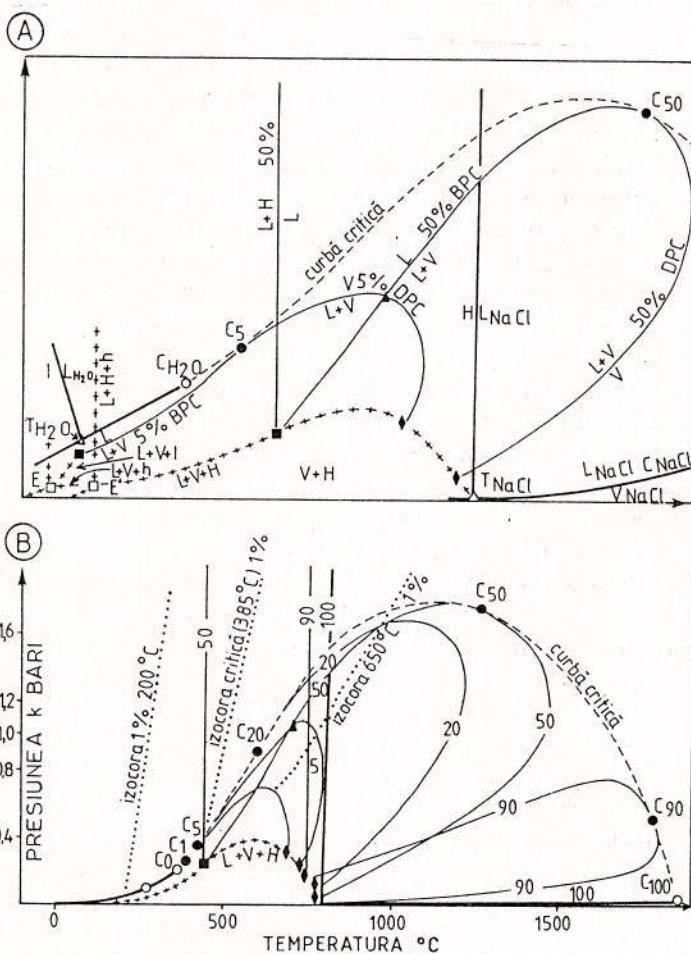


Fig. V. 20. Geometria sistemului  $\text{H}_2\text{O-NaCl}$ : A-proiecția distorsională pe planul T-P și B - proiecția la mărime reală pe planul T-P (Pichavant et al., 1982).

În diagramă mai sunt reprezentate, prin linii intrerupte, curbele de descompunere a hidratului de  $\text{CO}_2$  în echilibru cu soluții de 5 și 10 % NaCl, precum și cu o soluție saturată în NaCl (24.2 % NaCl). Segmentul de curbă  $\text{Q}_2\text{C}$  reprezintă curba univariantă de scădere a temperaturii de descompunere a hidratului de  $\text{CO}_2$  de către conținutul de NaCl în soluție (de la cantități mai mici de 5 % NaCl și până la 24.2 % NaCl) în prezența  $\text{CO}_2$  lichid și  $\text{CO}_2$  gaz.

Studiul incluziunilor fluide, la temperaturi ridicate și scăzute, în sistemul  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , prezintă importanță deosebită la determinarea presiunii, temperaturii, concentrației și a salinității soluțiilor care au generat diferite zăcăminte de minerale utile. Mai mult decât atât, după Barduhn et al., 1962, cități de Collins (1979), hidrații gazoși, printre care și cel al bioxidului de carbon, cristalizând în stare pură din soluții saline, pot fi utilizati și în procesul de desalinizare a apei de mare, în scopul producerii apei potabile.

Recent, Diamond (2001), examinând în detaliu sistemul  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , aduce noi date asupra implicării lui la studiul incluziunilor fluide din minerale.

### 2.6. Sistemul $\text{H}_2\text{O-NaCl}$

Interpretări mai noi, asupra sistemului  $\text{H}_2\text{O-NaCl}$ , cu implicații la incluziunile fluide, au fost făcute de către Weisbrod et al., (1975), Pichavant et al., (1982), Rambroz (1980) și alții.

Sistemul  $\text{H}_2\text{O-NaCl}$  în proiecțiile P-T și T-X, ca și sistemul  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , se caracterizează prin prezența unui component intermediar. În cadrul sistemului  $\text{H}_2\text{O-NaCl}$  acest component este reprezentat de hidrohalit ( $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Din acest motiv, în sistem, la temperaturi scăzute, în diagrama din Figura V. 20, care reprezintă proiecția distorsionată a sistemului  $\text{H}_2\text{O-NaCl}$  în planul T-P apare un punct peritectic invariant E' ( $\text{h}+\text{H}+\text{L}+\text{V}$ ), în care h reprezintă hidrohalit, H - halit, L - lichid și V - vaporii.

Punctul eutectic metastabil (gheață "I" + halit "H" + lichid "L" + vaporii "V") este substituit de eutecticul stabil E (gheață + h + L + V) cu apariția totală a curbei de saturatie invariantă ( $\text{L}+\text{V}+\text{h}$ ), care unește E cu E' (Figura V. 20. A). În diagramă, liniile pline pronunțate reprezintă transformările de fază pentru membrii finali puri, linia intreruptă - curba critică univariantă, iar  $C_5$  și  $C_{50}$ , punctele critice pentru o soluție cu 5 % NaCl și respectiv cu 50 % NaCl. De asemenea, în diagramele (20 A și 20 B), pătratele pline reprezintă lichid saturat, romboedrii plini de vaporii saturati, în timp ce curbele notate prin linii subțiri, sunt limitele de separație ale fazelor pentru sisteme cu compoziții constante de 5 % și respectiv de 50 % NaCl (izopleji). Triunghiul mic plin arată condițiile necesare de T-P pentru un lichid cu 50 % NaCl care să coexiste cu o fază de vaporii imiscibilă de 5 % NaCl. În diagramă mai figurează grupul de litere BPC, pentru curba punctului de fierbere și DPC pentru curba punctului de condensare.

Spre deosebire de sistemul  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , la sistemul  $\text{H}_2\text{O-NaCl}$ , curba de saturatie ( $\text{L}+\text{V}+\text{H}$ ) nu intersectează curba critică (Fig. V. 20 A). În schimb, punctele critice ale sistemului  $\text{H}_2\text{O-NaCl}$ , ca și la celelalte sisteme binare, reprezintă puncte specifice ale suprafeței de imiscibilitate în care proprietățile a două faze fluide, coexistente și imiscibile, devin identice.

În Figura V. 20 A mai apar și doi izopleji (secțiuni izocompoziționale proiectate în planul T-P) cu 5 și respectiv, 50 % NaCl, iar în Figura V. 36 B apar cinci izopleji cu 1, 5, 20, 50 și 90 % NaCl, cu punctele critice corespunzătoare:  $C_1$ ,  $C_5$ ,  $C_{20}$ ,  $C_{50}$  și  $C_{90}$ . La toți acești izopleji, buclele de imiscibilitate se evidențiază clar. Limitele celor doi izopleji (5 și respectiv 50 % NaCl) din Figura V. 20 A, constau din două ramuri: curba punctului de fierbere (BPC,  $\text{L}+\text{V}=\text{L}$ ) și curba punctului de condensare (DPC,  $\text{L}+\text{V}=\text{V}$ ), care se intersectează una cu alta la punctul pentru fiecare compozitie notat cu un triunghi plin.

Pentru orice compozitie dată, izocorele își au originea pe curba de imiscibilitate corespunzătoare la o temperatură care depinde de densitatea globală a fluidului: pe BPC, dacă volumul molar este mai mic decât cel critic și pe DPC, dacă volumul molar este mai mare decât volumul critic (Pichavant et al., 1982). Izocorele în acest caz pătrund în domeniul fluidului omogen (monofazic) fără să mai intersecteze limita de imiscibilitate.

În planul T-P (Fig. V. 20 B), delimitat de curba critică și de curba de saturatie: halit+lichid+vaporii ( $\text{H}+\text{L}+\text{V}$ ), fiecare punct la o temperatură și presiune specifică, reprezintă intersecția curbei de fierbere (BPC) de o anumită compozitie și a curbei de condensare (DPC), de o altă compozitie dată. Astfel, condițiile de temperatură ( $700^\circ\text{C}$ ) și de presiune (1060 bari) corespund cu punctul de intersecție al curbei de fierbere (BPC) cu 50 % NaCl și al curbei de condensare (DPC) cu 5 % NaCl. Cu alte cuvinte, curba de fierbere a fluidului cu 50 % NaCl și accea de condensare a fluidului cu 5 % NaCl, se intersectează la aceleași valori de temperatură și presiune ( $700^\circ\text{C}$  și 1060 bari). Din exemplul dat, rezultă că o soluție cu 50 % NaCl și un gaz (vaporii) cu 5 % NaCl, pot coexista în echilibru numai la  $700^\circ\text{C}$  și 1060 bari, iar vaporii corespunzători trebuie să conțină 5 % NaCl.

În mod similar, tot din diagrama 20 B, rezultă că dacă un fluid cu 1 % NaCl se condensează la o temperatură de  $600^\circ\text{C}$  și la o presiune de 700 bari, lichidul corespunzător trebuie să fie o soluție cu 50 % NaCl. Din exemplele menționate, rezultă că orice punct în coordonatele T-P poate fi aplicat la determinarea concentrației în NaCl a unei soluții din incluziuni. În diagramă, pe lângă cei cinci izopleji cu punctele critice respective ( $C_1$ ,  $C_5$ ,  $C_{20}$ ,  $C_{50}$ ,  $C_{90}$ ) se mai află și trei izocore cu 1 % NaCl (izocora de  $200^\circ\text{C}$ , cea a punctului



critic de  $385^{\circ}\text{C}$  și izocora de  $650^{\circ}\text{C}$ ).

#### 2.6.1. Aplicații ale sistemului $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ la studiul incluziunilor fluide

Pentru explicarea comportării schimbărilor de fază ale soluțiilor din incluziuni în sistemul  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$  s-a recurs la diferite izocore în coordonatele P-T (Weisbrod et al., 1975).

Date mai complete asupra comportării fluidelor din incluziuni și a interpretării lor în sistemul  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ , mai ales sub aspect al imiscibilității, în diagrama P-T, au fost menționate de către Pichavant et al., (1982) și Rambroz et al., (1982).

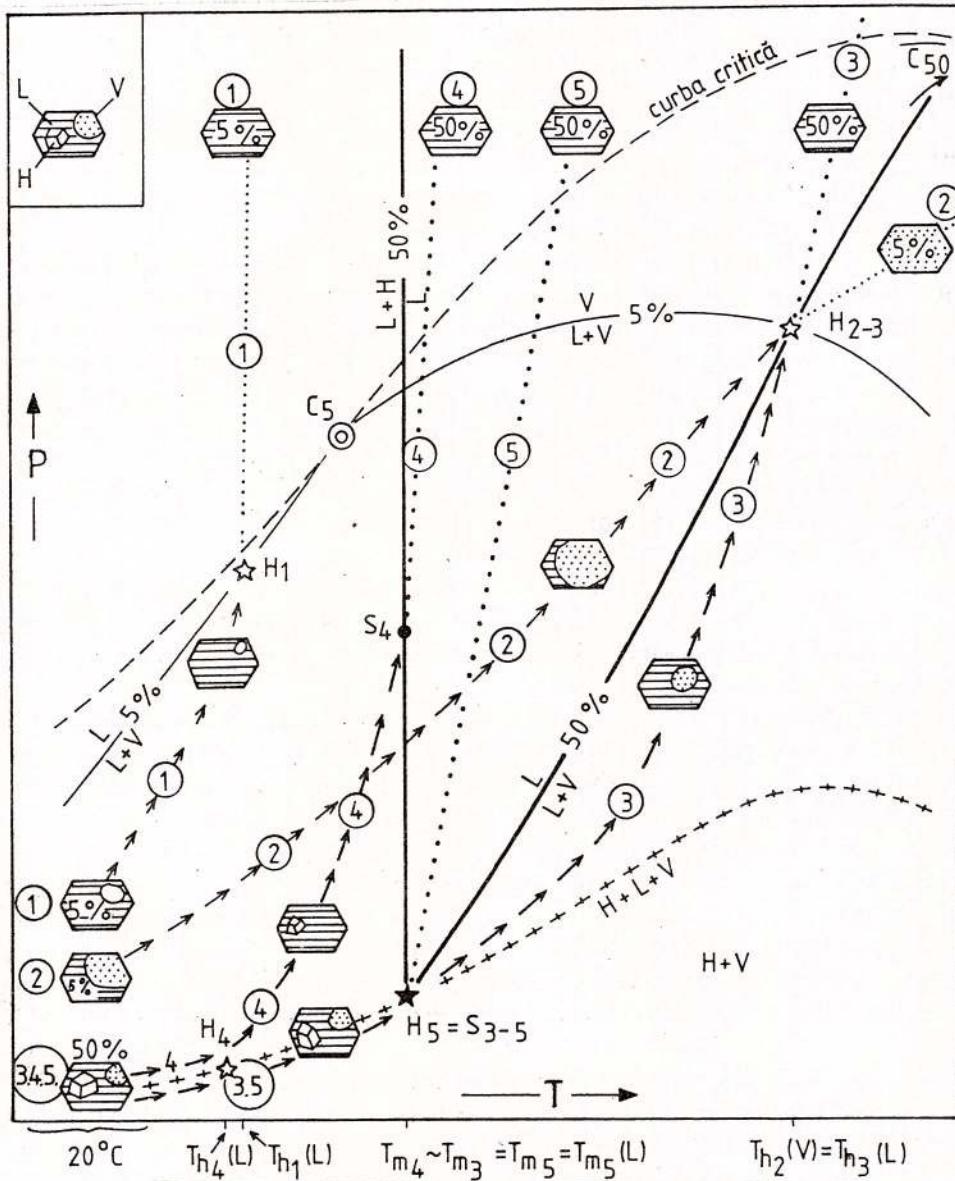


Fig. V. 21. Condițiile de captare și comportare izocorice în proiecția P-T a inclusiunilor fluide, în sistemul  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$  (Pichavant et al., 1982).

Pentru interpretări pe diagrama P-T s-au luat 5 inclusiuni cu concentrații de 5 și 50 % NaCl (Fig. V. 21). S-a plecat de la premiza că inițial într-o inclusiune a fost captat numai un fluid omogen. Deși acest fluid era în echilibru cu altul imiscibil, fiecare din acele cinci inclusiuni se presupune că au fost captate de-a lungul izocorelor respective.

În Figura V. 21, prin steluțe goale ( $H_1$  și  $H_{2-3}$ ) sunt indicate condițiile de omogenizare (temperatura corespunzătoare  $T_h$  în stare lichidă (L), sau în stare gazoasă (V)). Steluța plină ( $H_5=S_{3-5}$ ) reprezintă condițiile de omogenizare și respectiv de topire ale halitului. Cerculețul plin ( $S_4$ ) indică condițiile de dizolvare

("topire") ale halitului (care corespund temperaturii  $T_m$ ). Linia notată prin cruciulițe, reprezintă curba de saturatie ( $H+L+V$ ), iar curba cu linii intrerupte este curba critică. De asemenea, în planul P-T sunt proiecțăți doi izopleți: unul pentru o soluție apoasă de 5 % NaCl reprezentat prin linii pline, săgeți și puncte subțiri și altul pentru o soluție de 50 % NaCl, notat prin linii, săgeți și puncte mai groase. Punctele critice corespunzătoare sunt  $C_5$  și  $C_{50}$ . În cazul izopletului de 50 % NaCl, liniile groase reprezintă limitele de fază, săgețile - traекторiile izocorice TP în domeniile bifazice și liniile punctate notifică traectoriile izocorice în planul T-P, pentru domeniul fluidului omogen (denumite "izocore autentice" Pichavant et al., 1982).

Aspectele corespunzătoare celor cinci fluide la temperatura mediului ambiant și de-a lungul diferitelor traectorii izocorice la temperaturi ridicate, pot fi urmărite în Figura V. 21.

Incluziunea 1 cu salinitate de 5 % NaCl și densitate ridicată se omogenizează în fază lichidă la  $H_1$ .

Incluziunea 2 cu un conținut de asemenea de 5 % NaCl, dar de densitate joasă, se omogenizează în stare gazoasă la  $H_{2-3}$ . În incluziunea 3 cu 50 % NaCl, de densitate moderată, halitul se dizolvă la  $H_5=S_{3-5}$ , iar omogenizarea în stare lichidă are loc la  $H_{2-3}$ . Acest fapt arată că temperatura de topire a halitului din incluziunea 3, este mai mică decât temperatura de omogenizare:  $T_m < T_{h3j}$ . Incluziunea 4 cu 50 % NaCl, se caracterizează printr-o densitate ridicată. În acest caz, fază gazoasă (V) dispare la  $H_4$ , iar halitul se dizolvă la  $S_4$ . Deci,  $T_{h4} < T_{m4}$ . Incluziunea 5, cu 50 % NaCl și cu densitatea între aceea a incluziunilor 3 și 4, omogenizarea în stare lichidă și temperatura de dizolvare a halitului are loc în condiții de temperatură și presiune corespunzătoare punctului  $H_5=S_{3-5}=T_{h5}$ .

Primele două tipuri de incluziuni sunt caracteristice mineralelor hidrotermale, pneumatolice precum și mineralelor din metamorfite, aparținând faciesului șisturilor verzi, iar ultimele trei tipuri se întâlnesc mai ales în pegmatite, skarne, în zăcăminte porphyry copper, molibden, etc.

În Plansa III. 2. sunt reprezentate trei incluziuni trifazice: L+G+H cu diferite grade de umplere și raporturi variante de fază, ce aparțin ultimelor trei tipuri. Incluziunea (Fig. 1) dintr-un cristal de calcit din skarnele magneziene de la Tibleș (Pomărleanu et al., 1982), în care temperatura de topire a halitului este mai mică decât temperatura de omogenizare (prin dispariția fazei de gaz). Același tip de fluid, deși faza de gaz predomină, aparține și incluziunea (Fig. 2) dintr-un cristal de cuarț de la Jolotca (Ditrău). Incluziunea (Fig. 3) din aceeași ocurență de cuarț ca incluziunea (2), aparține celui de-al patrulea tip. Prin încălzire dispare mai întâi faza de gaz și apoi se dizolvă halitul.

Sistemul  $H_2O-NaCl$ , cu implicații în studiul incluziunilor fluide, poate fi examinat și la temperaturi negative.

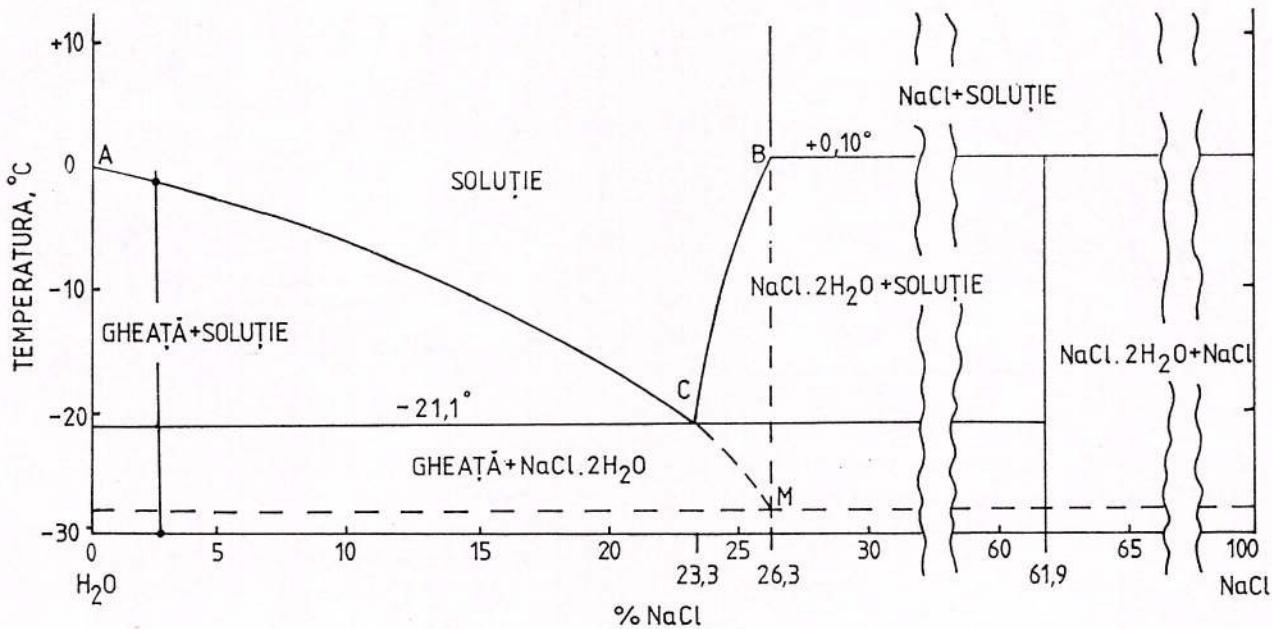


Fig. V. 22. Diagrama T-X la temperaturi joase a sistemului  $H_2O-NaCl$  (Roedder, 1962).

Proiecția T-X în domeniul temperaturilor joase a sistemului  $H_2O-NaCl$ , în echilibru cu vaporii la o presiune totală de 1 bar este reprezentată în Figura V. 22. Cu ajutorul curbei A-C, care delimită domeniul soluție-

gheață+soluție, cunoscând depresiunea punctului de congelare (temperatura de topire a ultimului cristal de gheață din incluziune) se poate determina concentrația soluției din incluziuni exprimată în wt % NaCl.

În diagramă, prin congelare, pe lângă gheață, mai apare hidrohalit ( $\text{NaCl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ). Aceasta se topește în mod incongruent la  $+0,1^\circ\text{C}$ , rezultând  $\text{NaCl}$  și lichid "B", iar în punctul  $-20,8^\circ\text{C}$  formează cu gheață și lichidul "C" un eutectic. Hidrohalitul, după Roedder (1984 a), prezintă două trăsături caracteristice: este lent la cristalizare, formând o asociere metastabilă cu gheață și  $\text{NaCl}$  cu indicarea unei topituri eutectice pentru a forma lichidul de compozitie M la  $\sim -28^\circ\text{C}$ , și lent la topire persistând chiar la  $4^\circ\text{C}$  mai sus de punctul real de topire.

Pentru explicarea mecanismului transformărilor de fază cu ajutorul diagramei de mai sus, în Planșa III. 3. se află o serie de 8 microfotografii, cu indicarea schimbărilor de fază prin congelare, a unei incluziuni dintr-un cristal de cuarț asociat cu baritină din cadrul mineralizației de pe aliniamentul Marca-Malcoci (Dobrogea de Nord). În Figura 1, incluziunea se află la  $+18^\circ\text{C}$ . La  $-52^\circ\text{C}$  bula de gaz, ca urmare a dilatării soluției prin congelare, s-a micșorat (Fig. 2). Lichidul prin congelare, "gheață", este astăzi transparent încât nu se distinge de lichidul inițial din Figura 1. Această proprietate este caracteristică incluziunilor de salinitate joasă. În Figura 3, la  $-24^\circ\text{C}$  are loc prima fuziune a gheții (apariția punctului eutectic) care se grupează în cristale mărunte izolate, iar la  $-16,5^\circ\text{C}$  are loc recristalizarea gheții (Fig. 4), care continuă până la  $-10,5^\circ\text{C}$  (Fig. 5). Printr-o ușoară încălzire, printre particulele mari rotunjite de gheață și lichid, își face apariția și faza de gaz (Fig. 6), iar la  $-2^\circ\text{C}$  mai persistă ultimul cristal de gheață (Fig. 7), pentru că la  $-1,6^\circ\text{C}$  să dispară complet (Fig. 8). După comportarea incluziunilor la  $-1,6^\circ\text{C}$  se inscrie acest punct pe curba A-C (Fig. 22). Linia paralelă cu axa temperaturilor negative, trasată din acest punct, va intersecta axa concentrației în punctul 2,8 care reprezintă salinitatea soluției respective exprimată în wt % NaCl.

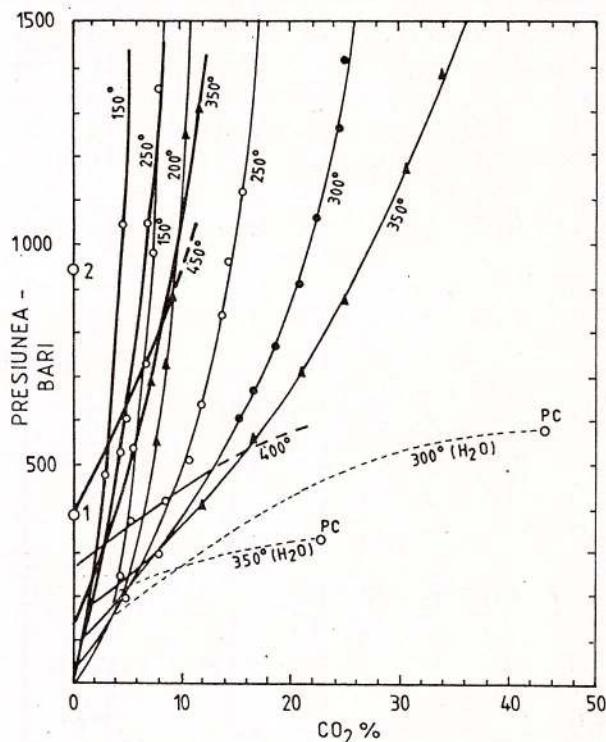


Fig. V. 23. Curbele de solubilitate a  $\text{CO}_2$  în soluții de  $\text{NaCl}$ : pentru 6 %  $\text{NaCl}$  (liniile subțiri) și pentru 20 %  $\text{NaCl}$  (liniile groase), după datele lui Takenouchi și Kennedy, 1965 b).

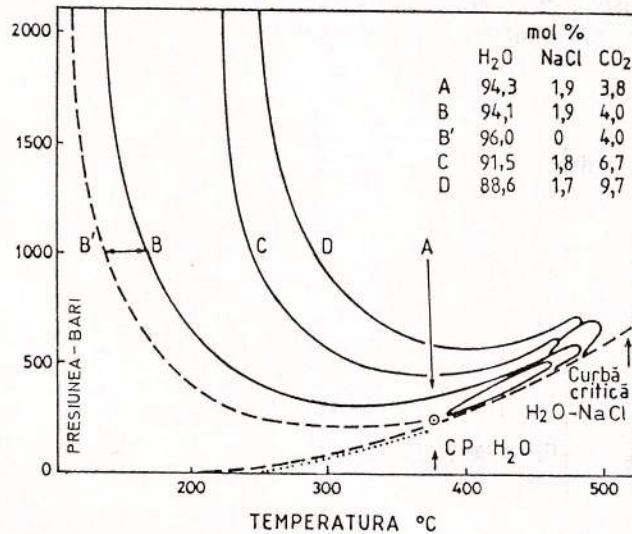


Fig. V. 24. Curbele limite de fază izopletice a părții bogate în  $\text{H}_2\text{O}$  din sistemul  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$  în planul P-T. Raportul  $\text{H}_2/\text{NaCl}$  este de 6%  $\text{NaCl}$  în soluție pentru toate curbele cu excepția lui B' (Gehrig et al., 1979 - cități de Roedder, 1984 a).

### 3. Sisteme cu trei compoziții

#### 3. 1. Sistemul $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$

Tachenouki și Kennedy (1965 b), cercetând sistemul  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$  la temperaturi între  $150^\circ\text{C}$  și  $450^\circ\text{C}$  și presiuni până la 1400 bari, în soluții de concentrație de 6 și 20 %  $\text{NaCl}$ , ajung la concluzii similare asupra

solubilității  $\text{CO}_2$  în soluții, ca și cele expuse la sistemul  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2 - \text{CaCl}_2$ . Rezultatele lor arată că la o concentrație de 6 % NaCl, solubilitatea  $\text{CO}_2$  se reduce la aproximativ jumătatea valorii pentru apă pură. Prin suprapunerea curbelor de solubilitate ale  $\text{CO}_2$  în sistemul  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$  (Fig. V. 23), pentru concentrații de 6 % NaCl și 20 % NaCl, se constată că, atât presiunile cat și punctele critice ale sistemului, iau valori din ce în ce mai ridicate. Acest fapt arată că, sub presiunea adecvată, soluțiile pot să existe în stare lichidă și la temperaturi de  $500^\circ\text{C}$  și  $600^\circ\text{C}$ .

Gehrig et al., (1979), citați de Roedder (1984 a), au extins datele experimentale asupra acestui sistem pentru 6 % NaCl până la  $500^\circ\text{C}$  și 2000 bari (Fig. V. 24). Curbele limitelor de fază izopletice (compoziție constantă) în planul T-P, arată un maximum de temperatură și un minimum de presiune. Dacă se compară curbele izopletice B și B' se poate constata că adaosul de 6 % NaCl ridică curba punctului de fierbere nu mult peste  $30^\circ\text{C}$  în domeniul de presiune ridicată, iar maximul pentru câmpul a două faze fluide, crește cu  $100^\circ\text{C}$ . În mod obișnuit punctul critic pentru o soluție de  $6^\circ\text{C}$  NaCl este aproximativ de  $440^\circ\text{C}$ .

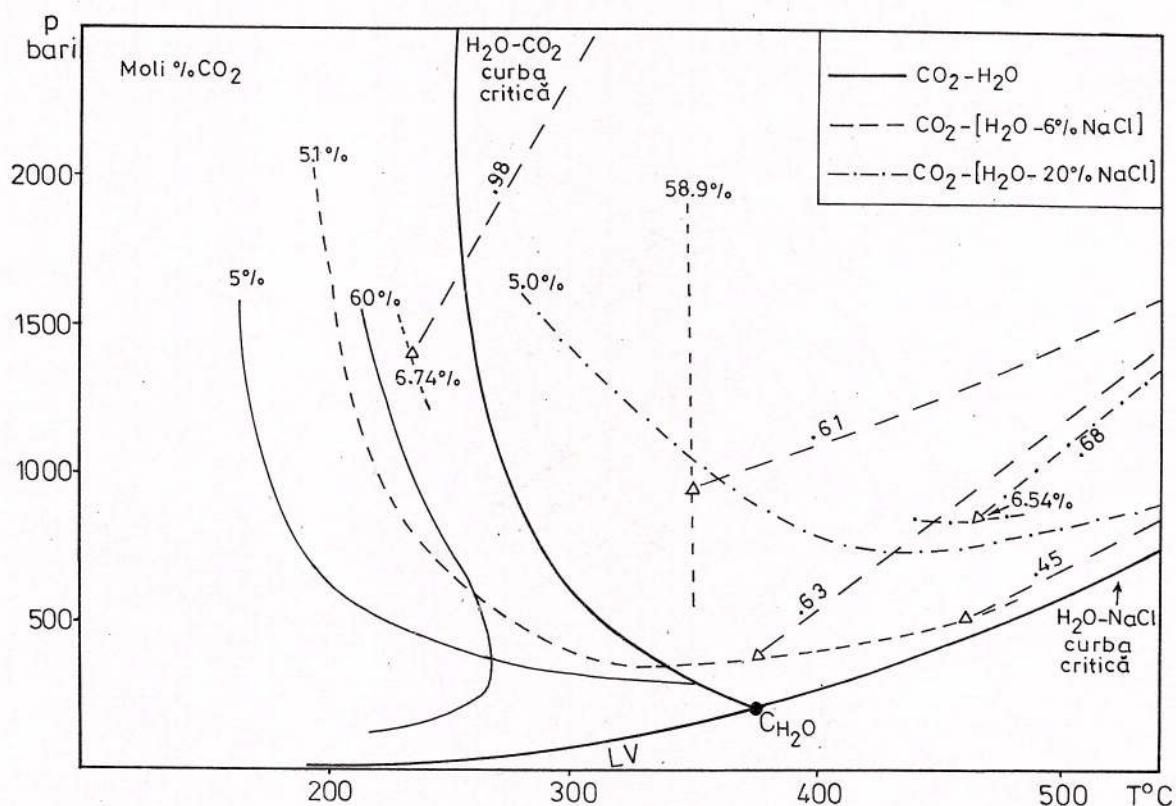


Fig. V. 25. Proiecția P-T cu indicarea efectului de adăugare a NaCl, asupra extinderii regiunii bifazice în sistemul ternar  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$  (Pichavant et al., 1982).

În Figura V. 25 se poate observa că, pe măsura creșterii cantităților de NaCl în sistemul  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ , curbele de imiscibilitate izopletice se deplasează spre temperaturi din ce în ce mai ridicate. În cazul creșterii concentrației de  $\text{CO}_2$  în sistemul  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$  (de la 5 % la 5,1 % moli  $\text{CO}_2$ ) aceleași limite se deplasează spre presiuni mai ridicate.

In diagrama din Figura V. 25, care arată influența adaosului de NaCl asupra extinderii domeniului bifazic în sistemul  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ , prin linii groase sunt reprezentate: curba de separare lichid - vapori (LV) pentru sistemul  $\text{H}_2\text{O}$  și curbele critice pentru sistemele binare  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ . Curbele notate prin linii subțiri reprezintă: limitele bifazice și aria de miscibilitate completă care se află la dreapta limitelor: numerele de pe fiecare curbă se referă la concentrația în moli %  $\text{CO}_2$  a amestecului. Liniile "drepte" subțiri intrerupte reprezintă izocorele sistemului ternar și se referă la amestecul  $\text{CO}_2-(\text{H}_2\text{O}-6\% \text{NaCl})$ . Amestecul  $\text{CO}_2 - (\text{H}_2\text{O}-20\% \text{NaCl})$  este codificat prin linii intrerupte cu punct. Numerele de-a lungul fiecărei izocore reprezintă densitățile amestecului ternar.

Unele din curbele de imiscibilitate izopletică în sistemul  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$  se definesc printr-un minim de temperatură (ca și în sistemul  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ ) și un minim de presiune. Minimul de presiune, după cum se

observă în diagrama V. 25, este determinat de curba  $\text{CO}_2$ -( $\text{H}_2\text{O}$ -20 % NaCl) cu 5 % moli  $\text{CO}_2$  și de curba  $\text{CO}_2$ -( $\text{H}_2\text{O}$ -6 % NaCl) cu 5,1 % moli  $\text{CO}_2$ .

Lacuna de imiscibilitate în sistemul  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CO}_2$ -NaCl, pentru diferite compozitii specifice globale, a fost localizată de Gehrig (1980) citat de Pichavant et al., (1982). Deși nu se cunoaște compozitia separată a fluidelor coexistente, totuși – după Pichavant et al., (1982) – se poate face o separare evidentă a celor trei componente între fazele imiscibile. Faza de vaporii trebuie să fie bogată în  $\text{CO}_2$  și foarte săracă în NaCl, iar cea lichidă trebuie să fie bogată în  $\text{H}_2\text{O}$  și NaCl și săracă în  $\text{CO}_2$ . Destul de sugestiv se confirmă aceste afirmații prin prezența în cristalele de cuarț filonian din mineralizațiile de la Jolotca (Ditrău) a incluziunilor destul de complexe de tipul  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CO}_2$  cu puțin NaCl și de tipul  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CO}_2$ -halit (saturate în NaCl, (Planșa III, Fig. 4, 5, 6).

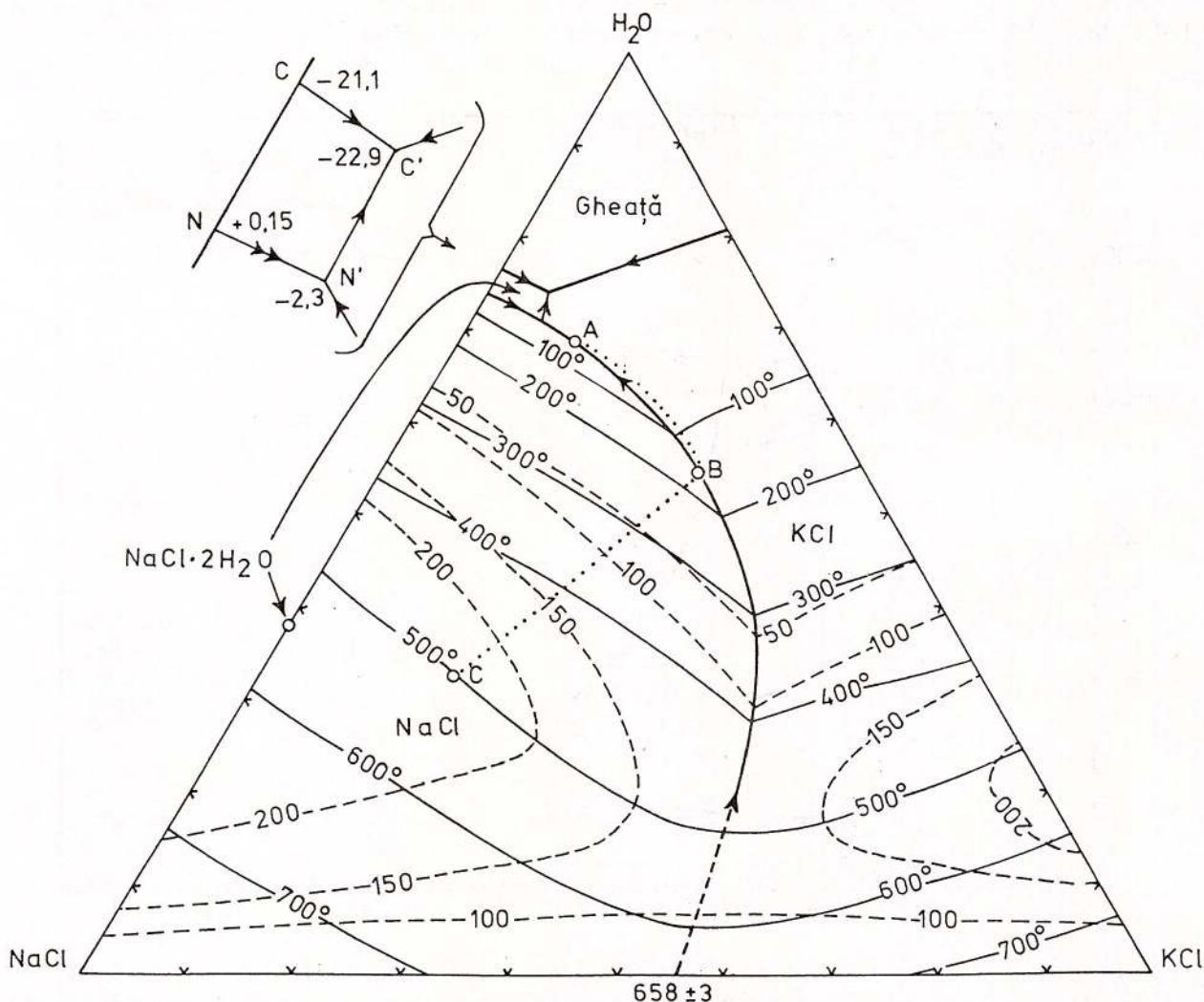


Fig. V. 26. Diagrama de fază a sistemului NaCl-KCl- $\text{H}_2\text{O}$  cu indicarea izotermelor (liniile continue subțiri) și a izobarelor, reprezentate prin linii întrerupte (Roedder, 1984 a).

### 3.2. Sistemul $\text{H}_2\text{O}$ -NaCl-KCl

În cazul mineralizațiilor porphyry copper și de skarn, pe lângă incluziunile fluide bifazice (lichid-gaz), s-au întâlnit și incluziuni tri- și polifazice de tipul: lichid-vaporii-halit; lichid-vaporii-halit-silvină și alte componente minerale transparente și opace (Pomărleanu, Întorsureanu 1982, Pomărleanu et al., 1988, etc). Incluziuni de tipul  $\text{H}_2\text{O}$ -vaporii-halit-silvină s-au studiat și în mineralizațiile de Jolotca (Pomărleanu et al., 1984, Pintea 1991). Cateva incluziuni de acest tip sunt reprezentate în Planșa III. 4., Fig. 1, 2, 3.

Pentru explicarea comportării fazelor lichid-vaporii-halit-silvină din incluziuni, trebuie să se cunoască solibilitățile reciproce ale NaCl și KCl în  $\text{H}_2\text{O}$ . Datele experimentale disponibile din literatura de specialitate

au servit lui Roedder (1971 b) la construirea unei diagrame parțiale a sistemului  $H_2O-NaCl-KCl$  și care ulterior, cu unele modificări și completări, a fost aplicată la determinarea condițiilor de T-P-X (Bodnar, Beane 1980, Roedder 1984 a și alții).

In acest scop, neluând în considerare și alți compoziții, s-a plecat de la faptul că, mediul geochemical din incluziuni are compoziția sistemului  $H_2O-NaCl-KCl$  pur.

În Figura V. 26 este reprezentată diagrama de fază pentru suprafața vaporilor saturati din acest sistem. Această diagramă poate fi aplicată la studiul incluziunilor fluide care conțin  $H_2O$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$ , numai în cazul când în acestea s-au observat cristale de halit și silvină.

În diagrama ternară de mai sus conținuturile de  $H_2O$ ,  $NaCl$  și  $KCl$  sunt exprimate în procente de greutate, izotermele ( $^0C$ ) sunt reprezentate prin linii continue subțiri, iar izobarele ( $Kg/cm^3$ ) prin linii intrerupte. Pentru simplificarea diagramei, detaliile ariei de temperatură joasă sunt reprezentate schematic în stânga diagramei.

Liniile punctate AB și BC din diagramă, reprezintă drumul parcurs de faza fluidă, la încălzire, într-o incluziune care, pe langă soluție apoasă+vapori, mai conține cristale de  $NaCl$  și  $KCl$ . Pentru exemplificarea acestui parcurs se admite că  $KCl$ , la încălzire, se dizolvă la  $150^0C$ , iar  $NaCl$  la  $500^0C$ .

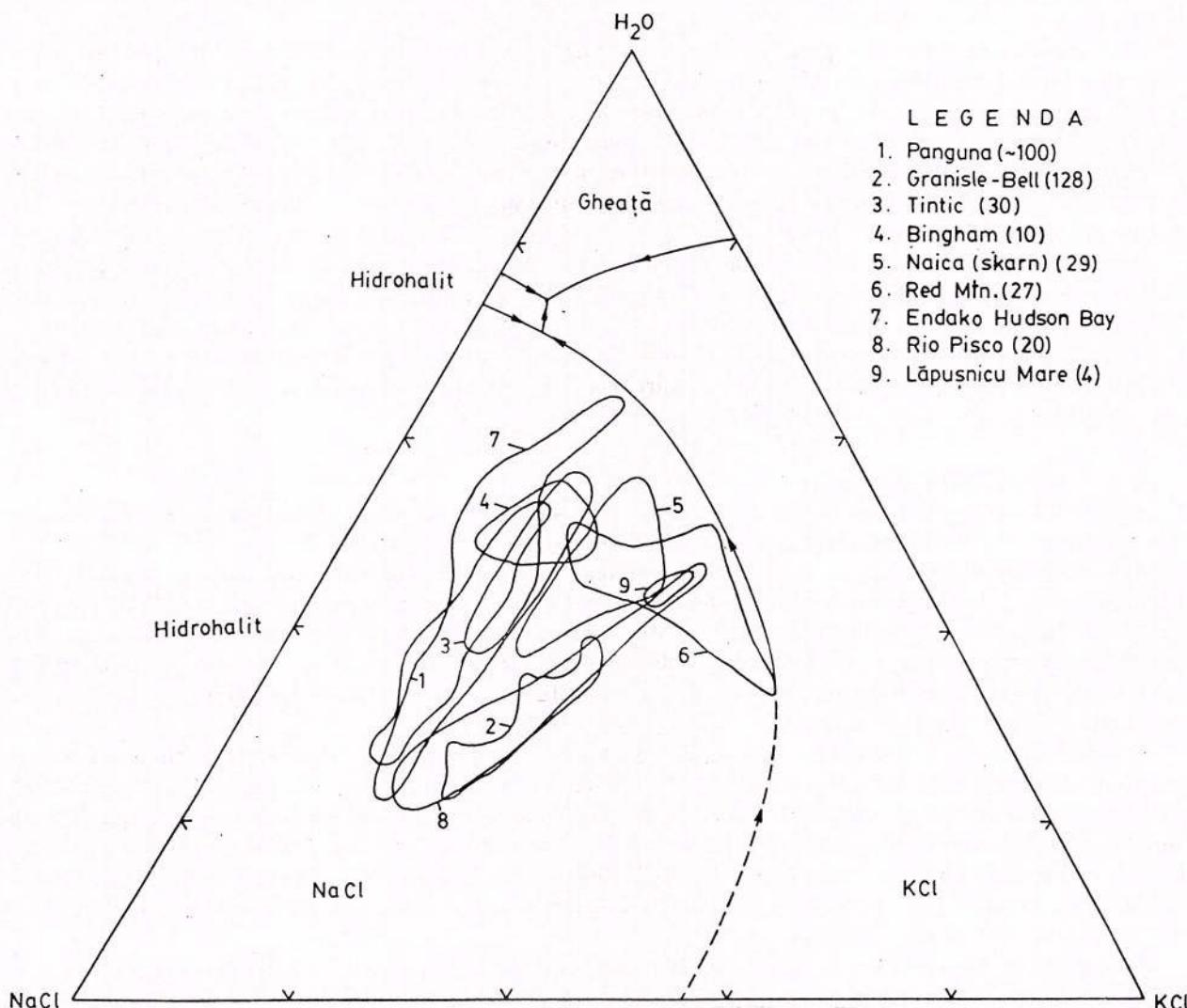


Fig. V. 27. Diagrama sistemului  $NaCl-KCl-H_2O$  cu reprezentarea ariilor compozitionale ale incluziunilor fluide din diferite zăcăminte porphyry copper, la care s-a adăugat și aria notată cu 9 reprezentând zona compozitională a incluziunilor fluide din mineralizația de la Lăpușnicu Mare (Banat). Numărul de incluziuni măsurate este dat în paranteze (Roedder, 1984 a).

În condițiile temperaturii ambiante de observație la microscop, se presupune că mediul geochemical din incluziuni ( $H_2O-NaCl-KCl$ ) se află în punctul A unde izoterna de  $25^0C$  intersectează curba de separație

pentru  $H_2O-NaCl-KCl$ . La încălzire, fluidul de incluziune dizolvă KCl și se deplasează pe curba limită până în punctul B, delimitat de intersecția curbei de separație cu izoterma de  $150^0C$ , unde KCl s-a dizolvat complet. În punctul B, incluziunea constă din soluție și un cristal de NaCl. Continuând încălzirea, începe dizolvarea halitului, iar întregul sistem se deplasează de-a lungul dreptei BC, spre vârful NaCl din diagramă. Când temperatura de dizolvare completă a halitului este atinsă (punctul de topire  $T_m$  al NaCl), sistemul se află în punctul C definit de intersecția dreptei BC cu izoterma de  $500^0C$ . Compoziția fluidului din incluziune la punctul C, după datele rezultate din diagramă, corespunde la 49,0 % NaCl și numai 32,4 %  $H_2O$ . Dacă se ține seama și de izobarele trasate, se poate face o evaluare și a presiunii de vaporii care depășește 200 bari.

O aplicare a metodologiei expusă în diagrama de mai sus, a fost însușită de mai mulți cercetători în scopul determinării compozиției fluidelor mineralizante din unele zăcăminte porphyry copper. În diagrama din Figura V. 27, pe baza temperaturii de dizolvare a halitului și silvinei din incluziuni sunt conturate ariile compozиțiilor fluidelor mineralizante pe zăcăminte individuale (Roedder 1984 a). Unele arii compozиționale sunt alungite spre direcția NaCl.

Determinăriile conținuturilor de KCl și NaCl pentru mineralizația de la Lăpușnicu Mare, conturează o arie restrânsă notată în diagramă cu cifra 9. După cum rezultă din diagramă, aria compozиției incluziunilor fluide pentru mineralizația porphyry copper de la Lăpușnicu Mare, se află în interiorul celei de la Red Mountain (după Bodnar și Beane, 1980).

Pe baza datelor obținute asupra temperaturii de dizolvare a halitului și silvinei din fluidul ce se află în incluziuni, se poate determina, alături de concentrația soluțiilor, și raportul K/Na. Cunoscând valorile acestui raport se calculează temperatura reală de depunere a mineralizațiilor porphyry, se localizează zona centrală și se pot elucida procesele de alterare, destul de răspândite, în aceste zăcăminte. În cadrul mineralizațiilor de la Lăpușnicu Mare, dacă se iau limitele temperaturii de dizolvare a halitului ( $280-310^0C$ ) și cele ale silvinei ( $190-220^0C$ ) determinate anterior (Pomârleanu, Întorsureanu, 1982) și se calculează conținutul mediu de sivină (25 % KCl și cel mediu de halit 24 % NaCl), se obține o valoare medie a raportului  $K/Na=1,40\%$ .

Valoarea raportului K/Na a fluidelor din incluziunile de la Lăpușnicu Mare este mai mare decât cele din mineralizația de la Bingham Utha ( $K/Na=0,26\%$ , Roedder 1971 b), dar se încadrează între limitele mineralizațiilor porphyry copper de la Red Mountain, Arizona ( $K/Na=0,52 \sim 1,76$  Bodnar, Beane 1980).

Conținutul ridicat al raportului K/Na în mineralizația de la Lăpușnicu Mare reflectă reacții de alterare intense, cu aporturi ridicate de K, fapt ce se confirmă și prin prezența biotitului de neoformăție în stockwerkul de monzonite în care este localizată această mineralizație.

### 3.3. Sistemul $H_2O-NaCl-CaCl_2$

După cum s-a menționat anterior, Predețeanu, Popescu (2000) au arătat că în filoanele de cuarț aurifer din metamorfitele din Leaota, incluziunile fluide conțin în soluție  $CaCl_2$  și NaCl.

Recent Fernández-Caliani et al., (1996), examinând incluziunile din wollastonit, în zona de skarn de la Merida (Spania), la temperatura camerei, au constatat că acestea conțin soluție apoasă, o bulă de vaporii și mai multe faze cristaline (wollastonit, calcit, apatit, cuarț, halit și silvină). O estimare generală a compozиției a fost făcută pentru două tipuri de incluziuni fluide caracterizate printr-un grad ridicat de salinitate totală de la 52 % pentru tipul I și până la 69 % pentru tipul II. În ambele tipuri de incluziuni s-a remarcat un conținut de  $CaCl_2$  destul de ridicat (de la 39 % și până la 45 %).

Plecând de la aceste constatări, autorii sus menținăți, la interpretarea datelor microtermometrice s-au servit de diagrama sistemului  $H_2O-NaCl-CaCl_2$ . O parte din diagramă este reprezentată în Figura V. 28. Punctele reprezentative ale conținutului fluidului rezidual sunt proiectate în două câmpuri corespunzătoare incluziunilor fluide de tipul I și tipul II. Intervalul de salinitate calculat variază de la 25 % ( $NaCl+CaCl_2$ ) pentru incluziunile de tipul I conținute în wollastonitul skarnifer situat la o distanță relativ mare față de contactul cu granit și până la 30-40 % ( $NaCl+CaCl_2$ ) pentru incluziunile fluide de tipul II din skarnul situat în vecinătatea contactului cu granit.

Incluziuni fluide similare s-au observat și în wollastonitul din skarnele de la Băița Bihor situate la contactul banatitelor cu calcarale mezozoice. Din cele peste 20 de incluziuni fluide polifazice supuse analizei microtermometrice s-a calculat informativ gradul de salinitate totală, variind între 28 și 37 % ( $NaCl+CaCl_2$ ), încadrându-se între cele două tipuri de incluziuni ale wollastonitului de la Merida.

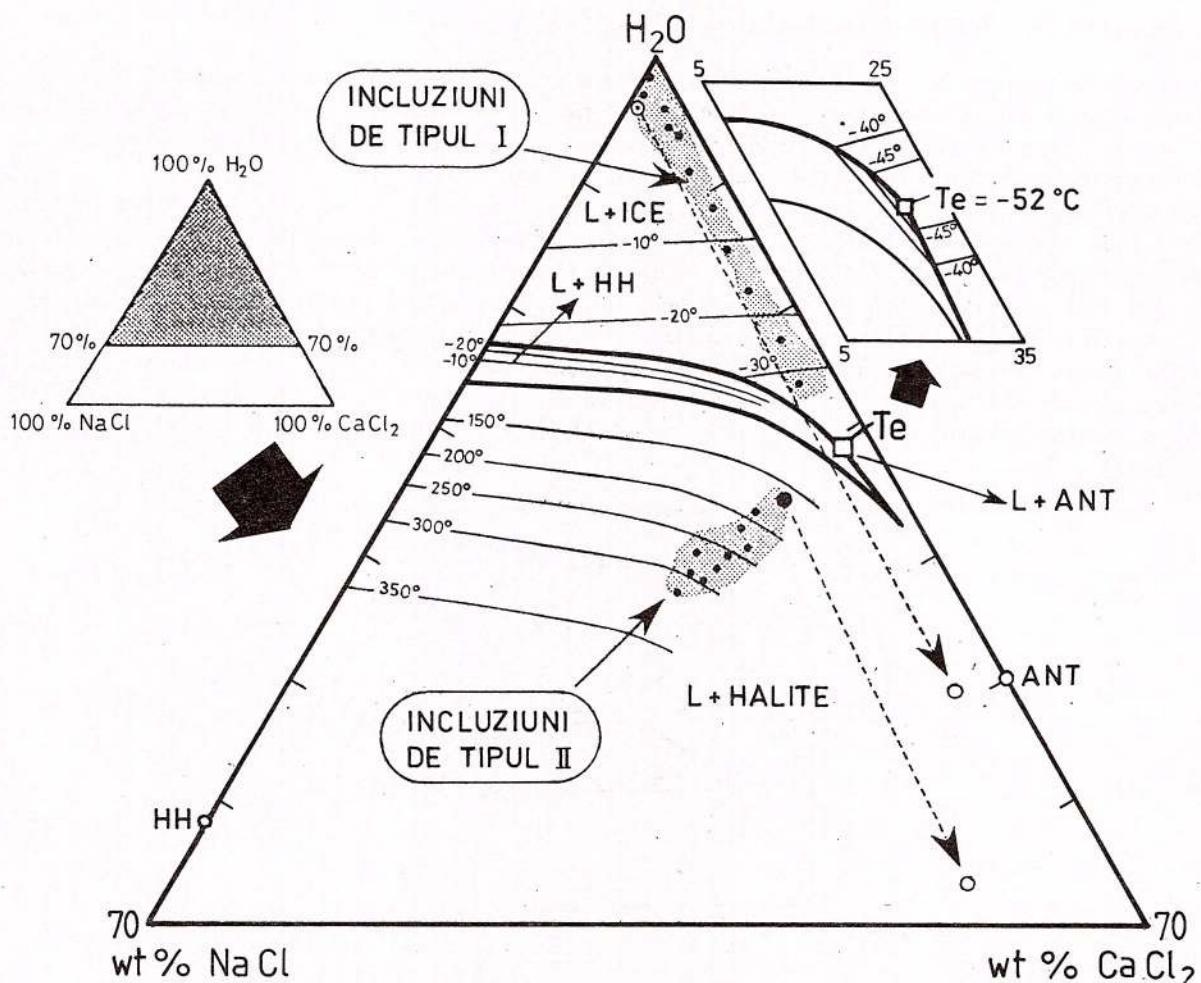


Fig. V. 28. Relațiile de fază "lichidus" în partea bogată în  $\text{H}_2\text{O}$  a sistemului  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$  cu zonele reprezentative ale incluziunilor fluide polifazice de tipul I și II din wollastonitul aparținând zăcământului de metamorfism de contact de la Merida, Spania. Zonele hașurate reprezintă compozitiile fluidelor reziduale din interiorul incluziunilor primare. Săgețile cu linii intrerupte unesc cele două cazuri ale incluziunilor fluide de tipul I și II ( $\bullet$ ), cu compoziția corespunzătoare calculată a fluidului original ( $\circ$ ),  $\text{T}_e$ -euteric ternar, L-lichid, HH-hidrohalit ( $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) și ANT- $(\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  (Fernández-Caliani et al., 1996).

Extinderea unor cercetări microtermometrice asupra incluziunilor fluide din wollastonitul prezent în skarnele de la Sasca Montană, Oravița-Ciclova Română, Vața de Jos, Valea Drăganului (Vlădeasa), etc și interpretarea datelor în sistemul  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$  vor conduce spre rezolvarea unor noi probleme suplimentare referitoare la geo chimia și geneza skarnelor și a mineralelor însoțitoare.

Printre problemele care se ridică unele se referă și la elucidarea originii  $\text{HCl}$ , provenind din rocile eruptive înconjurătoare, a  $\text{Ca}$  din calcarele cristaline pentru formarea  $\text{CaCl}_2$ , a wollastonitului, etc.

#### 4. Sisteme cu patru componenți

Datele asupra chimismului incluziunilor fluide au arătat că  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Mg}^{2+}$  sunt cei mai comuni cationi prezenti în soluțiile din incluziuni. Pe de altă parte, observațiile microscopice au pus în evidență prezența acestor cationi, sub formă de cloruri. Uneori,  $\text{Ca}^{2+}$  s-a găsit și sub formă de sulfat (anhidrit).

Incluziunile fluide cu astfel de componenți, au fost reprezentate și interpretate cu ajutorul următoarelor

sisteme cu patru componente:  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{CaCl}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{MgCl}_2$  (Konnerup-Madsen, 1979).

### 5. Însemnatatea hidraților de compoziții volatili din incluziuni

În domeniul temperaturilor scăzute, specifice fiecărui component, la sistemele cu unul și mai mulți compoziții, după cum s-a arătat anterior, are loc și formarea hidraților (clathrați) gazoși, de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ , etc. Prin experimentări cu incluziuni fluide de compoziție diferită la temperaturi negative, s-a constatat că fiecărui hidrat îl corespunde o anumită temperatură de formare.

Formarea hidraților la temperaturi scăzute, în incluziuni "monofazice" de  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  lichid, prezintă o importanță genetică deosebită în interpretările incluziunilor fluide din formațiunile de roci și minereuri și mai ales a celor de origine metamorfogenă. Prezența hidraților atestă existența în incluziunile "monofazice" a apei, care probabil se află sub formă de pelicule fine ce umectează pereții microcavitațiilor și care, prin observații directe, obișnuite, nu se evidențiază. Cu ajutorul hidraților respectivi se poate determina presiunea, precum și compoziția incluziunilor aparent "monofazice".

Studiul incluziunilor fluide metamorfogene a demonstrat că incluziunile, în realitate, nu sunt "monofazice" ci bifazice, de tipul celor din sistemele  $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}$  și conțin sub 10 %  $\text{H}_2\text{O}$  (Tomilenko, Ciupin 1983).

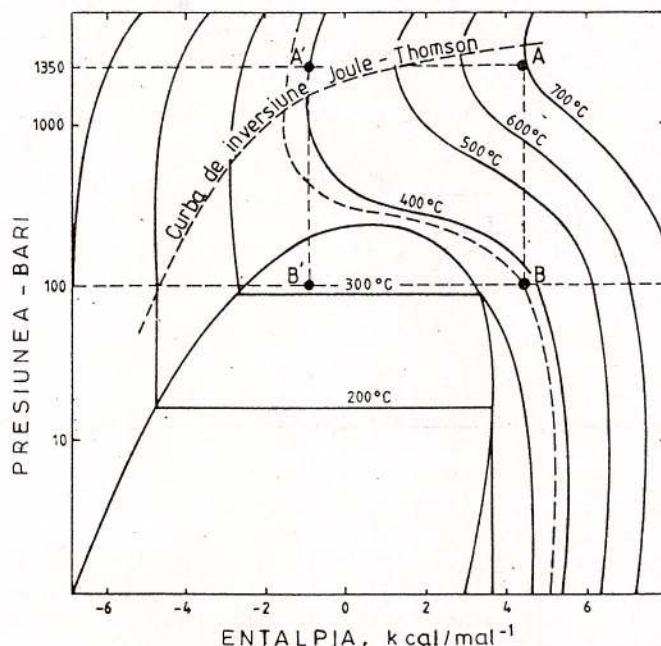


Fig. V. 29. Diagrama H-P pentru sistemul  $\text{H}_2\text{O}$  cu izotermele de la  $200^\circ\text{C}$  la  $700^\circ\text{C}$ . Izotermă de  $375^\circ\text{C}$  (linii întrerupte) este considerată ca temperatură limită de răcire a soluțiilor prin desindere adiabatică ireversibilă.

### 6. Parametrii termodinamici $H$ , $S$ , $U$ și implicațiile lor în studiul incluziunilor fluide.

Pe lângă factorii intensivi obișnuiți ( $T$ ,  $V$ ,  $P$ ) ai sistemelor termodinamice cu unul și mai mulți compoziții, un rol important în interpretarea unor probleme metalogenetice și geochemice, ce decurg din cercetările incluziunilor fluide din minerale, îl au și alți parametri, cum ar fi: entalpia ( $H$ ), entropia ( $S$ ) și energia internă ( $U$ ).

Studii referitoare la implicațiile acestor parametri privind explicarea mecanismelor de omogenizare, decrepitare și a schimbărilor celor trei stări de agregare (lichid-gaz-solid) din incluziuni sunt relativ puține.

Unele cercetări de această natură, au fost inițiate de Barton și Toulmin (1961) cu ocazia explicării mecanismelor de răcire ale soluțiilor hidrotermale. Ulterior, Pomărleanu et al., (1985), plecând de la diagrama P-H a sistemului  $\text{H}_2\text{O}$  au încercat să demonstreze că la răcirea soluțiilor hidrotermale în drumul lor ascensional, din cuprinsul mineralizațiilor aparținând provinciei metalogenetice Baia Mare, o contribuție, pe lângă alți factori, l-a avut și destinderea adiabatică ireversibilă.

Răcirea soluțiilor prin destindere poate fi interpretată sub două aspecte: cel al destinderii ireversibile și al fierberii.

În cazul circulației soluțiilor hidrotermale de la sursă și până la suprafață, răcirea acestora se poate realiza prin destindere ireversibilă, similar cu efectul Joule-Thomson. Răcirea prin acest mecanism are loc atunci când soluția circulă printr-o fractură ingustă, deci la presiune înaltă, spre una cu volum mai mare la presiune joasă. Deplasarea sistemului termodinamic, în cazul de față, a soluțiilor mineralizante, de la starea inițială "A" (de la sursă) la starea finală "B" (de depunere a mineralelor) are loc conform relației:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} < S(B) - S(A)$$

în care  $dQ$  - cantitatea de căldură degajată mediului exterior (care în mod practic, la destinderea adiabatică este nulă),  $S$  - entropia (care crește în funcție de timp) și  $T$  - temperatura.

Gradul de răcire al soluțiilor poate fi determinat în mod grafic prin trasarea izotermelor în diagrama entalpie - presiune (Fig. V. 29).

Conform diagramei din Fig V. 29 și relației:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{P_1}^{P_2} (h + V) dP$$

(în care  $\Delta H$  este variația de entalpie,  $C_p$  - capacitatea calorică la volum constant,  $h$  - coeficientul căldurii de compresiune al soluțiilor,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $P_1$ ,  $P_2$  - temperaturile și respectiv presiunile în stare inițială și finală, iar  $V$  - volumul ocupat de soluție<sup>1)</sup>), se determină valoarea entalpiei în cursul răcirii soluțiilor.

1) Ecuațiile și relațiile termodinamice sunt deduse din calculele și expuse detaliat în altă lucrare (Pomărleanu 1978).

O răcire apreciabilă a soluțiilor mineralizante, prin destindere adiabatică ireversibilă, va avea loc la temperaturi superioare lui  $350^{\circ}\text{C}$ - $400^{\circ}\text{C}$  și la o entalpie constantă. Soluțiile cu temperatură de  $600^{\circ}\text{C}$ - $700^{\circ}\text{C}$  se vor răci în mod evident până în jurul valorilor de  $350^{\circ}\text{C}$ - $400^{\circ}\text{C}$ , la entalpia constantă indicând o scădere de temperatură  $\Delta=300^{\circ}\text{C}$ - $350^{\circ}\text{C}$ .

Pentru ilustrare presupunem că sistemul, reprezentat în cazul nostru prin soluții hidrotermale, s-ar găsi, înainte de destindere, în punctul (A) la  $P=1350$  bari și la  $T=700^{\circ}\text{C}$  (Fig. V. 29). Aceste valori, după Tugarinov și Naumov (1972), sunt caracteristice soluțiilor hidrotermale de temperatură ridicată. Dacă din punctul (A) se trasează o paralelă la axa presiunii până în (B) unde intersectează izoterma de  $375^{\circ}\text{C}$  (curba reprezentată prin linii intrerupte), vom observa că la o valoare constantă a entalpiei de cca  $5 \text{ kcal/mol}^{-1}$ , intervalul de răcire a soluțiilor este destul de mare ( $\Delta T=325^{\circ}\text{C}$ ). Faptul că soluțiile s-au aflat la temperaturi superioare de  $500^{\circ}\text{C}$ , temperaturi la care s-au depus unele minerale, este confirmat și de prezența incluziunilor fluide cu faze solide din cristalele de cuarț dispuse în orizonturile inferioare de la zăcământul Baia Sprie (Pl. V. 4., Fig. 4).

Dacă sistemul s-ar afla în punctul (A'), la aceeași presiune corespunzătoare punctului (A), dar pe izoterma de  $400^{\circ}\text{C}$ , sistemul ar ajunge în punctul (B'), la o izotermă de cca  $320^{\circ}\text{C}$  corespunzătoare presiunii de 100 bari, indicând o scădere a temperaturii de numai  $80^{\circ}\text{C}$ .

Din cele relatate mai sus reiese că la temperaturi mai joase de  $400^{\circ}\text{C}$  soluțiile se vor răci mai puțin prin destindere adiabatică, deoarece din diagramă (Fig. V. 29) se observă că izotermele sub  $400^{\circ}\text{C}$  sunt foarte abrupte și în urma destinderii nu apare o modificare importantă a temperaturii în sensul răcirii.

Dacă presiunea soluțiilor scade sub presiunea vaporilor săi și când raportul:

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)H = \frac{VT}{C_p} (\alpha' - \frac{1}{T})$$

(în care  $\alpha'$  este coeficientul de dilatare în stare finală a soluțiilor) are valoare negativă, va avea loc fierberea soluțiilor cu separarea bulelor de gaz. Unele bule de gaz vor adera în mod preexistent la fețele cristalului care cresc. Fierberea este urmată de răcirea soluțiilor și totodată de conservarea incluziunilor monofazice gazoase în minerale. În cazul mineralizațiilor hidrotermale de pe aliniamentul Oaș-Gutai-Tibles, o astfel de răcire a soluțiilor a fost posibilă, deoarece acest fenomen este controlat de prezența, în mod frecvent, a incluziunilor monofazice gazoase în mineralele respective (Pl. III. 4. Fig. 5).

In cazul mineralizațiilor porphyry din banatite (Bozovici), precum și în unele mineralizații hidrotermale (Tarna, Baia Sprie, etc), fenomenul de fierbere al soluțiilor se trădează prin prezența incluziunilor preponderent gazoase, în asociere cu cele preponderent lichide vizibile în același camp microscopic (Pl. III. 4. Fig. 6). Această asociere de incluziuni arată că, în timpul depunerii cuarțului, precum și ale mineralelor asociate lui (probabil și a cinabrusului, în cazul mineralizației de la Tarna), soluțiile hidrotermale erau în fierbere. Prin



încălzirea acestor incluziuni s-a constatat că deși primele s-au omogenizat în fază gazoasă, iar ultimele în fază lichidă, valorile de temperatură erau apropiate sau chiar identice (Pomărleanu et al., 1987). În cazul acestor incluziuni, temperatura de omogenizare corespunde cu temperatura de formare a mineralelor. Incluziunile relatate arată că mineralele care conțin asemenea incluziuni s-au format în condiții de fierbere moderată și de creștere lentă a cristalelor (Cunningham, 1978).

O altă implicație, de participare în comun a factorilor PTV și HSU, în studiul incluziunilor fluide se referă la explicarea aspectului energetic al condițiilor de omogenizare și decrepitare cu ajutorul suprafetei Gibbs (Pomărleanu, 1975). Mai mult decât atât, unii autori au încercat să corelezze parametrul entalpie (H), exprimat prin  $\text{KJ Kg}^{-1}$ , cu gradul de salinitate al soluțiilor din incluziuni, notat prin wt % NaCl (Wilkinson, 2001).

### Concluzii

În acest capitol s-au luat în discuție sistemele termodinamice cu compoziții frecvenții întâlniți în mediile geochimice naturale (soluții) ce se conservă în microcavitatele incluziunilor din minerale. De asemenea, s-a reținut atenția și asupra posibilităților reconstituirii izocorelor acestor medii cu ajutorul ecuațiilor de stare.

La prezentarea fiecărui sistem, cu unul sau mai mulți compoziții, s-a plecat de la diagramele spațiale în coordonatele PTV sau PTX, după care discuțiile și interpretările lor s-au făcut în proiecțiile: P-T, T-X și T-V. Cu prilejul acestor discuții, mai mult sau mai puțin cu caracter teoretic, la fiecare sistem, s-a căutat pe cât posibil să se ilustreze, prin microfotografii, cu incluziuni fluide, transformările de fază ce au survenit prin experimentări la temperaturi pozitive și negative.

Prin transformările de fază la temperaturi pozitive, în cazul sistemelor cu unul și doi compoziții, s-a căutat să se explice mecanismul omogenizării și decrepitării incluziunilor cu implicații la determinarea temperaturii și presiunii de formare a mineralelor. Transformările de fază survenite pentru sistemele date, la temperaturi negative cu întreaga suită de compoziții, s-au folosit la determinarea concentrațiilor, compozиției și densității soluțiilor din timpul formării mineralelor (pentru incluziuni primare). Aceiași parametri, dar cu valori diferite, s-au determinat și pentru evenimentele care s-au succedat după formarea mineralelor prin studiul incluziunilor secundare.

La determinarea concentrației și compozиției fluidelor s-a recurs la toate sistemele prezентate. Pentru exemplificare, s-a luat sistemul binar  $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$  cu soluții de concentrații joase și medii (cazul mineralizației de baritină de pe aliniamentul Marca-Malcoci, Dobrogea de Nord), apelând la determinări criometrice. În cazul sistemului ternar  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}$ , pentru soluții de concentrație ridicată, s-a recurs la determinări termice (exemplul mineralizației porphyry copper de la Lăpușnicu Mare, Banat).

Printre cercetările caracteristice temperaturilor scăzute, din suita de transformări de faze, face parte germinarea, creșterea și dezvoltarea hidraților (clathraților) ce prezintă mai multe semnificații genetice și practice. Semnificații genetice deosebite posedă hidrații compuși volatili. Prin apariția hidraților de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  și  $\text{CH}_4$  în incluziunile mineralelor metamorfogene s-a demonstrat de unii autori (Tomilenko, Ciupin 1983, Collins 1979, etc) că incluziunile considerate la prima observație "monofazice" în realitate sunt bifazice, atribuite sistemelor cu doi compoziții de tipul:  $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}$ .

Aplicarea parametrilor termodinamici de tipul S, H, U și a relațiilor dintre aceștia cu parametrii intensivi P, T . V, în contextul studiului incluziunilor fluide, contribuie la explicarea mecanismelor de răcire și paleohidrodinamică ale soluțiilor mineralizante. Interpretările pe baza relațiilor dintre aceste tipuri de parametri termodinamici corelate cu studiul incluziunilor fluide scot în evidență că răcirea soluțiilor de la temperaturi ridicate și până la aproximativ  $360^\circ\text{C}$  a avut loc prin destindere adiabatică și prin fenomenul de fierbere al soluțiilor (Pl. III. 4. Fig. 5).

În conformitate cu cele relatate mai sus, studiul sistemelor termodinamice corelate cu cel al incluziunilor fluide, contribuie la elaborarea unor modele metalogenetice și geochimice utile sub raport genetic și de prospectare.



**PARTEA II**  
**CAPITOLUL VI. FORMAȚIUNI SEDIMENTARE**

Diversitatea mare a rocilor sedimentare precum și a zăcămintelor de minerale utile legate de acestea necesită, pe lângă cercetările din multiple ramuri ale geologiei și un studiu al incluziunilor fluide. Pe baza acestui studiu, referitor la morfologia, compoziția și microtermometria incluziunilor fluide, se poate determina proveniența materialelor detritice din rocile sedimentare și procesele diagenetice pe care le-au suferit aceste roci, pe măsura afundării lor la diferite adâncimi, în scoarța terestră. În cazul evaporitelor se pot determina condițiile de temperatură și presiune ale paleoclimatului din timpul depunerii lor.

La această temă se prezintă unele aspecte ale incluziunilor fluide din roci detritice, mineralizații celestinfere, evaporite și calcare cu foraminifere.

**A. Roci detritice**

Depozitele detritice se referă la cele ale molasei varistice (Carbonifer superior-Permian inferior) din regiunea Lupac (zona Reșița), la gresiile și microconglomeratele werfeniene (Dobrogea de Nord), marnele cretacice (Maramureș) și cele sarmațiene (Nordul Platformei Moldovenești).

*1. Depozite Carbonifer superior-Permian inferior de la Lupac (regiunea Reșița)*

Studiul incluziunilor fluide din depozitele sedimentare din regiunea Lupac, combinate cu observațiile microscopice asupra mineralelor din aceste depozite, a arătat că majoritatea cuarțului și feldspațiilor au provenit din șisturi cristaline. Prezența incluziunilor în mineralele formate posterior diagenezei, pot fi utile în detectarea unor eventuale mineralizații generate de intruziuni banatitice situate la adâncime (Pomărleanu, Negrea, 1988).

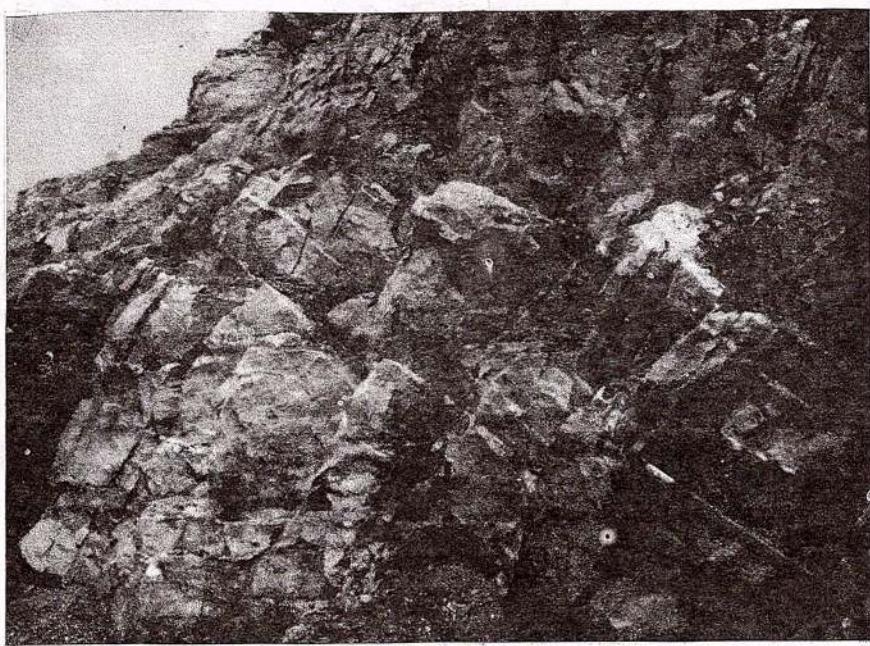


Fig. VI. 1. Filonaș de cuarț orientată NV-SE în gresiile werfeniene de la Malcoci (Dobrogea de Nord).

*2. Gresii și microconglomerate werfeniene din Dobrogea de Nord*

Printre primele lucrări referitoare la studiul incluziunilor fluide, cu implicații în geotermometrie, este și cea asupra cuarțului filonian (Fig. VI. 1.) din gresiile werfeniene de la Malcoci din Dobrogea de Nord

(Savul, Pomârleanu, 1957 b). S-a determinat, la vremea aceea, prin metode statistice, limitele și maximul temperaturii de formare ale cristalelor de cuarț: 120-150°C și respectiv 135-140°C.

În ultimul timp, reluând cercetările referitoare la supracreșterile de cuarț pe cel detritic, s-a constatat prezența incluziunilor fluide care indică temperaturi de omogenizare cuprinse între 90 și 120°C. Acest interval se incadrează între limitele 86-124°C (determinate de Demars, Paget 1994, Demars et al., 1996) pentru supracreșterile de cuarț de pe granulele detritice ale gresiilor din Bazinul Parisului. Cu acest prilej, autorii au relevat că supracreșterile pe cuarțul detritic s-au format din fluide saline bogate în Li provenind din evaporitele triasice.

Dacă se iau în considerație limitele de 120-150°C pentru monocristalele filoniene și acele ale cuarțului de neoformăție depus pe granulele detritice de cuarț din gresiile de Malcoci (90-120°C, se atestă că ambele tipuri de cuarț să provină din aceeași sursă.

Pentru determinarea adâncimii de îngropare a gresiilor werfeniene, s-au luat în studiu trei aflorimente (Malcoci-cariera Dervent, Bogza și Tulcea Veche) distribuite pe un aliniament VNV-ESE aproximativ paralel cu brațul Sf. Gheorghe al Dunării (Savul et al., 1960). Determinările asupra incluziunilor fluide din cuarțul filonian (Fig. VI. 1) din gresii arată o creștere continuă a maximului de frecvență al temperaturii de formare de la Malcoci (135-140°C) și până la Tulcea Veche (165-180°C). Temperaturile medii pentru aceste trei ocurențe, arată de asemenea o creștere de la 137°C pentru Malcoci la 172°C pentru Tulcea Veche.

Interpretările, în funcție de gradientul termic mijlociu ( $3^{\circ}\text{C}/100\text{ m}$ ), arată că stratele werfeniene, în timpul formării cuarțului filonian se găseau la o adâncime de  $\frac{172}{3} = 57.3\text{ m}$ , iar în funcție de gradientul maxim de  $10^{\circ}\text{C}/100\text{ m}$ , ar corespunde unei adâncimi de îngropare de 1700 m.

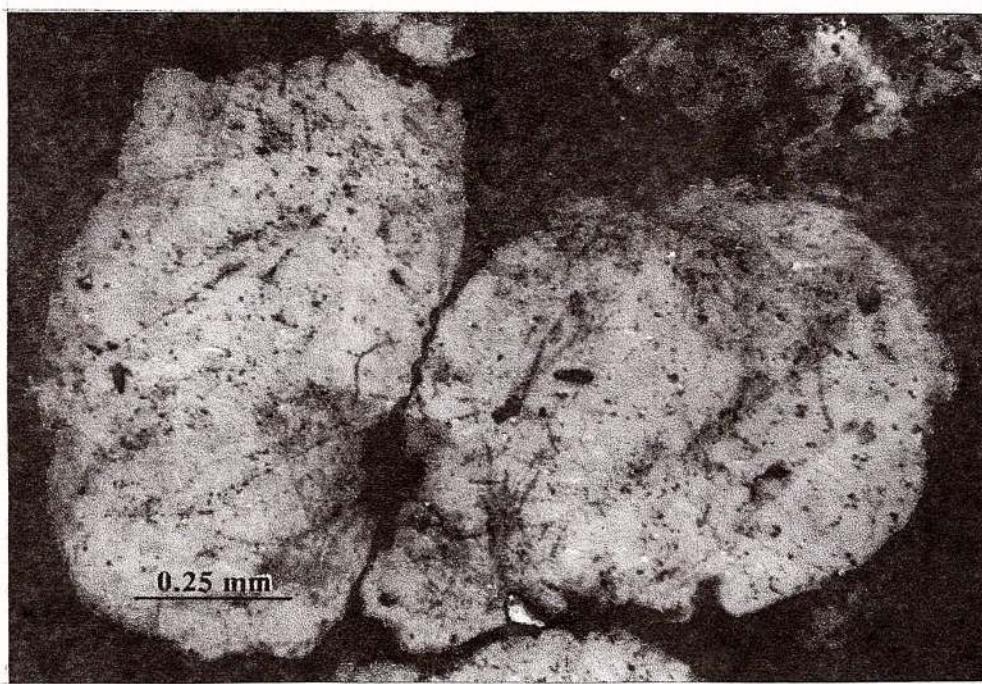


Fig. VI. 2. Granule de cuarț delimitate de contacte concav-convexe și suturate de tip stiolitic în gresiile werfeniene de la Malcoci (Pomârleanu, Negrea, 1989).

În sprijinul ipotezei, potrivit căreia stratele werfeniene ar fi ajuns la asemenea adâncimi, sunt și recentele observații microscopice asupra granulelor de cuarț din gresiile de Malcoci, care granule prezintă contacte concave-convexe și suturale de tip stiolitic (Fig. VI. 2). Prin evidențierea acestor contacte, se sugerează pentru depozitele psamitice de la Malcoci, o îngropare destul de adâncă corespunzătoare stadiului de diageneză târzie (Pomârleanu, Negrea 1989<sup>1</sup>).

<sup>1</sup>Pomârleanu, V., Negrea, E. (1989). Fluid inclusions in igneous and sedimentary rocks in Northern Dobrogea. Abstract. Lucrările Congr. Carpato-Balcanic, Sofia.

### 3. Formațiuni cretacice din Maramureș

În diaclazele care intersectează stratele de marne negre argiloase neocomiene-albiene, din zona flișului transcarpatic, s-au remarcat cristale de cuarț, care prin transparentă și luminozitatea lor au fost denumite "diamante de Maramureș". Aceste cristale sunt foarte caracteristice zonei carpatici și balcanice (Pavlishin și Voznák 1992). La noi în țară au fost identificate în extremitatea sud-vestică a flișului transcarpatic la Bocicoiu Mare (Maramureș) în malul stâng al Tisei.

Cristalele de cuarț cu mărimi cuprinse între 2 și 5 mm, sunt dublu terminate și se remarcă printr-o termoluminescență, de cîteva ori mai ridicată decât a cuarțului normal, și sunt asociate cu calcit, siderit și pirită.

Sub aspect cristalomorfologic se deosebesc cristale prismatice terminate cu fețe de romboedru ( $10\bar{1}1$ ) și ( $1\bar{1}\bar{0}1$ ) și bipiramidale.

Incluziunile fluide din aceste cristale, după observațiile referitoare asupra originii și numărului fazelor incluse, a fluorescenței în UV și a datelor microtermometrice, Pintea (1995) le imparte în trei grupe: monofazice, bifazice și complexe, în care predomină hidrocarburi lichide, metan și o fază apoasă, cu temperaturi de omogenizare între  $150$ - $250^{\circ}\text{C}$ . Interval de temperatură apropriate ( $80$ - $220^{\circ}\text{C}$ ) este menționat și de Pavlishin, Vosnák (1992) pentru "diamantele" situate în aceleși formațiuni din Ucraina Subcarpatică.

Din cercetările efectuate până în prezent asupra structurii interne a cristalelor și asupra compoziției incluziunilor fluide, creșterea "diamantelor de Maramureș" a avut loc într-un flux de amestec eterogen de hidrocarburi și soluții bogate în  $\text{H}_2\text{O}$ . După conținutul incluziunilor, se apreciază o creștere a cristalelor din soluții bogate în  $\text{CH}_4$  între  $150$ - $250^{\circ}\text{C}$ . Calcitul asociat "diamantelor" s-a format între  $200$ - $234^{\circ}\text{C}$ .

Dacă se ține seama de aceste precizări, "diamantele de Maramureș" pot fi considerate și un criteriu de prospectare pentru petrol și gaze.

### 4. Gresiile și microconglomeratele sarmațiene din Nordul Platformei Moldovenenești

Gresiile sarmațiene și nisipurile provenind din acestea, aflorăză la sud de Dealul Grumazu, în malul drept al Prutului, în apropiere de aflorimentul de celestină descris de Pomărleanu et al., (1992).

Principalele minerale ce constituie aceste gresii sunt: cuarț, feldspați, muscovit, granați (almandin, pirop), epidot, biotit, clorit etc., incluse într-o masă de calcit. Într-o probă din aceste gresii s-au determinat, pe lângă foraminifere, peste 28 de minerale între care pirop violet și moissanit, minerale caracteristice peragenezei diamantifere (Bălan, comunicare personală 1993).

Granulele de cuarț sunt angulare (Pl. IV. 1. Fig. 1) și contactele între ele sunt bine conturate (Pl. IV. 1. Fig. 2) fără asperități, demonstrând că aceste sedimente aparțin unei mici adâncimi.

Mineralele preexistente, în special cuarțul și feldspații din gresii, sunt de origine magmatică (prin evidențierea incluziunilor sticloase - Pl. IV. 1. Fig. 3) și metamorfică. Cele de origine metamorfică sunt atribuite faciesurilor almandin-amfibolitic și granulitic prin abundența incluziunilor gazoase bioxid carbonice (Pl. IV. 1. Fig. 4 și 5) și sisturilor verzi cu predominarea incluziunilor lichid-gazoase (Pl. VI. 2 Fig. 6).

Prezența paragenezei pirop violet-moissanit necesită extinderea unor studii petrografice și mineralogice detaliate ce ar putea duce la evidențierea diamantului în regiune. De asemenea, extinderea unor cercetări minuțioase asupra incluziunilor fluide, din mineralele detritice, ale rocilor sedimentare, referitoare la compoziție, temperatură de omogenizare și respectiv de congelare, poate clarifica multe probleme de interes teoretic și practic. Spre exemplu, la determinarea provenienței mineralelor, la explicarea originii nisipului cuarțifer utilizat în industria sticlei și a porțelanului, la corelarea formațiunilor miocene cu orizonturile productive de petrol, gaze etc. (Pomărleanu, 1998).

### B. Mineralizația de celestină de la Ivăncăuți (Botoșani)

Celestina, pe teritoriul țării noastre este cunoscută și descrisă în mai multe ocurențe din Transilvania, precum și la Valea Sării (Vrancea). În ultimul timp, a fost menționată și în Nordul Platformei Moldovenenești.

Celestina de la Ivăncăuți se prezintă sub formă de cristale lamelare și columnare geodice localizate în fisuri și crăpături (Pl. IV. 2. Fig. 1 și 2), în calcar compacte și cele poroase ce repauzează pe formațiunea gipsiferă-anhidritică, ambele de varstă badeniană.

Cristalele lamelare prezintă, uneori, benzi de creștere vizibile macroscopic și la binocular (Pl. IV. 2. Fig. 3). Aceste benzi, paralele și rectilinii, se dispun în mod alternativ (intunecate și luminoase). Conturul lor



general se inscrie într-o formă piramidală amintind de formele de creștere întâlnite la sarea gemă naturală. Aceste benzi, care au fost interpretate de Roedder (1969) ca "rubanări" anuale de creștere, se deosebesc între ele prin compoziție (conținut în bariu) și indici de refracție diferenți.

Cristalele lamelare de celestină conțin incluziuni fluide primare și secundare. Incluziunile primare, puțin alungite, au forma de cristal negativ (Pl. IV. 2. Fig. 4). Incluziunile secundare, de asemenea monofazice lichide, sunt distribuite pe fisuri (Pl. IV. 1. Fig. 5).

Absența bulelor gazoase, de contractie, în ambele tipuri de incluziuni, arată temperaturi de omogenizare (umplere) inferioare sau puțin superioare față de  $50^{\circ}\text{C}$  (Sabourand et al., 1980).

Prezența celestinei pe fisuri și în golarile din calcare atestă natura sa epigenetică. Sursa de stronțiu provine din dizolvarea cochiliilor de formamifere și lamellebranchiate din calcarele situate deasupra orizontului de calcar celestinifer (Pomârleanu et al., 1992).

### C. Sarea gemă

Depozitele saline, pe teritoriul țării noastre, se extind în depresiunea Maramureș, Transilvania și regiunea Preîmpărătică.

Incluziunile fluide din sare sunt considerate drept surse de informații pentru explicarea proceselor geologice inițiale, care au condus la formarea stratelor de sare primară și ale proceselor de recristalizare și diageneză de lungă durată care s-au succedat de la formarea sării și până în prezent.

Sarea se află sub formă de strate și domuri. În sareea stratiformă incluziunile sunt primare, iar în domuri secundare.

Planele de incluziuni fluide primare diferă în funcție de cele două procese de formare ale cristalelor de sare care au avut loc la suprafață sau la partea inferioară a bazinului marin.

În primul caz se formează așa numitele tremii sau "hopper crystals" care s-au observat la sareea din depresiunea Transilvaniei și cea Preîmpărătică.

Termenul de "hopper crystal" implică un cub scheletic, cu fețele scufundate, care rezultă prin creșterea mai rapidă, de-a lungul muchiilor, a cubului embrional (Dellwig 1955).

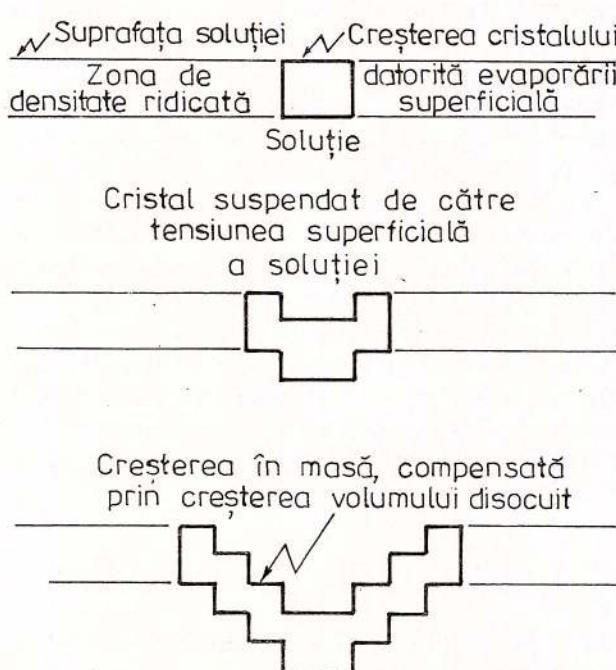


Fig. VI. 3. Diagramă schematică în secțiune transversală cu indicarea stadiilor de creștere ale unui cristal piramidal de halit (hopper cristal) după Dellwig (1955).

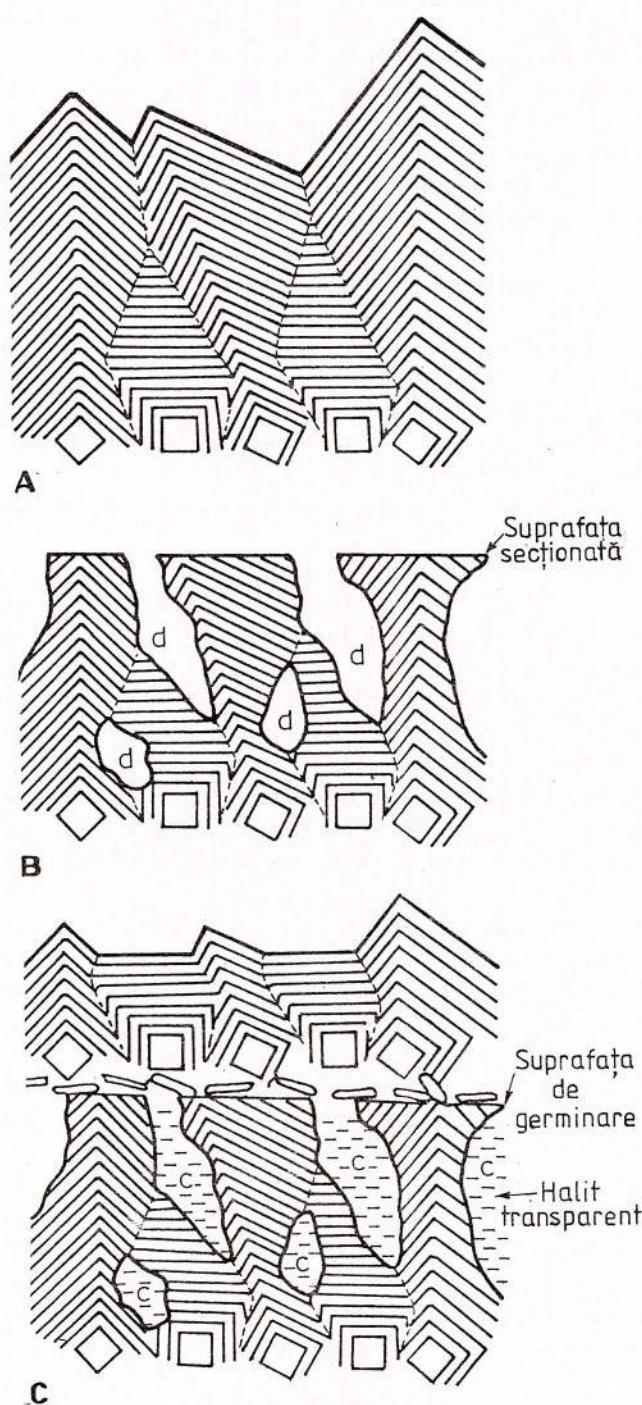


Fig. VI. 4. Diagramă schematică în secțiune verticală reprezentând procesul de cristalizare al halitului stratificat prin creștere competitivă a cristalelor (secțiunea A), urmată de o dizolvare parțială și formarea unor cavități (d) între cristale (secțiunea B). În stadiul final (secțiunea C), prin cristalizare (c), se formează halit transparent (Shearman, 1970).

Formarea unui cristal de halit în trepte, cu contur piramidal ("hopper crystal") are loc prin apariția unei pelicule de granule la suprafața bazinului care survine, ca urmare a evaporării și creșterii densității soluțiilor. Pe măsură ce creșterea cubului embrional (Fig. VI. 3) continuă, acesta, sub propria lui greutate, tinde să

se scufunde. Totuși se menține la suprafață datorită tensiunii superficiale a soluției. Intrucât una din fețele cristalului este în contact cu stratul de soluție de densitate și concentrație ridicată, creșterea are loc numai pe muchiile sale. În aceste condiții, pe măsură ce cristalul se afundă, creșterea continuă în sus și lateral de-a lungul acestor muchii, având drept rezultat formarea unei piramide concave cu vârful îndreptat în jos.

Forme piramidale de sare gemă au fost întâlnite în sarea de la Ocna Dej, Slănic Prahova, Praid, etc.<sup>1</sup> Cristalele sub formă piramidală ajung în lungime până la 1–2 cm iar în lățime până la 0,42 cm. Pe arii restrânse aceste cristale se atașează unul de altul formând adevărate bancuri plutitoare. Dacă suprafața bazinului este deranjată, fie de valuri, sau alți factori, aceste forme se sfărâmă și cad la fund ca o unitate de sine stătătoare (Pl. IV. 3 Fig. 1). Prezența și frecvența cristalelor piramidale tip "hopper" pledează în favoarea depunerii sării în condiții liniștite iar fragmentarea lor, înainte de a ajunge la maturitate, denotă condiții agitate (Pomarleanu, Marza, 2003).

Habitul cristalelor piramidale sunt delimitate de prezența din abundență a incluziunilor fluide primare sub formă de cristal negativ.

Al doilea proces de formare primară a strateelor de sare, acționează pe fundul bazinului marin sau lacustru. Fragmentele de sare scufundate sau alte nuclee de sare continuă să crească. În această situație are loc o creștere competitivă între cristale (Pl. IV. 3 Fig. 2).

Stadiile de creștere sunt scoase în evidență de către zone de incluziuni fluide primare care sunt dispuse paralel la fețele de cub în creștere (Pl. IV. 2 Fig. 3).

În decursul proceselor diagenetice, stratele de sare primară, fie sub influența unui flux de apă marină subsaturată sau a apei meteorice, se pot dizolva. Dizolvarea începe de-a lungul contactelor cristalelor și treptat formează cavități între cristale (secțiunea B din Fig. VI. 4). Ulterior, aceste cavități sunt umplute cu sare recristalizată (secțiunea C din Fig. IV. 6).

În Planșa IV. 3 Fig. 5 se observă un relict de sare gemă de sedimentare primară cu incluziuni fluide sub formă de cristal negativ de la Ocna Dej, mărginit de o zonă de sare transparentă recristalizată.

Uneori, dizolvarea sării primare este atât de accentuată încât în centru sării recristalizate aceasta persistă doar ca mici relicte (Pl. IV. 3. Fig. 5). Sarea recristalizată semitransparentă conține incluziuni fluide alungite monofazice lichide sau gazoase, precum și incluziuni bifazice (lichid+gaz), rezultate prin procesul de necking down al unor incluziuni mari, descris în Cap. II. Din acest motiv, astfel de incluziuni sunt inapte pentru măsurări geotermometrice.

În sarea primară, ca și în cea recristalizată, se observă incluziuni fluide monofazice gazoase sau lichide și bifazice cu lichid de gaz (Pl. IV. 3 Fig. 6). Incluziunile monofazice gazoase și bifazice (lichid+gaz) arată că aceste gaze au fost incluse în mod preexistent, aderând la fața de cristal în creștere.

Existența incluziunilor fluide monofazice primare, ca și în cazul celestinei, arată că sarea gemă s-a depus la temperaturi sub 50°C.

După datele publicate de Istrate (1894) și apoi de Costăchescu (1905) în teza sa de doctorat, referitor la chimismul sării gême din zona subcarpatică, rezultă că principaliii compoziții din incluziunile fluide sunt H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> și alte hidrocarburi, N<sub>2</sub> etc.

Din aspectele informative prezentate, reiese că cercetările incluziunilor fluide din zăcăminte de sare trebuie să se intensifice pe linia studiului morfologic și al determinării chimismului lor, prin utilizarea metodelor instrumentale moderne de cercetare.

Aceste cercetări sunt necesare în vederea selecționării și amplasării rezervoarelor de inmagazinare, pe termen lung, a deșeurilor nucleare, exploatarii a unor noi zone de sare și săruri de potasiu, de gaze și petrol, precum și asupra infirmării, sau confirmării, rolului vulcanismului în halogenează.

#### D. Gipsul de la Ivăncăuți

Acest mineral, în zonă, se prezintă sub formă de două ocurențe distincte sub aspectul vîrstei, habitul cristalelor și al incluziunilor fluide.

Gipsul din marnele și gresiile sarmațiene (bugloviene) este constituit din cristale monoclinice și uneori tabulare, care în lungime ajung până la 4–5 cm (Pl. IV. 4. Fig. 1 și 2). Aceste cristale, se detachează cu ușurință de rocile înconjurătoare și s-au format sub acțiunea soluțiilor bogate în H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, provenite, probabil, prin alterarea piritei. Gipsul din această ocurență este lipsit de incluziuni fluide caracteristice. Prezintă doar unele microcavitați distribuite sub formă de șlire după zone de creștere (Pl. IV. 4. Fig. 3).

<sup>1</sup> Probele de sare de la Slănic Prahova și Praid provin din colecția lui I. Mărza (Cluj).



Formațiunea gipsiferă-anhidritică, care formează orizontul productiv de gips, cu o grosime până la 20 m, aparține Badenianului. Gipsul din această formațiune, format prin precipitare într-un bazin marin pe cale de dispariție, se prezintă sub formă de cristale alungite (până la 10–15 cm) distribuite în rozete (Pl. IV. 4. Fig. 4). Cristalele sunt de culoare brună până la transparent și abundă în diferite tipuri de incluziuni.

Incluziunile fluide primare, monofazice lichide, în general sunt situate după zone de creștere (Pl. IV. 4. Fig. 5). Pe lângă acest tip de incluziuni s-au observat și incluziuni bifazice, constituite din lichid + unul sau mai multe faze cristaline preexistente (Pl. IV. 5. Fig. 1). Unele din aceste incluziuni au fost supuse fenomenului de necking down, separându-se în două incluziuni independente prin dispariția canalului capitar de comunicare între ele (Pl. IV. 5. Fig. 2).

În anhidrit apare același tip de incluziuni ca la gips (Pl. IV. 5. Fig. 3).

#### E. Calcarele cu foramifere de la Ivăncăuți

La baza versantului nordic al Dealului Grumazu de la Ivăncăuți (Botoșani) se află un afloriment cu formațiuni badeniene și sarmatiene a cărui coloană stratigrafică, elaborată de Simionescu (1902), cu unele completări, a fost menționată anterior (Pomarleanu et al., 1992).

Formațiunile badeniene sunt reprezentate prin gipsuri și calcar micritice (numite de noi "orizont celastinifer") deasupra căruia repauzează calcarele cu foramifere.

Acestea din urmă, cu aspect lumășelic, conțin urme sporadice de lamellebranchiate, cu precădere reprezentanți ai familiei Lucinidae. Printre aceștia se află și *Lucionoma boreales* (LINNÉ). Pereții acestor bivalve sunt aproape în întregime substituți prin aggregate compacte de microcristale de cuarț, iar în interiorul cochiliilor se află microgeode cu cristale de cuarț lung prismatice având fețe de prismă m (1010), romboedru direct r (1011) și invers (0111) după cum se poate observa în Pl. IV. 5. Fig. 4. Cuarțul geodic conține incluziuni fluide monofazice lichide.

Cuarțul detritic din cuprinsul calcarelor cu foramifere, sub formă de fragmente nerulate, se distribuie neuniform în rocă. Fragmentele de cuarț detritic din rocă sunt corodate și substituite în exterior prin cristale de calcit. După tipul de incluziuni fluide pe care le conține, cuarțul detritic preexistent, este de natură magmatică, metamorfică și hidrotermală (Pomarleanu, 2002 b).

Cuarțul magmatic se distinge prin prezența incluziunilor sticloase cu bule de gaz (Pl. IV. 5. Fig. 5), sau monofazice sticloase (Pl. IV. 5. Fig. 6). Fragmentele de cuarț magmatic cu incluziuni bifazice (sticlă+gaz) sunt necorodate.

Cuarțul metamorfic, puternic corodat și substituit marginal de clacit, conține incluziuni monofazice gazoase și incluziuni secundare distribuite pe fisuri (Pl. IV. 6. Fig. 1).

Cuarțul hidrotermal, sub formă de monocristale lungi prismatice, puternic corodat și substituit prin aggregate fine de cristale de calcit, conține incluziuni bifazice cu lichid și gaz și rareori monofazice lichide (Pl. IV. 6. Fig. 2).

În procesul postdiagenetic, rezultat prin corodarea cuarțului detritic distribuit neuniform în masa calcarelor, silicea în soluție a dus la substituirea cochiliilor carbonatice și depunerea cuarțului granular. Excesul de silice, format pe această cale a înlesnit totodată și depunerea godelor de cuarț în interiorul cochiliilor.

Cu ajutorul incluziunilor fluide s-a precizat că fragmentele de material detritic, în special ale cuarțului din cuprinsul calcarelor cu foramifere, ce repauzează pe calcarele micritice, provin, la randu lor, din formațiuni magmatice, metamorfice și hidrotermale. Bazându-ne pe aceste considerante, se intrevăd cercetări detaliate de ordin structural, stratigrafic și microtermometric asupra determinării sursei, varstei, regimului geotermometric și localizării materialului detritic pe unitățile stratigrafice, argumentând postulatul că incluziunile fluide sunt mesaje ale unui trecut îndepărtat de pe teritoriul României.

O sinteză amplă asupra implicării incluziunilor fluide în sisteme sedimentogene și diagentice a fost prezentată de Goldstein (2001). Cu această ocazie, se subliniază în mod deosebit aportul incluziunilor fluide în determinarea paleotemperaturilor și paleoclimatului din timpul formării sedimentelor și transformărilor diagenetice.



## CAPITOLUL VII. FORMAȚIUNI METAMORFICE

### Generalități

Cercetările geologice și petrologice, precum și aplicarea analizei paragenetice, au condus la concluzii importante asupra determinării condițiilor termodinamice ale complexelor metamorfice. Cu toate acestea, numeroase discuții, uneori, posedă un caracter contradictoriu cu privire la condițiile de formare ale faciesurilor metamorfice.

In ultimele decenii atenția unui grup restrâns de specialiști a fost îndreptată spre găsirea unei noi căi, referitoare la determinarea condițiilor termodinamice care au acționat în timpul metamorfismului regional și la explicarea chimismului și sursei compoziției volatili din mineralele rocilor metamorfice, și anume accea a studierii incluziunilor fluide (Savul, Pomărleanu, 1960, 1961, 1962, 1963, Pomarleanu 1965, 1971, Dolgov et al., 1968, Borcoș, Dimitrescu, 1969, Touret 1979, Hollister et al. 1979, Kreulin 1977, 1980, Berdinikov 1986, Andersen et al. 1997, Küster, Stöckert 1997, etc.)

Pe baza compoziției incluziunilor fluide din cuartul lenticular din unele serii de roci, afectate de metamorfism, s-a sugerat existența unui echilibru între fluide și asociațiile de minerale retromorfe. Astfel incluziunile fluide cu soluții de  $\text{CaCl}_2$  și  $\text{NaCl}$  se găsesc în grauwache și amfibolite bogate în calciu, iar cele cu  $\text{NaCl}$  sunt caracteristice asociațiilor metapelitelor sărace în calciu (Crawford et al. 1975). Concluziile și interpretările autorilor se sprijină pe datele asupra sistemului  $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2-\text{NaCl}$  care a fost prezentat în capitolul V.

Observațiile microscopice asupra mineralelor metamorfice, au relevat numeroase incluziuni fluide. În funcție de particularitățile lor morfologice, de relațiile și compozitia fazelor, s-a încercat să se elaboreze diferite clasificări ale incluziunilor din mineralele metamorfite (Dolgov, Tomilenko 1978, Kreulen 1980 și alții).

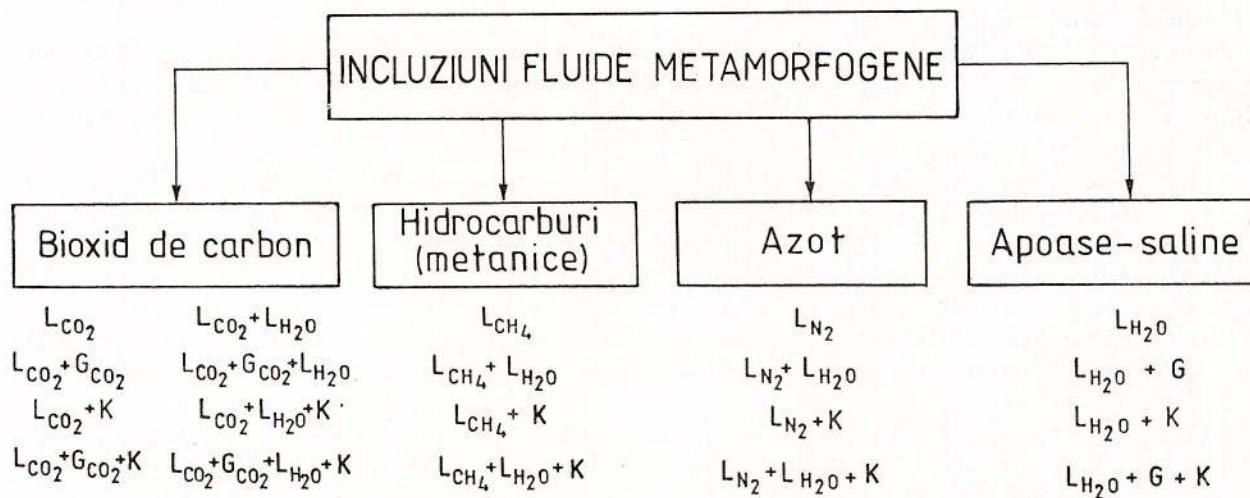


Fig. VII. 1. Clasificarea incluziunilor metamorfogene (Dolgov, Tomilenko, 1978).

O încercare de clasificare mai detaliată în grupe și care este susceptibilă de a fi completată, este reprezentată în Figura VII. 1. Această clasificare se bazează pe determinarea compoziției chimice, relațiile și numărul fazelor precum și gradul de umplere al incluziunilor fluide.

Incluziunile metamorfogene, după compoziția chimică, conform acestei clasificări, se divid în patru grupe: cu bioxid de carbon, hidrocarburi, cu azot și apoase-saline.

Incluziunile lichid  $\text{CO}_2$ , lichid  $\text{CH}_4$  și lichid  $\text{N}_2$ -conțin de preferință gaze lichefiante prin condensare: bioxid de carbon, metan și azot. Apa lichidă există sub formă de pelicule fine. În schiță mai figurează gaz  $\text{CO}_2$  (bioxid de carbon gazos) K-fază solidă (crystal) și G-gaz.

La această clasificare mai pot fi aduse completări. Astfel, pe lângă incluziunile apoase-saline din minerale s-au întîlnit și incluziuni fluide hipersaline nu numai cu o singură fază solidă, dar și cu mai multe faze cristaline ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , etc) menționate de Kreulen (1980) și Pomărleanu et al., (1980). Berdinikov et al., (1986) a elaborat o nouă clasificare a incluziunilor fluide care s-au format în diferite etape ale metamorfismului regional, aparținând faciesului granulitic, reprezentat în Tabelul VII. I.

Tabelul VII. I

Tipurile de incluziuni fluide care se formează în diferite etape ale metamorfismului regional în cadrul faciesului granulitic de profunzime  
(Berdnikov et al., 1986).

Etapele metamorfismului	Tipul de incluziuni		
	Primare	Pseudosecundare	Secundare
Progresivă inițială	H <sub>2</sub> O+săruri	H <sub>2</sub> O+săruri	-
finală	H <sub>2</sub> O+CO <sub>2</sub> +săruri	H <sub>2</sub> O+CO <sub>2</sub> +săruri	-
De echilibru	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	-
Regresivă	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	-

În acest capitol se încearcă să se prezinte principalele tipuri de incluziuni fluide din minerale aparținând diferitelor terenuri metamorfice precum și implicațiile acestora în explicarea genezei unor mineralizații polimetalice și aurifere tip shear zones.

### 1. Lentile de cuarț asociate cu mineralizații polimetale

În cuarțul steril din lentile și filoane concordante și discordante din metainorfite, precum și din acel asociat cu mineralizații polimetale, incluziunile fluide se caracterizează prin particularități compozitionale diferite.

În cuprinsul cristalinului Carpaților Orientali se cunosc de mult timp zone de mineralizări cu sulfuri complexe, cu intreruperi în unele sectoare, pe aliniamentul Bălan-Leșu Ursului-Fundul Moldovei. Aceste mineralizări apar sub formă de intercalajii concordante în metamorfitele cu caracter epizonal constituite din sisturi sericitoase, cloritoase, cuarțo-sericitoase, cuarțite etc.

Numeroase incluziuni fluide bifazice (lichid-gazoase), de dimensiuni între 2 și 20 microni, supuse cercetărilor microtermometrice, au indicat următoarele limite de temperatură de omogenizare: 93–274°C pentru mineralizările de la Leșul Ursului; 102–165°C pentru cele de la Fundul Moldovei și 105–160°C pentru mineralizările situate la nord-vest de localitatea Fundul Moldovei (Savul, Pomărleanu 1961, 1962, 1963). Cu ajutorul acestor date s-au întocmit diagrame ale temperaturilor de omogenizare cu indicarea limitelor maximelor și mediilor acestor temperaturi.

După datele microtermometrice asupra cuarțului din minereu și din metamorfite, rezultă că acesta s-a format în aceeași condiție de temperatură. Mineralizația pare a fi sincronă cu depunerea sedimentelor primare iar metamorfismul a acționat odată pentru tot pachetul de strate inclusiv cu cele mineralizate (Savul, Pomărleanu 1963).

Studii sistematice, mult mai complexe, în metamorfite similare din insula Creta, au relevat același tip de incluziuni, care s-au omogenizat în același interval de temperatură de 95–146°C (Küster, Stöckhert 1997). Pe lângă temperatura de omogenizare (T<sub>h</sub>) autorii au determinat temperatura eutectică (T<sub>e</sub>), de topire (T<sub>m</sub>), densitatea, presiunea și salinitatea soluțiilor apoase din incluziuni, iar pentru obținerea unor informații asupra volatilelor adiționale au recurs la spectrometru de masă.

### 2. Cuarțul și diopsidul din Munții Rodnei

În cristalinul Rodnei s-au studiat incluziunile fluide din cristalele de cuarț asociate cu pirită dispuse pe crăpături și filoane transversale paragnaiselor și amfibolitelor de pe Pâraul Gușet, affluent al Văii Rebra și din cristalele de diopsid dintre văile Rebra și Cormaia (Pomărleanu, Petreuș 1967 a).

În calcarele epimetamorfice din vecinătate, în amonte pe Pâraul Gușet, pe crăpăturile care au aceeași orientare, ca și cele din paragnaise și amfibolite (N 50–65°E) se dezvoltă același tip de cristale de cuarț dar care pot atinge în lungime până la 20–25 cm (Pomărleanu 1971).

În cristalele de cuarț s-au evidențiat incluziuni fluide bifazice (lichid+gaz) cu predominarea formelor de cristal negativ.

Temperaturile de omogenizare ale incluziunilor fluide, din cristalele de cuarț, atât din crăpăturile transversale și stuzității paragnaiselor și amfibolitelor cât și din calcarele cristaline, indică un interval larg de temperatură cuprins între 125 și 225°C.

Corpurile de diopsid sub formă de filoane sau cuburi apar în masa unor lentile de calcar cristaline precum și la contactul acestora cu micașurile cu granață.



### Tabelul VII. II.

**Valorile maxime ale temperaturilor de decrepitare ale incluziunilor fluide din asociațiile: diopsid-albit și diopsid-calcit, în metamorfitele din Munții Rodnei (Pomârleanu, Barbu, 1969).**

Asociația	Mineralul	Maximele temperaturilor de decrepitare °C	
Diopsid-actionot-tremolit-feldspat	Diopsid	400–460	475–500
	Feldspat	250–350	400–450
Diopsid-tremolit-actinot-calcit	Diopsid	250–325	325–340
	Calcit	220–240	260–300

Diopsidul din acest perimetru se prezintă în două moduri de asociere: 1 - diopsid-actinot-tremolit-feldspat. Ultimul este reprezentat prin termenul oligoclaz-andezit ( $Ab=75\%$  și  $An=25\%$ ); 2 - diopsid-actinot-tremolit-calcit. În prima asociație diopsidul se află sub formă de cristale lung prismatice dispuse în rozete și aflorează în masa calcarelor cristaline de pe Vârful Scărișoara. Cea de-a doua asociație se găsește pe Pârâul Gușet. În ambele asociații, cristalele de diopsid ajung până la 5–6 cm lungime. Sunt de culoare verde-cenușiu și uneori prezintă deformări rupturale.

Unele valori ale temperaturilor de decrepitare pentru cele două asociații ale diopsidului sunt reprezentate în Tabelul VII. II. Pentru diopsidul din prima asociație temperatura variază între  $400$ - $500^{\circ}\text{C}$ , iar din a doua asociație între  $250$  și  $340^{\circ}\text{C}$ . Aceste date sunt în deplină concordanță cu rezultatele cercetărilor elaborate de Metz și Winkler (1964), care au ajuns la concluzia că diopsidul depus pe fisuri și crăpături din roci se poate forma la temperaturi joase până la  $350^{\circ}\text{C}$  în prezența unei cantități apreciabile de apă. Date similare au fost obținute și pentru diopsidul din skarnele de la Ocna de Fier (Kissling, Pomârleanu 1970).

Cercetările din ultimul timp, efectuate asupra cuarțului din lentilele concordante și corporile filoniene discordante cu mineralizații polimetalice, localizate în metamorfitele seriei de Miniș din Valea Lighidia și Nergănița (Bazinul Bozovici), au evidențiat numeroase incluziuni fluide bifazice de tipul lichid+gaz (Pl. V. 1., Fig. 1) asociate cu incluziuni preponderent gazoase cu depunerii mai multor faze cristaline pe pereții incluziunilor (Pl. V. 1., Fig. 3). Incluziunile bifazice obișnuite, sub formă de cristal negativ, se găsesc și în cuarțul din corporile discordante de la Valea Bălosului (Păniceni) din Gilău (Pl. V. 1., Fig. 2).

În cuarțul lenticular din șisturile epimetamorfice din imediata apropiere a corpului banatitic (riolitic) din versantul stang al Văii Vadului (Cacova Ierii), pe lângă incluziunile obișnuite bifazice s-au semnalat și incluziuni tri- și polifazice (Pl. V. 1., Fig. 4). Acestea, după dispoziția lor spațială sunt secundare față de cuarțul inițial metamorfic dar primare în raport cu cel recristalizat.

### 3. Mineralizații aurifere în shear zones

Exploatări miniere asupra mineralizațiilor aurifere, atribuite astăzi shear zones în complexul cristalin Vepericum din Carpații Vestici, sunt cunoscute încă din secolul al XIII-lea și cu unele intreruperi au continuat până în secolul XVIII-lea (Matö, Bebej 1993).

Incercări de explorare, prin lucrări miniere, sunt consemnate și în țara noastră în Munții Gilău, începând din prima jumătate a secolului al XIX-lea și în bazinul Bozovici, în prima jumătate a secolului al XX-lea.

Studii asupra mineralizațiilor aurifere în shear zones din România, asociate terenurilor metamorfice, au fost prezentate într-o sinteză plauzibilă de către Mărza (1990). Cu această ocazie autorul menționează, totodată, o pleiadă de cercetători care au studiat aceste mineralizații, remarcandu-se, în special studiul complex (geologic, structural, mineralologic și geochimic) efectuat de Udubașa și Hann (1988) asupra mineralizației de la Valea lui Stan.

Pentru integrarea studiilor structurale, mineralogice, metalogenetice și geochimice asupra acestor mineralizații sunt necesare și studii referitoare la incluziunile fluide în scopul determinării condițiilor de T-P, adâncimii de formare, chimismului soluțiilor, etc.

Primele incercări în acest domeniu au fost efectuate de Intorsureanu et al., (1985) și recent de Popescu, Sava (1994) care, pe baza de incluziuni fluide, au determinat nivelul de eroziune a shear din Munții Sebeș, iar Predeteianu, Popescu (2000) au utilizat metodele SEM/EDA în vederea determinării chimismului incluziunilor fluide din filoanele de cuarț aurifer de tip shear zones din Munții Leaota.



În lucrarea de față ne limităm la conturarea unor caracteristici ale incluziunilor fluide din filoanele și lentilele de cuarț aurifer localizate în shear zones de la Ogasul Slătinic (Bozovici) și perimetru Pârâul Băilor-Valea Seacă, afluenți ai Someșului Rece (Munții Gilău), care au format subiectul unei lucrări apărute recent (Pomârleanu, Mârza 2002).

### 3.1. Slătinic (Bozovici)

În mineralizația auriferă de Slătinic, sub formă de filon de cuarț discordant, localizat în metamorfitele seriei de Miniș, s-au semnalat incluziuni secundare lichid+gaz, cu forme neregulate (Pl. V. 1., Fig. 5), incluziuni binoxid carbonice primare, care la temperaturi sub  $20^{\circ}\text{C}$  sunt bifazice (lichid  $\text{CO}_2$ +gaz  $\text{CO}_2$ ), iar la temperaturi superioare de  $27^{\circ}\text{C}$  devin monofazice lichide. Incluziunile apoase binoxid carbonice sub  $20^{\circ}\text{C}$  sunt trifazice (soluție apoasă- $\text{CO}_2$  lichid și binoxid de carbon-gaz) iar peste  $25^{\circ}\text{C}$ , prin dispariția fazelor gazoase de binoxid de carbon, devin bifazice (Pl. V. 1., Fig. 6). Omogenizarea lor completă s-a produs la temperaturi sub  $310^{\circ}\text{C}$ . Prin decrepitare s-au obținut temperaturi cu un maximum între  $380^{\circ}\text{C}$  și  $400^{\circ}\text{C}$  (Întorsureanu et al., 1985), iar valorile de salinitate sunt sub 5 wt % NaCl.

Datele mineralogice, geochimice și cele obținute prin studiul incluziunilor fluide conduc la concluzia că mineralizația auriferă din zona Slătinic este de tip hidrotermal, metamorfozată regional (Întorsureanu et al., 1985). Soluțiile care au participat la formarea particulelor fine de aur, în condiții de temperatură relativ ridicată, au fost preponderent binoxid carbonice.

### 3.2. Perimetru Pârâul Băilor-Valea Seacă (Gilău)

Lucca (1936) leagă genetic mineralizațiile aurifere din perimetru de surse granitice, iar Mureșan (1988) le consideră postmagmatice banatitice. Mai tarziu, Udubașa, Hann (1988), identificau genetic ocurența de la Someșul Rece, fiind similară cu cea de la Valea lui Stan ca aparținând zonelor tectogene.

O prezentare sumară însoțită de o schiță geologică cu localizarea filoanelor și lentilelor de cuarț aurifer în perimetru, pe lângă cea a Someșului Rece elaborată de Lucca (1936), este și cea a lui Cobarzan și Capras (1997). După ultimii autori, filoanele și lentilele de cuarț aurifer se află în nivelele de sisturi cuarț-feldspatice-sericitoase, iar Mârza (1999) le atribuie porfridelor.

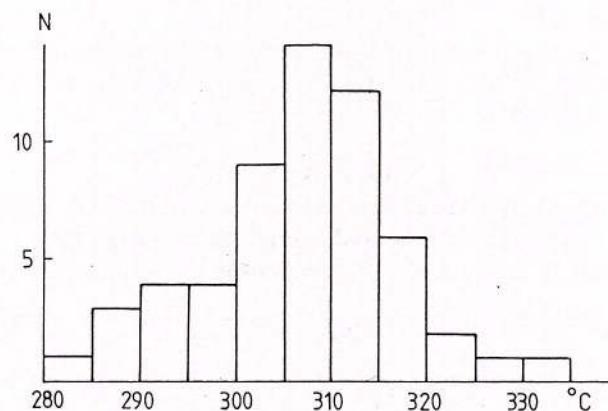


Fig. VII. 2. Histograma temperaturilor de omogenizare ale incluziunilor fluide (soluție apoasă+ $\text{CO}_2$  lichid+ $\text{CO}_2$  gaz) din cuarțul aurifer aparținând shear zones de la Valea Seacă (Gilău).

Pe Valea Seacă, affluent al Someșului Rece, în masa metamorfitelor, filoanele și lentilele de cuarț aurifer sunt concordante și discordante. În cuarțul din ambele corpuri s-au remarcat din abundență incluziuni apoase-binoxid carbonice similare cu cele de la Slătinic (Pl. V. 2., Fig. 1 și 2). Valorile de temperaturi, ilustrate printr-o diagramă (Fig. VII. 2.), arată limite de  $283$ - $332^{\circ}\text{C}$ , cu un maximum de frecvență cuprins între  $305$ - $310^{\circ}\text{C}$ .

În ceea ce privește concentrația de  $\text{CO}_2$  în raport cu conținutul de  $\text{H}_2\text{O}$ , din incluziunile fluide, determinată prin cromatografie în gaze, este destul de ridicată, incadrându-se între limitele de 0,50 și 0,73 %.

Luându-se în considerare prezența  $\text{CO}_2$  din incluziuni, este de așteptat ca precipitarea aurului și ale unor sulfuri metalice din soluții hidrotermale-metamorfice, să fi avut loc la presiuni ridicate și la adâncimi

de peste 5 km. Dacă facem corecțiile necesare cu  $17^{\circ}\text{C}$  pentru fiecare kilometru (Savu, Pomărleanu 1960) atunci, maximul de frecvență al temperaturilor de omogenizare de  $305\text{--}310^{\circ}\text{C}$ , îi va corespunde un interval de  $380\text{--}390^{\circ}\text{C}$ . Acest interval se incadrează între limitele calculate de Borcoș și Dimitrescu (1969) pentru șisturile sericitoase aparținând seriei de Arada.

Incluziunile fluide primare, asemănătoare, dar cu predominarea  $\text{CO}_2$  gazos și cantități infime de  $\text{H}_2\text{O}$ , s-au observat și în cuațul din metamorfitele de la Tincova, din Banat (Pl. V. 1., Fig. 6).

Din cele relatate în acest paragraf, referitor la mineralizațiile aurifere în shear zones, se intrevăd mari perspective de conlucrare a geologilor din toate domeniile de specialitate cu cei ce studiază incluziunile fluide, în vederea conturării aureolelor bogate în aur și argint, de importanță economică.

Având în vedere răspândirea foarte mare a acestor mineralizații în Arcul Carpațic și în Munții Apuseni, trebuie admis că aproape tot aurul aluvionar din râurile ce izvorăsc și traversează teritoriul României provin din shear zones ale metamorfitelor.

Pe bună dreptate acest deziderat a fost evocat de O. Goga care, personificand Oltul îi se adresează prin următoarele versuri: "Tu împletești în curcubeie/Comoara lacrimilor noastre/și cel mai scump nisip tu-l duci/in vadul Dunării albastre".

#### 4. Paragnaise și micașisturile de la Negoveanu (Cibin)

În granații din paragnaise și micașisturi cu disten și biotit de la Negoveanu s-au identificat și studiat următoarele tipuri de incluziuni: primare, cu gaze lichefiate și secundare bifazice (lichid+gaz).

Incluziunile primare cu gaze lichefate și densitate ridicată, conțin  $\text{CO}_2$  și  $\text{N}_2$ . În faza de gaz lichefiat, pe pereții unor microcavitați, a incluziunilor, s-au format și cristale mici aciculare (Pl. V. 2., Fig. 3). Forma incluziunilor este aceea de cristal negativ, sau alungită după axa de ordinul 4 al granaților. La unele minerale, care au fost supuse proceselor de retromorfism, s-au găsit incluziuni fluide primare, specifice metamorfismului mediu. Exemplu granaților din rocile retromorfe de la Someșul Rece.

Incluziunile fluide secundare sunt bifazice (soluția apoase+gaz) dispuse după plane de crăpături în granați (Pl. V. 2., Fig. 4). Dimensiunea lor variază între 10 și  $90 \mu$ .

În cristalele lamelare de disten, incluziunile primare sunt orientate după axa c a cristalelor, sub formă de cristal negativ sau tubular. Spre deosebire de acelea din granați, bioxidul de carbon apare sub formă de sine stătătoare (Pl. V. 2., Fig. 5, 6).

Datele analitice, obținute prin cromatografie de gaze, asupra incluziunilor fluide din disten, arată o concentrație de  $\text{CO}_2$ , exprimată în raport molar, de 0,117 %  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  (Pomărleanu 1979). Incluziunile conțin și o cantitate apreciabilă de  $\text{N}_2$ .

**Tabelul VII. III.**  
**Temperatura de formare a muscovitului din unele**  
**sisturi cristaline, calculată după conținutul**  
**de moli % paragonit (Pomărleanu, Movileanu, 1971).**

Localizare	Roca	Proba	Conținutul % $\text{K}_2\text{O}$	Conținutul % $\text{Na}_2\text{O}$	Moli %	$T^{\circ}$
Contu (Negovanu)	Micașist (afloriment)	1156	7,5	0,95	14,5	570
	Micașist (foraj 500 m)	1168	8,6	1,60	22,9	640
	Paragnaise cu disten	1138	7,2	1,40	24,1	650
Răzoare	Micașist	1147	10,71	0,74	9,3	428
Râșca (Apuseni)	Fisuri în amfibolite	1486	9,4	0,88	12,4	480

#### 5. Date geotermometrice

Pentru determinarea temperaturii de cristalizare a muscovitului din metamorfite, precum în cazul pegmatitelor, s-a plecat de la valori moli % paragonit, calculate din conținuturile  $\text{K}_2\text{O}$  și  $\text{Na}_2\text{O}$  ale muscovitelor și proiectate în diagrama muscovit-paragonit (Eugster, Yoder 1955). Unele date sunt trecute în Tabelul VII. III. (Pomărleanu, Movileanu 1971). În acest tabel se observă că muscovitul din metamorfite a cristalizat între  $428\text{--}650^{\circ}\text{C}$ . Dacă se compară datele cu cele obținute pentru muscovitul din pegmatite, localizate în

aceleasi roci (Cap. IX., Tab. IV), se observă temperaturi de cristalizare mai ridicate pentru muscovitul din sisturile cristaline.

**Tabelul VII. IV.**  
**Valorile temperaturii de formare a biotitului din roci metamorfice**

Localizare		Temperatura $^{\circ}\text{C}$		
Roca	Ocurența	Sc <sup>1)</sup>	Li <sup>2)</sup>	Fe/(Fe+Mg)×100 <sup>3)</sup>
Micașist cu granați	Rebra	600	670	670
	Răzoare	552	620	590
	Armenis	712	665	>700
Micașist cu granați disten, staurolit	Negovanu	559	590	575
	Văliug	675	644	635
Micașist cu sillimanit și almandin	Armenis	708	666	615
Micașist	Râsca	645	-	600

<sup>1)</sup> Metoda Oftedal (1943)

<sup>2)</sup> Metoda Pomărleanu, Movileanu (1977)

<sup>3)</sup> Metoda Wones, Eugster (1965)

Pentru biotit s-au aplicat mai multe metode, care au fost de asemenea menționate și la biotitul din pegmatite. Datele obținute pentru temperatura de cristalizare a unor biotite sunt trecute în Tab. VII. IV.

În ansamblu, pentru biotitul din roci metamorfice, aparținând faciesului amfibolitic, temperaturile de 590–700 $^{\circ}\text{C}$  sunt superioare biotitului din pegmatite. Din tabel se mai constată că valorile de temperatură determinate prin metoda Li geotermometru (Pomărleanu, Movileanu 1977) sunt apropiate cu cele obținute prin metoda fericității.

Granații sunt asociații paragenetic cu biotite, disten și alte minerale. În micașisturile cu disten de la Conțu (Cibin) s-a remarcat parageneza: granați+biotit+staurolit, iar în amfibolitele din Valea Rebra, asociația: granați+biotit+hornblendă+muscovit.

Pe baza acestor asociații și parogeneze s-a căutat să se apeleze și la metoda geotermometrică bazată pe distribuția magneziului în paraginea granat-biotit. Cu ajutorul datelor chimice obținute asupra granaților și a biotitelor, s-au calculat valorile coeficienților de distribuție ai magneziului pentru sistemul granat-biotit.

**Tabelul VII. V.**  
**Temperatura de formare a paraginezei granat+biotit**  
**din unele zone metamorfice, în funcție de valorile coeficienților**  
**de distribuție ai magneziului între biotit și granați**  
**(Pomărleanu, Murariu, 1975).**

Zona	Localizare	Mg: (Mg+Fe+Mn)		$T^{\circ}\text{C}$
		Granat	Biotit	
Disten-staurolit-almandin	Văliug	0,146	0,483	600
	Negovan	0,183	0,440	640
Disten-almandin	Armenis	0,150	0,451	625
	Rebra	0,190	0,560	590
Sillimanit-almandin	Armenis	0,140	0,468	615

Valorile acestor coeficienți, proiectați în diagrama corespondenței de fază ai magnezialității dintre granat și biotit, elaborată de Perciu (1968), arată că temperatura de formare a paraginezei granat+biotit pentru unele roci metamorfice din Semenic și Cibin variază între limitele de 600–640 $^{\circ}\text{C}$ , iar pentru micașisturile din Rodna s-a determinat o temperatură de 590 $^{\circ}\text{C}$  (Tab. VII. V).

Corelația dintre magnezialitatea pentru sistemul granat+biotit, verifică și confirmă totodată, valabilitatea diagramei P-T a faciesurilor metamorfice aparținând rocilor pelitice, elaborată de Pugin și Khitarov (1968).



#### 6. Aspecte ale incluziunilor fluide în faciesurile și etapele metamorfismului regional.

Cercetările detaliate asupra cuarțului de segregărie și ale cuarțului steril, sau asociat cu mineralizații polimetaleice aparținând șisturilor verzi de pe aliniamentul Leșul Ursului-Fundul Moldovei, au demonstrat prezența incluziunilor fluide apoase. Temperaturile de omogenizare ale acestora în funcție de gradienții termici, cunoscute în terenurile metamorfice, au servit la întocmirea unor diagrame pentru evaluarea condițiilor de temperatură (Savul, Pomărleanu 1960). Datele asupra temperaturii, pe baza gradienților, în zona geosin-clinală din Semenic, au fost elaborate și de Savu (1969).

Mineralele aparținând faciesului almandin-amfibolitic, se caracterizează prin incluziuni apoase bioxid carbonice în amestec cu alte substanțe volatile ( $N_2$ ,  $CH_4$  etc.). Astfel de incluziuni sunt caracteristice și rocilor care au fost supuse retromorfismului (Gilău).

În cazul mineralelor din rocile aparținând faciesului granulitic, după datele din literatură, predomină incluziuni bioxid carbonice (Tab. VII. I), iar în eclogite și în granulite eclogitizate, incluziuni polifazice de salinitate ridicată (Scambeluri et al., 1998).

Plecând de la aceste premize, s-a încercat în ultimul timp elaborarea unor modele genetice pentru explicarea condițiilor de metamorfism, a determinării compoziției și densității soluțiilor corespunzătoare fiecărei etape a metamorfismului regional.

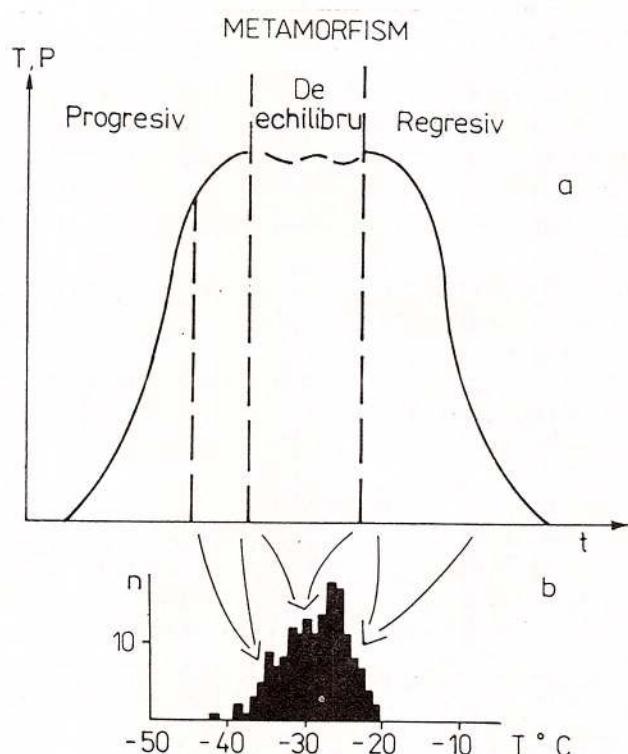


Fig. VII. 3. Corelarea curbei etapelor de metamorfism regional (progresiv, de echilibru și regresiv) pe traseul PT (a) cu histograma temperaturilor de congelare a bioxidului de carbon (b), după Berdinikov et al. (1986); t - factorul de timp.

Unul dintre modele este și acel prezentat de Berdinikov et al., (1986) în Fig. VII. 3. Conform acestui model, în etapa de metamorfism progresiv,  $T$  și  $P$  cresc uniform până la cele bioxid carbonice (caracteristice faciesului granulitic).

În etapa de echilibru a metamorfismului regional, care acționează în timp îndelungat, au loc schimbări de  $T$  și  $P$ , care cauzează distrugerea parțială a incluziunilor fluide (proprii etapei progresive) și formarea incluziunilor bioxid carbonice.

Sub acțiunea regresivă are loc scăderea  $T$  și  $P$  care atrage, după sine, întreaga suită metamorfică în condiții de echilibru metastabil. În această etapă se formează incluziuni bioxid carbonice pseudosecundare și secundare (cazul unor metamorfite din Gilău cu urme sporadice de aur). Formarea fisurilor și a incluziunilor din cuarț este legată de tensiunile care iau naștere prin scăderea treptată a  $T$  și  $P$ .

In limitele modelului se pot găsi următoarele incluziuni cu binoxid de carbon: primare și pseudosecundare la sfârșitul etapei progresive; primare în etapa de echilibru; secundare în cea regresivă.

Dacă la curba de principiu, a celor trei etape de metamorfism (Fig. VII. 3) se anexează și histograma temperaturilor de congelare a incluziunilor binoxid carbonice, se constată că aceasta are un singur maximum (între -35°C și -25°C) ce corespunde etapei de echilibru. În partea stangă a histogramei se află temperaturile negative ale incluziunilor binoxid carbonice de densitate mare (între -43°C și -38°C) corespunzătoare etapei progresive, iar în partea dreaptă, după cum indică săgeata, se concentrează determinările de temperatură (între -24°C și -20°C) ale incluziunilor binoxid carbonice de densitate relativ mică, specifice etapei regresive.

Modelul propus a fost elaborat pe baza rezultatelor a mai multor cercetări petrografice și mineralogice asociate cu cele ale studiului incluziunilor fluide din terenuri metamorfice. Acest model, în forma actuală, prezintă doar o încercare de a explica natura proceselor metamorfice prin corelațiile care se desprind între paragenezele de minerale ale celor trei etape de metamorfism regional și temperatura de congelare a incluziunilor binoxid carbonice, specifice fiecărei etape.

### 7. Sursa CO<sub>2</sub> în metamorfism

Această problemă, mult discutată și controversată în literatura de specialitate, a antrenat numeroși cercetători de prestigiu a căror predilecție a fost studiul metamorfismului și s-a ajuns, în cele din urmă, la elaborarea a două ipoteze privind sursa fluidelor apoase binoxid carbonice și de alte gaze în metamorfism.

Prima ipoteză pleacă de la ideea formării CO<sub>2</sub> pe seama reacțiilor de decarbonizare parțială a rocilor și a oxidării carbonului liber, iar apa provine din porii rocilor și a mineralelor cu conținut în acest component.

Cea de-a doua ipoteză, consideră că fluidele metamorfice provin dintr-o sursă de adâncime și s-au infiltrat în scoarța terestră sub formă de combinații chimice finite (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O etc.).

Studiile mai noi obținute pe baza izotopilor stabili ai fluidelor din incluziuni admit trei surse posibile pentru CO<sub>2</sub> (Kreulen 1980):

1. CO<sub>2</sub> se poate forma prin decarbonizarea, in situ, a dolomitelor și ale altor roci carbonatice, fapt ilustrat de valorile pozitive ale δ<sup>13</sup>C (+1 până la +16 ‰);
2. CO<sub>2</sub> ar rezulta prin oxidarea carbonului organic din roci în timpul metamorfismului. Provenința CO<sub>2</sub> pe această cale, este restrânsă la segregatiile de cuarț din vecinătatea cuarțitelor grafitoase. Valorile δ<sup>13</sup>C în acest caz sunt joase (-6 la -16 ‰);
3. Cantitatea cea mai mare de CO<sub>2</sub> din incluziuni provine din adâncime, fapt acceptat de valorile δ<sup>13</sup>C cuprinse între -1 și -5 ‰.

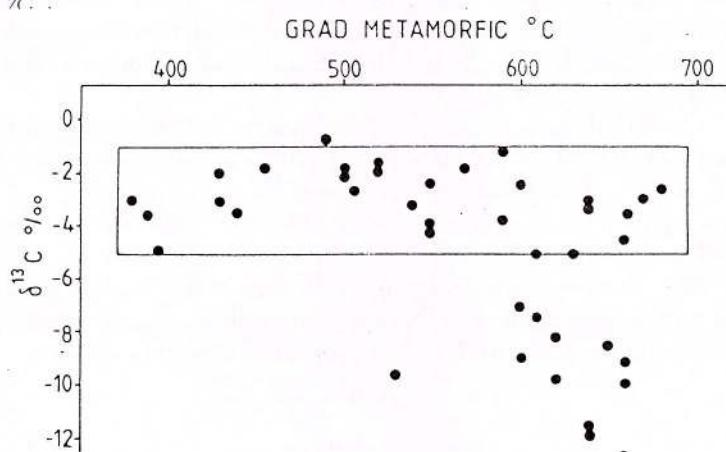


Fig. VII. 4. Distribuția valorilor compoziției izotopice δ<sup>13</sup>C ale incluziunilor fluide din segregatiile de cuarț ale rocilor metamorfice în funcție de gradul de metamorfism (Kreulen, 1980).

Pentru ilustrare, în Fig. VII. 4 sunt reprezentate valorile δ<sup>13</sup>C negative, pentru ultimele două surse a CO<sub>2</sub> din incluziunile fluide ale cuartului de segregatie provenind din rocile cu grad scăzut și ridicat de metamorfism (Kreulen 1980).

Valorile δ<sup>13</sup>C între -1 și -5 ‰ sunt caracteristice fluidelor obișnuite din timpul metamorfismului. Ele delimită o zonă destul de îngustă în compozitia izotopică a lui δ<sup>13</sup>C și un interval larg de temperatură (380–680°C), sugerând o sursă de profunzime a CO<sub>2</sub> și par a fi independente de gradul de metamorfism.

Aceste constatări, referitoare la evoluția regimului fluidelor din timpul metamorfismului, în regim de  $\delta^{13}\text{C}$  se confirmă și în cazul incluziunilor bogate în  $\text{CO}_2$  din corpurile de cuarț aurifer din shear zones ale metamorfitelot de la Gilău și Slătinic (Bozovici).

## CAPITOLUL VIII. ROCI MAGMATICE

Studiul incluziunilor sticloase din minerale a arătat că acestea sunt mostre reale ale topiturilor din care s-a format ansamblul de roci eruptive drept rezultat al diferitelor procese magmatice. Cercetarea acestor incluziuni este de o importanță majoră în aplicarea lor la unele probleme de petrogeneză. Observațiile și experimentările asupra acestor incluziuni dău informații asupra compozitiei și imiscibilității substanțelor volatile din magmă, precum și asupra diferitelor stadii în procesul de diferențiere magmatică.

Incluziunile care conțin resturi de topituri de silicati (în prezent sticlă) și substanțe volatile din magma inițială, precum și consecințele petrogenetice ce decurg din acestea, pot fi atribuite, potrivit nomenclaturii din petrografie, la roci intrusive și efusive. Un loc aparte îl ocupă nodulii peridotitici de la nivelul mantalei superioare.

### A. Roci intrusive

Aceste roci, spre deosebire de alte diferențiate magmatice, se caracterizează prin prezența sau absența incluziunilor.

După compozitia lor, pot fi incluziuni de topituri de silicati imiscibile, bogate în oxizi și sulfuri metalice, incluziuni aparținând sistemelor cu un singur component (de tipul  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ), cu doi compoziții ( $\text{H}_2\text{O-NaCl}$ ), cu trei compoziții ( $\text{H}_2\text{O-NaCl-KCl}$ ) sau cu mai mulți compoziții. De asemenea, în unele roci intrusive s-au întâlnit incluziuni de la cele aparținând ultimului stadiu de alterare deutererică și până la cele caracteristice stadiului hidrotermal de temperatură joasă.

Primele mențiuni asupra incluziunilor fluide din mineralele unor roci intrusive din țara noastră sunt relatate de Murgoci (1905) referitor la granitele din Dobrogea de Nord. Ele sunt atribuite sistemului  $\text{H}_2\text{O-NaCl}$ , similar cu cele prezентate în granodioritele banatice de la Ocna de Fier, Cacova-Băișoara (Pomărleanu 1988), Lăpușnicu Mare (Pomărleanu, Intorsureanu 1985) etc. Prin diferite interpretări asupra incluziunilor fluide din granitoidele din Dobrogea de Nord (Savul 1948, Savul, Barbu 1959) s-a adus un aport deosebit la analiza structurală petrologică a acestor roci.

Cercetări detaliate s-au efectuat asupra incluziunilor fluide aparținând cuarțului miarolitic și filonian din granitul de Vlădeasa (Pintea 1993) și a cuarțului asociat cu polisulfuri metalice și TR din complexul dioritic-hornblenditic de la Ditrău (Pomărleanu et al., 1984 și Pintea 1991, 1995).

S-a determinat pentru granit o temperatură medie de consolidare de  $700^\circ\text{C}$  (folosindu-se de diagrama sistemului Or-Ab a lui Barth (1951)).

Pe baza datelor geotermometrice obținute de Ștefan (1980) și a valorilor parametrilor microtermometrii redate de Pintea (1955), asupra granitului de Vlădeasa s-au realizat o serie de interpretări referitoare la condițiile de consolidare ale topiturii granitice bogată în soluții hidrosaline.

### B. Roci efusive

Rocile efusive, pe teritoriul țării noastre, se extind în toate provinciile petrografice și sunt reprezentate prin tipuri foarte variate de structuri, texturi, compozitie mineralologică și chimică.

Spre deosebire de corespondentele lor de adâncime, rocile efusive, prin mineralele componente, abundă în incluziuni fluide de topituri de silicati și incluziuni fluide (monofazice, bifazice și polifazice). Informativ se prezintă principalele tipuri de incluziuni din unele riolite, dacite, andezite și bazalt andezite.

#### 1. Riolite

Aceste roci, la rândul lor sunt atribuite, ca vîrstă, paleovulcanismului (Dobrogea de Nord), vulcanismului laramic și neovulcanismului (Apuseni, Oaș-Gutai).



### 1.1. Dobrogea de Nord

Cele mai tipice riolite paleovulcanice, atribuite Triasicului, sunt dispuse pe trei aliniamente: Isaccea-Somova-Tulcea-Bogza; Meidanchioi-Consul; Pecineaga-Camena.

Masa fundamentală a riolitelor este constituită în principal din curaț și ortoz la care se adaugă magnetit, ilmenit, zircon, iar ca produse secundare: coolinit, sericit, oxizi de fier hidratatți, clorit, calcedonie etc.

In cuarț și uneori în feldspații riolitelor de pe aliniamentele Sacar-Bair-Camena și Meidanchioi-Consul, s-au semnalat incluziuni sticloase singeneticе devitrificate și incluziuni lichide secundare.

Incluziunile sticloase au forma de cristal negativ, sau rotunjite. Dimensiunile variază de la 5 și până la 100 microni. Ele apar izolat sau în grupe. După dispoziția lor în grupe se pot stabili secvențele de creștere ale fețelor de cristal.

Fenocristalele de cuarț ale riolitelor, de pe ambele aliniamente, prezintă diferite stadii de coroziune magmatică, de la una incipientă până la o coroziune totală ce șterge orice urmă cristalografică a mineralului (Pl. VI. 1., Fig. 1). În acest caz aspectul de cristal negativ al incluziunilor mărescă reconstituirea formelor cristalografice ale fenocristalelor de cuarț care, prin interpretări statistice, conduc la unele semnificații în cristalogeneză.

După distribuția lor, în fenocristalele de cuarț și feldspat (sanidin), precum și după conținutul de faze ce le conțin, incluziunile sticloase sunt: monofazice, bifazice, tri- și polifazice.

#### *Incluziunile monofazice*

Incluziunile monofazice conțin numai o singură fază solidă (sticloasă) fără fază gazoasă. Ele au fost semnalate în riolitele microgranitice de la Holdurmi, Camena (Pl. VI. 1., Fig. 2). Formarea incluziunilor sticloase monofazice este cauzată de metastabilitate, vascozitate ridicată și răciri mai rapide ale topiturii (Roedder, 1979). Incluziuni similare sunt menționate în tufuri și roci vulcanice de natură explozivă (Takenouchi, Imai, 1975).

#### *Incluziuni bifazice*

Pe langă fază sticloasă, incluziunile conțin și o bulă de gaz. Acestea pot depăși, în diametru, 50–60 microni. După captarea picăturii de topitură în incluziune, prin răcire, are loc formarea unei faze fluide imiscibile. Această fază, odată formată, ca urmare a contracției la răcire a topiturii, poate ocupa un spațiu destul de neuniform de la 5 și până la 50 % din volumul total al incluziunii (Pl. VI. 1., Fig. 3). Volume variate ale bulelor de gaz se datorează concentrațiilor diferite ale gazelor din topitura inițială și într-o mică măsură cristalizării parțiale a topiturii în cursul răcirii pe pereții microcavitațiilor. Dacă fază de gaz depășește mai mult de 50 % din volumul incluziunii, se presupune că bula de gaz a fost captată concomitent cu topitura magmatică. Incluziunile bifazice (stică+gaz) uneori sunt parțial devitrificate (Pl. VI. 1., Fig. 5).

Strivirea sub microscop, în balsam de Canada, a fenocristalelor de cuarț din riolitele gri de la Eschibala (aliniamentul Meidanchioi-Consul) a pus în evidență eliberarea gazului conținut în incluziuni. Cu această ocazie s-a constatat că volumul gazului eliberat era cu mult superior celui din bula inițială. Acest fapt arată că gazul respectiv se afla la o presiune mai mare decât cea normală. Unele analize efectuate de Clocchiatti (1970) asupra unor riolite similare din Italia, au arătat că fază gazoasă din incluziunile sticloase este constituită din  $H_2O$ ,  $CO_2$  și  $N_2$ .

#### *Incluziunile tri- și polifazice*

Acestea conțin stică+bulă de gaz+unul sau mai multe faze cristaline (Pl. VI. 1., Fig. 4). Fazele cristaline sunt constituite din minerale preexistente incluse în timpul formării fenocristalelor, sau din depunerile de cristale opace și aciculare, transparente, care au apărut în interiorul microcavitațiilor. Acestea din urmă sunt situate la limita dintre bula de gaz și stică, sau la la limita dintre stică și pereții microcavitațiilor incluziunii și s-au format odată cu fenocristalele din magma.

#### *Incluziunile devitrificate*

Ele pot fi parțial, sau total, detrificate. Cele parțial detrificate, prin observații în lumină polarizantă, s-a constatat că sunt constituite din agregate de cristale, fapt ce ar indica o recristalizare a sticlei fără alterații și aport de substanță din exterior. Devitrificarea totală a incluziunilor sticloase a avut loc sub influența acțiunilor hidrotermale (Pl. VI. 2., Fig. 1).

Sub aspect genetic se cunosc două tipuri de devitrificări și anume: autodevitrificarea propriu-zisă și devitrificarea hidrotermală (Clocchiatti, 1970).

În cazul autodevitrificării, fără pierderi și fără aport de substanță, orice incluziune evoluează ca un sistem



izolat în funcție de timp și temperatură. Devitrificarea hidrotermală din contră, corespunde unor fisurări ale cuarțului și uneori, cu formarea pe fisuri a incluziunilor secundare de salinitate diferită. Incluziuni similare au fost observate și în fenocristalele din dacitele de pe Valea Caselor, de la Păniceni din Munții Gilău (Pomărleanu 1989, Pl. II, Fig. 3).

În riolitele din ambele aliniamente, cu excepția unor particularități locale (prezența unor incluziuni sticlose în riolitele de pe versantul vestic al dealului Holdurmi de la Camena și a incluziunilor trifazice de tipul sticla+gaz+cristale aciculare transparente la Eschibalac), s-au observat incluziuni sticlose și devitrificate asemănătoare.

Relații de consangvinitate ale riolitelor de pe aliniamentele Meidanchioi-Consul și Sacar Bair-Camena s-au remarcat și pe baza interpretărilor geochemice ale elementelor majore și ale pământurilor rare, fapt care a determinat pe Nedelcu et al., (1971)<sup>1</sup> să ajungă la concluzia că un fundament comun ar fi participat la generarea magmelor din care s-au format riolitele.

Tipuri de incluziuni sticlose similare au fost descrise în unele riolite din Japonia, indicând temperaturi de omogenizare între  $850^{\circ}\text{C}$  și  $1180^{\circ}\text{C}$  (Takenouchi, Imai, 1975) și în Transbaicalia de est cu temperaturi între  $860^{\circ}\text{C}$  și  $1260^{\circ}\text{C}$  (Naumov et al., 1976) etc.

Dacă se au în vedere tipurile identice de incluziuni sticlose în riolitele de la Camena și de la Eschibalac-Consul cu cele din Japonia și Transbaicalia, se apreciază că temperatura de omogenizare a incluziunii sticlose din riolitele ambelor aliniamente din Dobrogea de Nord ar fi cuprinsă între  $800$  și  $1200^{\circ}\text{C}$ .

## 1.2. Complexul rocilor banatitice

Riolitele ce se găsesc în granodioritele banatitice pe versantul stâng al Văii Vadului, în apropiere de Cacova (Munții Gilău), abundă în incluziuni fluide secundare bifazice de tipul lichid+gaz (Pomărleanu et al., 1988). În fenocristalele de cuarț din aceste riolite s-au remarcat două generații de incluziuni fluide bifazice. Prima generație o constituie incluziunile preponderent lichide (tipul I) și preponderent gazoase (tipul II), formate simultan.

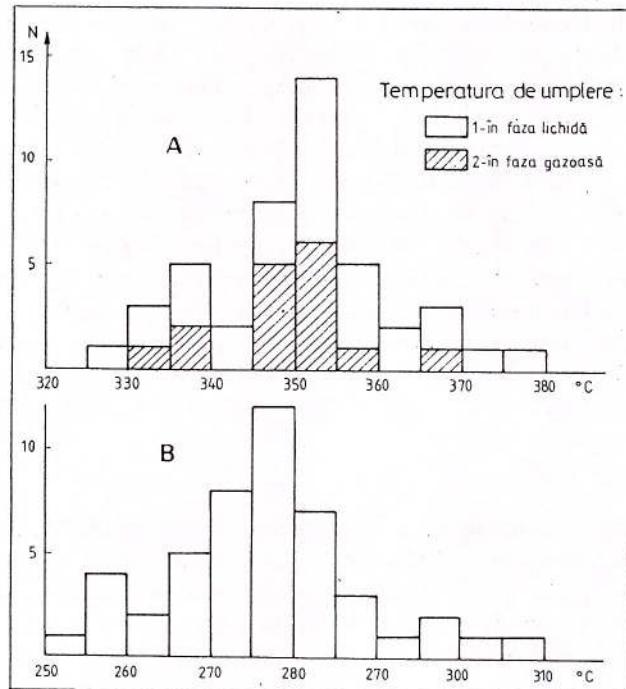


Fig. VIII. 1. Diagrama temperaturilor de omogenizare a incluziunilor fluide secundare, din cuartul riolitelor din Valea Vadului, Cacova-Ierii; A - histograma pentru incluziunile lichid-gazoase timpurii; B - pentru același tip de incluziuni de ultimă generație.

<sup>1</sup>Nedelcu et al., (1987). Raport arhiva Inst. Geol. Geof., București.

Intervalul temperaturilor de umplere, pentru ambele tipuri de incluzioni, se situează între aceleasi limite ( $330\text{--}370^{\circ}\text{C}$ ). Deosebirea constă că primele se omogenizează în fază lichidă, iar cele aparținând tipului II, se se omogenizează în fază gazoasă (Fig. VIII. 1, histograma A).

Incluziunile fluide secundare aparținând celei de-a doua generații se caracterizează prin temperaturi mai scăzute ( $250\text{--}310^{\circ}\text{C}$ ), cu un maximum de frecvență de  $275\text{--}280^{\circ}\text{C}$  (Fig. VIII. 1, histograma B).

Intervalele temperaturilor celor două tipuri de incluzioni din riolite corespund cu temperatura de formare a polisulfurilor și epidotului din mineralizația hidrotermală și de skarn de la Mașca-Cacova.

### 1.3. Complexul vulcanitelor neogene

Pe langă riolitele triasice din Dobrogea de Nord și cele din complexul rocilor laramice din Munții Gilău, incluzioni sticloase și fluide s-au observat și în fenocristalele de cuarț și feldspați din riolitele neovulcanice din Munții Apuseni și din Oaș-Gutai. Astfel este cazul riolitelor tortoniene, din bazinul Văii Techereu (Munții Metaliferi), unde Borcoș (1973), a determinat un interval de temperatură de omogenizare a incluziunilor sticloase între  $1500$  și  $1600^{\circ}\text{C}$ , cu mult superior față de roci asemănătoare din alte țări. Același tip de incluzioni sticloase au fost semnalate și de noi în riolit-dacitul interceptat prin lucrări miniere, în subteran de la zăcământul Baia Sprie (Cap. II, Pl. II., Fig. 1). În fenocristalele de cuarț, incluziunile sticloase sunt de tipul celor primare bifazice (sticla+gaz) sub formă de cristal negativ și incluziuni bifazice secundare (lichid+gaz) distribuite după fisuri (Pomărleanu et al., 1985). Temperatura de omogenizare a incluziunilor secundare, din aceste roci, este similară cu cele ale cuarțului asociat cu polisulfuri polimetalice (Pomărleanu 1971, Fig. 63).

În fenocristalele de cuarț din riolitele de la Roșia Montană, Idriceanu et al., (1965) obțin o serie de date referitoare la temperaturile de omogenizare ale incluziunilor secundare (lichid+gazoase), încadrându-se între  $225$  și  $275^{\circ}\text{C}$ .

### 2. Dacite

Incluziunile sticloase au fost semnalate în dacitele din cuprinsul rocilor neovulcanice și laramice.

Primele observații asupra incluziunilor fluide din dacite aparținând complexului de roci eruptive neovulcanice sunt consemnate de Borcoș (1965<sup>2</sup>, 1970<sup>3</sup>) la Roșia Montană (Munții Apuseni) și în dacitele din Munții Gutai (Pintea 1986).

Concluziile ce se desprind din cercetările incluziunilor sticloase din aceste roci, se referă la determinarea locului și timpului de formare ale mineralelor, precum și la posibilitatea de a explica unele aspecte legate de dinamica proceselor magmatice în vulcanism ce au acționat în diferite provincii petrologice.

Dacitele de la Roșia Montană aparțin unei structuri vulcanice neogene, prezintă un interes deosebit și din punct de vedere metalogenic. Sunt constituite dintr-o masă microgranulară în care se află cristale de cuarț bipiramidal (până la 2 cm), plagioclazi, hornblendă și biotit. Dacitele au suferit intense transformări hidrotermale (argilizări, adularizări, sericizări, coolinizări etc.). Cristalele de cuarț prezintă frecvent muchiile corodate, iar biotitul, uneori, este baueritzat.

În cristalele de cuarț s-au identificat incluzioni sticloase și incluzioni lichide. Cele sticloase se remarcă prin forme de prismă hexagonală bipiramidală și conțin bule de gaz. Faza sticloasă uneori este parțial, sau complet devitrificată, similar cuarțului din riolite. Pe langă incluzioni sticloase bifazice (sticla+gaz) s-au observat și incluzioni secundare de tipul celor gazoase și lichide.

Temperatura de omogenizare a fazei gazoase în cea sticloasă a variat între  $1600$  și  $1650^{\circ}\text{C}$ , iar în cazul incluziunilor lichide gazoase, depuse pe fisuri (inclusiuni secundare) s-au determinat două intervale de temperatură:  $300\text{--}360^{\circ}\text{C}$  și respectiv,  $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$ . Ultimul interval este identic cu temperatura de formare a cuarțului filonian asociat cu aur nativ, pirită și marcasită (Borcoș 1973).

Dacitele din cariera "Laleaua Albă" (Gutai), se prezintă sub forma unui dyke înconjurat, în parte, de andezite cuarțifere panoniene. Dacitele cu structură microporfirică conțin cuarț, plagioclazi, hornblendă, piroxeni (augit și hipersten) și minerale opace.

Fenocristalele de cuarț, în timpul acțiunii magmatice, ca și la riolite, au suportat intense coroziuni, iar golurile au fost umplute cu pasta rocii dacitice. Golurile și fisurile din rocă conțin carbonați și zeoliți ca urmare a unor acțiunii hidrotermale.

Unele aspecte fizioografice, ale inclusiunilor sticloase din fenocristalele de cuarț din dacite sunt semnalate de către Pintea (1986). Acestea i-au permis autorului să schițeze o clasificare a tipurilor de inclusiuni sticloase

<sup>2</sup>Borcoș, M. (1965). Raport arhiva Inst. Geol. Geof., București

<sup>3</sup>Borcoș, M. (1970). Cercetări de microtermometrie geologică cu privire specială la studiul unor procese metalogenetice și petrogenetice din România. (Teză de doctorat - manuscris, București).



din cuarț după nomenclatura utilizată de Clocchiatti (1955).

Clasificarea menționată, conform termenilor utilizati și prescriși anterior (Pomărleanu, 1975), precum și nomenclaturii dată de Lazko (1958), ar putea fi imbunătățită. Dacă se ia într-adevăr în considerație caracterul genetic al incluziunilor, primele două tipuri ar trebui să fie incadrate la grupa incluziunilor singenetice.

Dacitele din complexul rocilor banatitice din Munții Gilău sunt alcătuite din plagioclazi, cuarț, hornblendă verde, biotit și piroxeni.

Plagioclazii se caracterizează prin dimensiuni foarte variate (pană la 4–5 mm), macle polisintetice și structuri zonare.

Hornblenda verde se află sub formă de cristale prismatice, cu dimensiuni variabile (până la 1 mm). Zonele marginale ale cristalelor sunt opacizate.

Cuarțul, ca fenocristal, apare frecvent și în mare parte este corodat magmatic. Biotitul se prezintă sub formă de lamele pseudohexagonale intens opacizate. Piroxenii sunt reprezentați prin augit și hipersten.

În fenocristalele de cuarț și plagioclazi, după numărul și conținutul fazelor, s-au remarcat șase tipuri de incluziuni.

a. Incluziuni sticloase (sticlă+gaz) sub formă de cristal negativ (Cap. II, Pl. II. 1, Fig. 1; Cap. VII, Pl. VI. 2., Fig. 2 și 3), au dimensiuni cuprinse între 10 și 120 microni. Forma de cristal negativ (dipiramidă hexagonală) este deformată. Incluziunea, în ansamblu, apare cu muchiile rotunjite, fapt datorat unor reacții între microcavitatea incluziunii și cristalul gazdă, în funcție de variațiile de temperatură și presiune.

b. Incluziuni sticloase în matricea cărora apar mai multe globule ce tapisează marginile interne ale incluziunii (Pl. VI. 2., Fig. 4). Prezența globulelor sticloase implică coexistența a două fluide magmatische de compozitii diferite. Cazuri similare s-au remarcat, după cum vom vedea, și în fenocristalele de plagioclazi din andezitul cu biotit tip Petricelu (Călimani).

c. Incluziuni sticloase trifazice de tipul sticlă+gaz+cristale aciculare transparente, cu o ușoară devitrificare (Pl. VI. 2., Fig. 5).

d. Incluziuni sticloase trifazice (de tipul sticlă+globulă sticloasă+cristale netransparente), alături de o incluziune bifazică ce conține stică+gaz sub formă de cristal negativ (Pl. VI. 2., Fig. 6).

e. Incluziuni sticloase complet devitrificate (Pl. VI. 3., Fig. 1).

f. Incluziuni fluide bifazice (lichid+vapori) secundare cu diferite grade de umplere, în care faza de vapori dintr-o incluziune ocupă cca 30 % iar în alta, de cca 90 % din volumul incluziunii (Pl. VI. 3., Fig. 3 și 4).

Prezența incluziunilor sticloase (sticlă+gaz) în fenocristalele de cuarț și feldspați din dacitele banatitelor arată că aceste roci s-au răcit rapid. Astfel de incluziuni s-au remarcat în special în dacitele localizate în cursul superior al Văii Iara și Someșului Rece (Pl. VI. 2., Fig. 6). Cele devitrificate se găsesc din abundență în dacitele din Valea Caselor de la Păniceni (Pl. VI. 3., Fig. 1). Formarea lor, după Tekenouki și Imai (1975), s-ar datora unei viteze de răcire mai lentă și unei acțiuni hidrotermale ce au afectat ulterior rocile respective. Dacă luăm în considerare că dacitele din perimetru Valea Fanațelor, Valea Caselor s-au răcit mai lent, acest fapt ar sugera – după Lazăr (comunicare personală 1986) – și o adâncime de formare relativ mai mare față de alte roci banatitice din Munții Gilău.

Alături de tipurile de incluziuni sticloase s-au găsit și numeroase incluziuni fluide bifazice (lichid+gaz). Acestea au apărut ca urmare a pătrunderii soluțiilor hidrotermale prin porii și fisurile rocilor banatitice din apropierea unor zone de mineralizații (Pl. VIII. 3. Fig. 2). Delimitarea ariei de distribuție a acestor incluziuni poate servi la explicarea faciesurilor metamorfismului hidrotermal ale banatitelor și, ca indice de prospectare, ale unor corpuri de minereuri ce nu apar la zi. Dacă în corpurile banatitice din Valea Iara, în amonte de Băișoara, sau în acelea de pe Valea Someșului Rece, incluziunile fluide (lichid+gaz) apar sporadic, în perimetrele cu mineralizații de la Băișoara-Lita, Someșul Cald-Izvorul Crișului Repede, Călimani (Pl. VI. 3., Fig. 3) sunt destul de frecvente.

### 3. Andezite

În cadrul vulcanitelor din țara noastră se află și diferite tipuri de andezite. La unele minerale, aparținând acestor roci, au fost semnalate incluziuni sticloase și lichid gazoase, spre exemplu, cazul andezitelor de la Piscuiatu (Baia Mara), din Munții Călimani etc.

Observațiile microscopice efectuate asupra mineralelor constitutive ale andezitului de Piscuiatu și datele microtermice, au dat posibilitatea să se determine succesiunea de formare a mineralelor (cuarț-plagioclazi-amfibol-piroxen) și temperaturile respective:  $1425^{\circ}\text{C}$  pentru cuarț,  $1360^{\circ}\text{C}$  pentru plagioclazi și până la  $1250^{\circ}\text{C}$  pentru amfibol și piroxen (Borcoș, 1973).

În acest paragraf ne vom referi, în special, asupra incluziunilor fluide ale unor andezite și bazalt-andezite



din Munții Călimani, după cum urmează: andezitele piroxenice din complexul piroclastitelor de Bătca-Dușa, andezitele cu hornblendă verde tip Zebrac-Mermezu, andezitele cu biotit și curț tip Petricel și bazalt-andezitele tip Deluț-Sărmaș.

3.1. Andezitul piroxenic, care apare pe Paraul Săcăruța, la est de Vârful Tarnița, sub aspect mineralologic se asemănă cu andezitul piroxenic de Batca (după nomenclatura dată de Peltz, 1969). Acest andezit este o rocă compactă, fin granulară, de culoare cenușiu-albicioasă, conținând fenocristale de plagioclazi și piroxeni.

În plagioclazi și piroxeni se observă alterații incipiente. Unele fenocristale de hipersten, substituite de pirită, sunt intim asociate cu cristale de plagioclazi (Pl. VI. 3., Fig. 4). Ultimii conțin numeroase incluziuni distribuite zonar.

În cristalele de hipersten s-au remarcat incluziuni sticloase bifazice (sticlă+gaz) și incluziuni fluide bifazice (lichid+gaz) (Pl. VI. 3.., Fig. 5 și 6).

### 3.2. Andezitul cu hornblendă verde tip Zebrac-Mermezeu

Această rocă are o răspandire largă în bazinul superior al Văilor Zebrac și Mermezeu. Andezitul formează un lacolit legat de activitatea vulcanică din regiune (Peltz, 1969).

În matricea rocii, pe lângă microlite de plagioclazi, apar: pirită, magnetit și minerale secundare (clorit, epidot și calcit). Uneori, se află cristale fisurate și corodate de cuarț. Ultimele conțin numeroase incluziuni fluide secundare monofazice gazoase, sau bifazice (lichid+gaz), al căror grad de umplere este identic cu cel al cuarțului filonian.

Mineralizația auro-argintiferă și polimetalică filoniană este legată de acest andezit, intens hidrotermalizat. Transformările hidrotermale din rocă se caracterizează prin intense coalinizări, limonitzări, piritizări și subordonat, zeolitzări și argilizări.

Fenomenele de alterare hidrotermală, care au afectat andezitul cu hornblendă verde, a servit la conturarea aureolei areale a mineralizației din regiune (Cap. X. 5). Pe această aureolă se suprapune aureola de "aburire" cu incluziuni fluide secundare din cuarț și plagioclazii acestui andezit. Conturarea acestor aureole în regiunea respectivă constituie un indice de prospectare.

### 3.3. Andezitul de Petricel

În Călimanii de nord, în calderă, printre diferite roci efusive, se află și andezitul cu biotit și cuarț din Petricel.

Andezitul de tip Petricel a fost studiat în detaliu de Nichita (1934) și Nițoi (1987). Ca formă de zăcământ aparține unui dom efusiv și reprezintă ultima secvență de manifestare a eruptivului neogen din regiune.

Roca este de culoare gri-clar, cu structură porfircă în care se disting fenocristale de feldspați, biotit, hornblendă, piroxeni, olivină și subordonat, xenolite de cuarț.

În plagioclazul din andezitul de Petricel se află incluziuni sticloase și lichid-gazoase. Incluziunile sticloase au forma de cristal negativ, ovală sau neregulată. Pe lângă topitura de silicati, conțin și o bulă de gaz care a apărut ca urmare a răciri lavei în condiții de suprafață. Dacă bula de gaz ocupă mai mult de 1/2 din incluziune (Pl. VI. 4., Fig. 2), se presupune că aceasta a fost inclusă în mod preexistent. Incluziuni similare, de dimensiuni mai mici, se află în hipersten și augit.

Concomitent cu plagioclazi s-au observat și incluziuni sticloase care conțin două faze de stică imiscibile: una sub formă de globule și alta, care formează matricea incluziunii (Pl. VI. 4., Fig. 1. b). Aceste incluziuni, care au cristalizat timpuriu din magmă, ridică - după Philpotts (1981) - unele probleme referitoare la: stadiul de cristalizare, gradul de fracționare la care miscibilitatea și-a făcut apariția și dacă dezamestecul a avut loc în mod stabil, sau metastabil. Rezolvarea acestor probleme prezintă o deosebită semnificație în evidențierea rolului imiscibilității topiturii în diferențierea magmatică.

Globulele imiscibile din incluziunile sticloase au luat naștere ca rezultat al coaliscenței picăturilor mai mici existente în topitura inițială. După datele din literatură, compoziția celor două faze sticloase este diferită: sticla globulară se caracterizează printr-o compozitie piroxenică, săracă în silice și bogată în cationi de tipul Ti, Fe, Mn, iar pasta incluziunii printr-o compozitie riolitică bogată în silice, Na, K și Al (Krasov, Clocchiatti 1979, Philpotts, 1981).

În incluziunile din plagioclazi s-au observat microlite incluse preexistent (Pl. VI. 4., Fig. 3), precum și incluziuni lichid-gazoase care au luat naștere în urma alterațiilor incipiente ale mineralelor andezitice (Pl. VI. 4., Fig. 4).

Referitor la originea andezitului de Petricel au fost emise mai multe ipoteze, dintre care cea mai plauzibilă este formarea sa dintr-un amestec a două magme: una acidă și alta mai bazică (Nichita, 1934). Plecând



de la această idee, Nițoi (1987), pe baza unor studii detaliate de ordin mineralologic și chimic, aduce noi argumente cu privire la formarea andezitului dintr-o magmă hibridă.

O altă dovedă incontestabilă, asupra formării andezitului de Petricelu dintr-o magmă hibridă, reiese și din prezența în cristalele de feldspat a incluziunilor cu două faze sticloase, una de compoziție riolitică și alta piroxenică, după cum s-a observat în Pl. VIII. 4, Fig. 1 (Pomarleanu 2002 c).

#### 3.4. Andezit-bazalte și bazalte propriu-zise

Printre vulcanitele din Munții Călimani, menționate în paragrafele anterioare, se află și roci mai bazice de tipul andezit - bazalte și bazalte propriu-zise.

Sub aspect chimic și petrologic aceste roci au fost atribuite la diferite tipuri de magmă. Astfel, Nichita (1934) atribuie andezit-bazalte din Valea Hăita la o magmă gabbroidică, iar bazaltele din Valea Neagră, la o magmă dioritică normală. Savul și Kräutner (1936) încadrează andezit-bazaltele de pe Valea Lomașului unei magme gabbrodioritice. Peltz (1969), studiind bazaltele de la Ilișoara și cele de la Tarnița, din partea sudică a Călimanilor, ajunge la concluzia că primele aparțin unei magme gabbrodioritice, iar ultimele, unei magme lamprodioritice.

Plecând de la aceste considerente petrogenetice s-a încercat, informativ, să se prezinte unele aspecte morfologice asupra mediului geochemical, care a generat aceste roci și care se conservă în incluziunile fluide din fenocristalele de olivină, piroxeni și plagioclazi ale bazaltelor de la Deluț (Valea Lomașului) și de la Plopiș (Sărmaș).

Rocile de la Deluț și Plopiș prezintă treceri gradate spre un facies bazaltic și sunt atribuite unor curgeri de lavă în alternanță cu pirolastritele de tipul andezitelor piroxenice.

Bazaltele de la Deluț aflorează în malul stâng al râului Purcelu, tributar al Văii Lomaș, la cota de 1000 m. Se prezintă sub formă de separații columnare, verticale, pe aliniamentul a trei cariere. Separăriile columnare, după formă și dimensiuni, diferă de la o carieră la alta. La unele cariere coloanele de rocă au diametrul mai mare (Pl. VIII. 5, Fig. 1), iar la altele, mai mic (Pl. VI. 5., Fig. 3).

Andezit-bazaltele de Deluț și Plopiș sunt de culoare închisă, având o structură compactă cu treceri gradate spre una vacuolară. Vacuolele au aspect eliptic, sunt goale, sau conțin minerale de neoformăție (calcit, sericit și zeoliti).

În aceste roci se găsesc și xenolite de cuarț, care în diametru ajung până la 2–3 cm. Aceștia sunt constituiți din numeroase granule de cuarț cu extincție ondulatorie și conțin incluziuni fluide bioxid carbonice.

Structura roci este porfirică, conținând fenocristale de plagioclazi, piroxeni și olivină. Masa fundamentală este intergranulară cu aspect fluidal. Printre mineralele accesoriile menționăm magnetitul cu contur idiomorf, care se află în masa fundamentală și în fenocristalele de olivină și piroxeni.

Observațiile microscopice asupra fenocristalelor de plagioclazi au relevat patru tipuri de incluziuni:

1 - îl constituie incluziunile monofazice gazoase cu contururi sferice, întreținute de plane de separație și uneori sub formă de cristal negativ și s-au evidențiat în olivină și piroxeni (Pl. VI. 4., Fig. 5); 2 - se distinge prin incluziuni bifazice bioxid carbonice (lichid  $\text{CO}_2$ +gaz  $\text{CO}_2$ ), în olivină și piroxeni (Pl. VI. 4., Fig. 6); 3 - se caracterizează prin incluziuni sticloase polifazice (sticlă+gaz+unul sau mai multe cristale opace și transparente) (Pl. VI. 5., Fig. 2); 4 - ca și în cazul riolitelor și dacitelor, se disting incluziuni parțial, sau total devitrificate (Pl. VI. 5., Fig. 4).

În xenolitele de cuarț predomină incluziuni monofazice bioxid carbonice și trifazice, de tipul: lichid  $\text{CO}_2$ +gaz  $\text{CO}_2$ +halit (Pomarleanu, 1987). După extincția ondulatorie a granulelor de cuarț și a tipurilor de incluziuni fluide, se atribuie parțial acestor xenolite o origine metamorfică.

Prezența coloanelor de andezit-bazalte de la Deluț cu diametru variabil, precum și observațiile preliminare asupra incluziunilor fluide din olivină, piroxeni și plagioclazi, atestă că aceste roci s-au consolidat în condiții de vascozitate joasă și moderată a lavei.

Potrivit cu originea primă a incluziunilor sticloase din olivină, se presupune că aceste roci s-au format în condițiile unei topituri imiscibile, bogate în  $\text{CO}_2$  și alți compoziții volatili, în timpul diferitelor stadii de evoluție ale lavei.

Observațiile asupra incluziunilor primare monofazice gazoase, în cristale de olivină, arată că magma bazaltică a inceput să veziculeze la o adâncime mai mare de 10 km, concomitent cu germinarea cristalelor de olivină și magnetit (Roedder, 1965).



### C. Nodulii peridotitici din bazaltele alcaline de la Hoghiz (Perșani)

Nodulii peridotitici (lherzolitici) de la Hoghiz au constituit obiectul unor cercetări moderne, prin aplicarea activării cu neutroni la determinarea elementelor minore din olivină și din spinel cromifer coexistent cu olivină (Marza et al., 1986) și prin studiul incluziunilor fluide din olivină și piroxeni în scopul determinării genezei și condițiilor termodinamice de formare ale acestora (Pintea, Marza, 1989). Acești noduli sunt constituși din segmente de roci ultrabazice, reprezentate mai ales prin lherzolite, formate în mantaua superioară și care au fost aduși la suprafață prin intermediul magnei bazaltice alcaline.

Nodulii, luați în studiu, se află în bazaltele alcaline de pe pârâul Candii, affluent al Văii Bogota. Ei sunt localizați în bazaltele compacte și cele vacuolare, care constituie partea superioară a coloanelor de bazalt. Prezintă forme diferite: angulare, neuniforme și elipsoidale de diametru variabil, de la cățiva milimetri și până la 20 cm (Pl. VI. 6., Fig. 1).

În olivină și piroxeni s-au remarcat incluziuni sticloase, bioxid carbonice și cu sulfuri. Acestea, de dimensiuni relativ mici (1-4 microni), au forme variabile: tabulare, elipsoidale, sferice, de cristal negativ și ramificate. Unele incluziuni, ulterior formării lor, au fost supuse și procesului de necking down, sub acțiunea căruia au fost divizate în mai multe incluziuni mici.

Incluziunile sunt distribuite neuniform, în sensul că unele granule de mineral, sau porțiuni din acestea, sunt lipsite de incluziuni, iar altele conțin numeroase și variate tipuri de incluziuni. Incluziunile de  $\text{CO}_2$  reprezintă dovezi incontestabile asupra compoziției inițiale ale magnei la nivelul mantalei, prin prezența incluziunilor primare și pseudosecundare (Pl. VI. 6., Fig. 2 și 3) și ale transformărilor suportate de acești noduli, în timpul ascensiunii lor la suprafață de către magma bazaltică alcalină, prin formarea incluziunilor secundare.

Caracterul primar al incluziunilor este ușor de recunoscut pentru incluziunile sticloase cu bule de aer și  $\text{CO}_2$ . Pentru cele bioxid carbonice, atribuirea lor la incluziuni primare necesită unele rezerve, datorită deformărilor plastice pe care le-au suportat mineralele nodulilor în drumul lor ascendent, sub influența magnei bazaltice.

Spre deosebire de incluziunile primare și pseudosecundare, cele secundare predomină în olivină și piroxeni. Ele s-au format în urma pătrunderii topituri bazaltice pe fisuri sau plane de clivaj din mineralele nodulilor în timpul ascensiunii acestora spre suprafață. Incluziunile orientate după plane de clivaj, sau rezultate prin necking down ale unor incluziuni mai mari, sunt distribuite liniar și se caracterizează prin compozitii variate, fie bifazice de tipul sticlă+ $\text{CO}_2$ , sau monofazice cu  $\text{CO}_2$ . În acest caz, incluziunile au forma de cristal negativ (rombică), iar sticla din ele este parțial devitrificată.

Pe baza temperaturii medii de omogenizare de  $25^{\circ}\text{C}$  a incluziunilor bifazice de tipul  $\text{CO}_2$  lichid+ $\text{CO}_2$  gaz, Pintea, Marza (1989) au apelat la unele diagrame din literatură de tipul adâncime-densitate și temperatură-densitate, pentru a determina adâncimea (12-15 km), temperatura de formare a incluziunilor ( $1200^{\circ}\text{C}$ ) și densitatea  $0.70 \text{ g/cm}^3$ .

Rezultatele termometrice și cele obținute cu microsonda electronică - prezentată de Sobolev et al., (1980) asupra incluziunilor de topituri din olivina magneziană (similară cu cea din nodulele de la Hoghiz), arată că acest mineral a cristalizat între  $1300\text{--}1350^{\circ}\text{C}$ , în condiții de imiscibilitate a unei magme ultrabazice cu una bazică.

Datele prezentate cu caracter informativ, aduc un aport deosebit referitor la caracteristicile petrogenetice și termodinamice ale nodulelor peridotitice la nivelul mantalei superioare și asupra transformărilor pe care acestea le-au suportat în drumul lor ascendent sub influența lavei bazice.

Pentru aprofundare deplină a problemei, sunt necesare și studii sistematice asupra incluziunilor fluide aparținând mineralelor primare (olivină, piroxeni, spineli etc) din bazaltele compacte și vacuolare și compararea lor cu cele obținute din mineralele care se află în compoziția nodulilor. În acest mod s-ar putea determina gradul de degazeificare al lavei bazaltice și formarea bazaltului vacuolar, precum și tipurile de transformări la care au fost supuse mineralele nodulilor peridotitici în ascensiunea lor spre suprafață. De asemenea, s-ar putea determina condițiile de temperatură și presiune la care au avut loc aceste transformări.



### PARTEA III

#### CAPITOLUL IX – PEGMATITE GRANITICE

##### A. Generalități

Pegmatitele sunt asociate gnaiselor, micașisturilor, gnaiselor migmatice (Preluca, Rodna, Sebeș, Lotru, Semenic-Tarcu), leptinitelor (Valea Bondureasa, Bozovici), migmatitelor și granitoidelor (Munții Apuseni), sau în calcar dolomitice (Valea Runc, Rapa lui Filip, la Preluca).

Raportul corporilor pegmatitice cu rocile gazdă, inclusiv afecțiunea primelor asupra celor din urmă, reflectă particularitățile timpului și modului de amplasare al pegmatitelor. În cazul formării corporilor pegmatitice concordante, ca urmare a mecanismului dilatațional, rocile înconjurătoare suportă efecte deformaționale plastice, sau rupturale. Localizarea pegmatitelor la finele fazei de cutare sau/și a metamorfismului cauzează deformarea plastică a rocilor (Preluca, Apuseni, Semenic), iar amplasarea lor postmetamorfică - când rocile și-au pierdut plasticitatea - este însoțită de efecte rupturale (Fig. IX. 1).



Fig. IX. 1. Deformații rupturale în metamorfite (S) ca urmare a amplasării corpului pegmatitic (P), "între Rebrii" - Rodna (Pomărleanu, Pomărleanu, 1983).

Principalele aspecte morfostructurale ale pegmatitelor se referă la forma de zăcământ, tipurile de contact, acumulări de minerale feromagneziene (la contactul lor cu rocile înconjurătoare), structura și textura pegmatitelor.

Pegmatitele se prezintă sub forme variate, de la lentile, cuiburi, filoane, dykuri și până la corperi foarte neregulate, în funcție de caracteristicile rocii gazdă, de poziția lor stratigrafică și de tipul de formare (pre-, sin- și postcinematic). Ele sunt concordante, sau discordante față de foliațiunea rocilor înconjurătoare.

##### B. Mineralogia, incluziunile fluide și geotermometria pegmatitelor

Pegmatitele din cuprinsul Arcului carpatic au o compozиție mineralologică caracteristică pegmatitelor migmatice: feldspați potasici și sodici, cuarț, muscovit, biotit și turmalină. Granații, apatitul și zirconul sunt minerale accesori. Local mai apar: beril, spodumen și unele minerale metalice (molibdenit, ilmenit, minerale rare, etc). Principalele minerale accesori, precum și unele minerale metalice pe districte și perimetre, sunt trecute în Tabelul IX. I.

**Tabelul IX. I. \*)**  
**Compoziția mineralogică a unor pegmatite\***  
**pe unități geografice și districte.**

Localizare		Compoziția mineralogică
Unități geografice	Districtul	
Preluca	Copalnic-Răzoare	Q, Or, Mi, Pl, Ms, Bi, T, G, D, Ap, Zr, Mo, Ti, B, Ac, Ba, Da.
Rodna	Rebra-Cormaia	Or, Mi, Pl, Ms, G, T, Ap, Zr, S.
Gilău-Muntele Mare	Someșul Rece-Iara Geanăna-Măzărat	Mi, Or, Q, Pl, Ms, T, Bi, G, Ap, Zr, B, M, Ac, Ep, Z, Mg, I, S.
Semenic	Tergova	Mi, Or, Pl, Q, Ms, B, Bi, G, Ap, T, Co, Ta, Sp, Zr, I.
	Armenis	Or, Mi, Q, Pl, Ms, G, Bi, Ap, Ep.
Tarcu	Măgura-Tâlva	Or, Mi, Q, T, Pl, Ms, Bi, G, B.
Poiana-Ruscă	Băutari	Q, Mi, Pl, Ms, Bi, G, T, D.
Sebeș	Surian	Pl, Mi, Q, Bi, T, Ap, Zr, Py.
Cibin	Contu	Q, Mi, Or, Pl, Ms, Sp, Bi, G, Zr, Ap, R, Ep, Z, S, TR.
Lotru	Pietrele Albe	Mi, Or, Q, Pl, Ms, Bi, T, G, B.
	Despina	Or, Mi, Q, Pl, Ms, Bi, G, T, Ap, B, Z.
	Cataracte	

\*) Q - cuart; Or - ortoz; Mi - microclin; Pl - plagioclaz; Ms - muscovit; Bi - biotit; T - turmalină; G - granați; Ap - apatit; B - beril; Sp - spodumen; Zr - zircon; Ba - baddeleyt; Da - danburit; Lp - lepidolit; Ac - actinot; Ep - epidot; Mo - montmorillonit; Z - zoizit; M - molibdenit; R - rutil; I - ilmenit; S - sulfuri; Co - columbit; Ta - tantalit; TR - pământuri rare; Py - pirită; D - disten; Ti - titanit; Mg - magnezit etc.

### 1. Cuarț

Cuarțul, component comun al tuturor pegmatitelor, participă în proporții diferite (10–90 %) în compoziția mineralogică a tuturor secvențelor, sau zonelor texturale. După modul de asociere, cu celealte minerale, se disting mai multe generații de cuarț.

Generațiile de cuarț care au luat naștere la începutul procesului de formare al pegmatitelor în structurile grafice, din topituri reziduale și pană la cele formate în condiții hidrotermale, reprezentate prin cuarț geodic și sub formă de silice coloidală, atestă medii destul de complexe ce se conservă în microcavitatele incluziunilor fluide.

În cuarțul pegmatitic s-au observat mai multe tipuri de incluziuni fluide, de la cele carbonice, apoase-bioxid carbonice (Crișeni, Valea Iara, Cibin, etc), polifazice (soluții apoase+gaz+bioxid de carbon+una sau mai multe faze cristaline) și pană la cele lichid-gazoase, sau numai monofazice lichide.

**Tabelul IX. II. \*)**  
**Date asupra temperaturii și presiunii de formare**  
**a cuarțului din unele pegmatite (Pomârleanu, Pomârleanu, 1983).**

Localizare	Proba	Nr.	$T_h$ °C		T °C	P bari
			CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O		
Valea Rebra	1406	10	20	280	360	1150
Răzoare (Preluca)	1688	16	17	180	230	1180
		20	15	180	230	980
Valea Râșca (Apuseni)	1601	35	11	280	280	1400
Valea Sec (Semenic)	1701	18	20	170	240	1410

\*) Temperatura de omogenizare  $T_h$  a incluziunilor primare bioxidcarbonice (CO<sub>2</sub>) și apoase (H<sub>2</sub>O); T °C și P corespund temperaturii și presiunii de formare a cuarțului din pegmatite; Nr - numărul determinărilor. Cuarțul din pegmatitele de la Valea Rebra, Răzoare și Valea Secas substituie feldspați, iar de la Valea Râșca, aparține nucleului unui pegmatit. Cele 20 de determinări de la Răzoare s-au obținut pe incluziuni secundare.

Prezența concomitentă în același cristal a incluziunilor bioxid carbonice care s-au omogenizat între 16°C și 30°C și a incluziunilor lichid-gazoase care s-au omogenizat în intervalul de 170°C-280°C, a înlesnit să se



determine condițiile reale de temperatură și de presiune, utilizând diagrama din Capitolul V., Fig. V. 6. Unele date sunt expuse în Tabelul IX. II și se referă la cuarțul ce substituie feldspați.

In cuarțul miarolic al pegmatitelor zonale, pe langă incluziuni fluide bifazice (lichid+gaz), se află și incluziunile trifazice de tipul lichid+gaz+halit (Rebra). Incluziuni similare s-au găsit și în cuarțul asociat turmalinei din zona externă și intermedieră a pegmatitelor neargilizate, precum și în filoanele de cuarț compact ce traversează pegmatitele de la Răzoare.

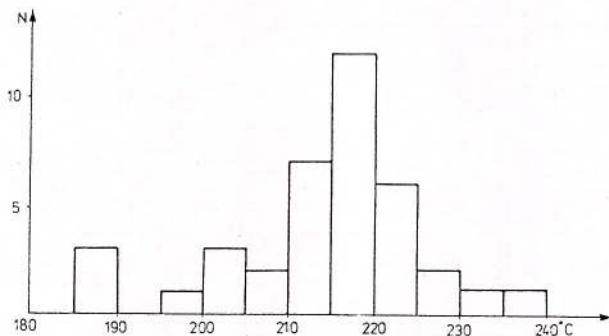


Fig. IX. 2. Histograma temperaturii de omogenizare a incluziunilor fluide în cuarțul hidrotermal din pegmatitele argilizate de la Răzoare.

Temperaturile de omogenizare ale incluziunilor fluide din cuarțul diferitelor generații variază între  $480^{\circ}\text{C}$  și  $125^{\circ}\text{C}$ . Temperaturile cuprinse între  $200$  și  $235^{\circ}\text{C}$ , caracteristice incluziunilor bifazice (lichid+gaz), s-au determinat pentru cuarțul geodic din cuprinsul pegmatitelor argilizate hidrotermal de la Răzoare (Fig. IX. 2).

## 2. Feldspați

În pegmatite se distinge o varietate foarte largă de feldspați: microclin, ortoză, pertit și anortoclaz, alături de plagioclazi, în deosebi acizi din seria albit-oligoclaz.

Observațiile microscopice a circa 300 de secțiuni petrografice din campurile pegmatitice au relevat numeroase aspecte de asociații paragenetice și de substituție ale feldspațiilor între ei, precum și alte minerale.

Feldspații potasici sunt reprezentați prin ortoze cu diferențe grade de triclinicitate, microclinele cu triclinicitate maximă (Pomârleanu, Jude-Manzăraru, 1970).

Ortoza, comună tuturor pegmatitelor, se asociază cu microclin, plagioclazi, cuarț, granați, muscovit și turmalină.

Plagioclazii, la randul lor, aparțin mai multor generații, de la cei de talie mare, asociați cu muscovit, turmalină și granați, la cei din pertite și, în fine, la plagioclazi sub formă de monocristale în miarolite.

Plagioclazii, parțial argilizați în lungul planelor de clivaj, conțin incluziuni fluide lichid-gazoase secundare. După gradul de umplere și conținutul fazelor, acestea sunt formate simultan cu incluziunile primare bifazice din monocristalele de cuarț din aceleași pegmatite argilizate. Formarea contemporană a incluziunilor fluide din cuarț și plagioclazi este confirmată și de temperaturile similare de omogenizare ( $186$ - $240^{\circ}\text{C}$ ), caracteristice domeniului hidrotermal.

Dacă se iau în considerare relațiile dintre incluziunile fluide din cuarțul geodic și din plagioclazul parțial montmorillonitizat, precum și din temperaturile de omogenizare analoage, s-ar părea că limita superioară de formare a montmorillonitului n-a depășit  $300^{\circ}\text{C}$ . Această limită corespunde temperaturii de formare a montmorillonitului pe seama albitului, în condiții hidrotermale (Norton, 1941).

Pe langă tipurile de plagioclazi obișnuite se află și unele varietăți de albit, care însoțesc mineralele de Li, Be, Cs, etc. Astfel, este albitul "lamelar" denumit cleavelandit, prezent în pegmatitele de la Conțu și din Valea Bondureasa, affluent al Văii Iara (Gilău).

O trăsătură caracteristică a pegmatitelor legate de granitoide este și prezența structurilor myrmekitice.

**Tabelul IX. III.**  
**Temperatura de formare a feldspaților determinată**  
**din procentele moleculare de ortoz și albit, prin metoda Barth.**

Localizare	Proba	Asociația*)	Conținutul %			T°	
			Or	Ab	An		
Preluca	Răzoare	1313	F+Ms	82,84	15,10	2,06	460
		1453	F+Ms+T	79,23	15,16	5,61	510
		1320	F+Ms+G	2,16	92,43	5,41	550
		1322	F+Q+Ap	2,74	83,60	13,6	600
	Copalnic	397	F+Ms+Q	82,14	16,07	1,79	525
		440	F+Ms	1,14	94,55	4,30	570
	Iara	1509	Mi+Ms+Ab	80,00	16,70	3,30	500
		1543	F+Q	83,80	11,00	5,20	475
		1564	F(Mi+Ab) substituție	86,00	9,70	4,20	430
Apuseni	Frăsinei	1490	F(Mi+Ab) dezamestec	70,30	27,70	2,20	575
		1648	Or+Ab	71,20	24,70	4,00	565
	Vința	1657	Or+Ab+T	75,60	22,30	2,00	550
		1035	Mi+Ab+Sp	76,35	22,22	1,43	540
Cibin	Conțu	1040	F+Ms	81,01	17,21	1,78	490
		1038	F+Sp	79,88	18,66	1,46	500
		1	F+Q+Ms+Bi	73,33	24,24	2,42	558
Semenic - Tarcu	Armenis	2	Or+Ab+Ms	71,77	26,38	1,85	563
	Teregova	3	F+T+Bi	84,81	13,18	2,01	450

\*) F - feldspați; Q - cuarț; Ms - muscovit; T - turmalină; Ap - apatit; Mi - microclin; Ab - albit; Or - ortoz; Sp - spodumen.

### 2.1. Geotermometria feldspaților

Literatura oferă mai multe metode pentru determinarea temperaturii de formare a feldspaților. O aplicatie largă cunoaște metoda Barth, bazată pe relația dintre coeficientul de distribuție al sodiului între ortoză și albit. Conținuturile în procente moleculare de ortoză și albit, calculate din compozitia chimică a feldspaților și proiectate în diagrama sistemului Or-Ab, arată temperaturi cuprinse între 550°C și 600°C, pentru feldspații de primă generație și între 450°C și 375°C pentru feldspații potasici cu structură de substituție (Tabelul IX. III).

### 3. Muscovit

Muscovitul se prezintă în toate zonele corporilor pegmatitice, însăciind asociațiile de minerale timpurii și târzii. Ultima generație este depusă pe fisuri în cuarțul de generație târzie, sau la contactul cuarțului cu microclin (Pl. VII. Fig. 1).

În cadrul relațiilor muscovitului cu alte minerale, un loc aparte îl ocupă asociația cu biotitul, remarcându-se două aspecte: primul, și cel mai frecvent, este transformarea biotitului în muscovit cu diferite grade de substituție, iar cel de al doilea, se referă la concreșterea muscovitului cu biotit. În cazul creșterii intime a acestor două minere s-au observat două lamele hexagonale de biotit în interiorul lamelelor de muscovit și lamele pseudorombice de muscovit incluse în masa biotitului (Pl. VII. 1., Fig. 2). Prezența muscovitului sub formă de cristale rombice se datorează creșterii mai intense a fețelor de pinacoid de ordinul II (Revnov, 1968). Un alt mod de asociere, și probabil tot concreștere, se caracterizează prin întrepătrunderea lamelelor de biotit cu lamelele de muscovit sub un unghi de 90°.

### 3.1. Geotermometria muscovitului

Incluziunile solide, după relațiile lor genetice cu mineralul gazdă, pot fi protogenetice, singenetic și epigenetic.

Incluziunile protogenetice sunt cristale de zircon (Semenic) și de rutil, dispuse sub formă de rețea care, inițial, erau incluse în biotit dar ulterior, prin muscovitizarea acestuia, au fost preluate de către neomuscovit (Pl. VII. 1., Fig. 3, 4). De asemenea, relictele pseudoidimorfe, sau allotrimorfe de apatit, cuarț, feldspați și alte minerale sunt considerate ca incluziuni aparținând acestui tip.



Incluziunile singenetic sunt reprezentate prin granule fin disseminate de magnetit și lamele hexagonale de molibdenit (Valea Heiușului, Apuseni), turmalină (Rodna) și alte minerale. Incluziunile epigenetice se consideră minerale argiloase, hematit, limonit, etc.

În unele lamele de muscovit, care n-au suferit deformări, ulterior formării lor, s-au observat și incluziuni fluide primare (Preluca, Rodna, Apuseni). Acestea, după numărul fazelor, sunt bifazice primare (Pl. VII. 1., Fig. 5 și 6). Conturul microcavitațiilor cu incluziuni fluide primare se prezintă sub formă de cristale negative, fie pseudohexagonale, sau pseudorombice, având aceeași orientare ca și lamele de muscovit. Incluziunile fluide secundare sunt bifazice (lichid+gazoase), sau monofazice lichide (Pl. VII. 2., Fig. 1).

Prin încălzire unele incluziuni fluide au decrepitat între  $210^{\circ}\text{C}$  și  $240^{\circ}\text{C}$ , înainte de a ajunge la punctul de omogenizare, iar altele s-au omogenizat în intervalul  $263^{\circ}\text{C}$  și  $230^{\circ}\text{C}$ .

Pentru intregirea datelor geotermometrice asupra muscovitului s-a recurs și la evaluarea temperaturii de formare după metoda Eugster-Yoder. Conform acestei metode, dacă se cunosc conținuturile în moli % paragonit, deduse din conținuturile  $\text{Na}_2\text{O}$  și  $\text{K}_2\text{O}$  din muscovit și se aplică diagramea pentru muscovit-paragonit, se pot determina temperaturile de formare ale muscovitului. Unele date sunt prezentate în Tabelul IX. IV.

La muscovitele din pegmatitele localizate în granite de la Valea Sașa și Valea Vința din Apuseni, (proba 1647) se remarcă temperaturi mai scăzute decât în pegmatitele din roci metamorfice (proba 1622, Valea Vința). Temperaturile ridicate în ultimul caz, unde alături de minerale s-a identificat și molibdenit, confirmă și acțiunea unor fluide de natură pneumatoitică (Marza, 1977).

Dacă se iau în considerare temperaturile din Tabelul IX. IV, se mai constată că acestea întregesc observațiile mineralogice potrivit cărora în pegmatite s-au remarcat mai multe generații de muscovit cu regim de temperatură variat (de la  $515^{\circ}\text{C}$  și până la  $290^{\circ}\text{C}$ ).

Variații ale temperaturii de formare a muscovitului se pot constata pe unele profile transversale ale pegmatitelor. La un pegmatit cu spodumen (Contu) în zona marginală din acoperiș (proba 1037, Tab. IX. IV) s-a calculat o temperatură de  $375^{\circ}\text{C}$  și în aceeași zonă, dar în culcuș (proba 1041), s-a găsit o temperatură mai ridicată ( $424^{\circ}\text{C}$ ). În zona centrală s-au obținut doar  $360^{\circ}\text{C}$  (proba 1040). O scădere treptată a temperaturii muscovitului din pegmatitele cu spodumen de la exterior spre interior a fost menționată și de Norton et al., (1962).

**Tabelul IX. IV.**  
**Valorile temperaturii de cristalizare ale muscovitului,**  
**determinate după diagrama de fază a sistemului muscovit-paragonit.**

Localizare	Proba	Conținutul %		Paragonit mol %	$T^{\circ}$
		$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$		
Preluca	Răzoare	1313	8,82	0,87	13,20
		1312	8,19	0,58	9,70
	Copalnic	396	10,80	0,72	9,10
		436	9,73	0,80	11,10
Rodna	între	1185	9,80	0,48	7,10
	Rebre	1187	9,70	0,60	8,60
Cibin	Contu	1037	11,10	0,55	6,98
		1040	11,10	0,52	6,65
		1041	10,50	0,70	9,10
Apuseni	Iara	1514	10,27	0,49	6,46
		1538	10,15	0,45	6,22
	Vința	1622	9,00	1,10	13,63
	Sașa	1647	10,45	0,45	4,34
Semenic	Frăsinei	1490	10,40	0,68	8,43
	Armenis	3	10,50	0,61	8,07
Tarcu	Teregova	4	11,00	0,37	4,80
	Măgura	2	10,40	0,75	9,80
Lotru	Voineasa	1	9,97	0,57	8,00
					402

La pegmatitul albit-oligoclasic cu cuarț și muscovit "între Rebrii" de la Rodna, se remarcă o tendință de creștere a temperaturii de cristalizare a muscovitului în asociație cu cuarț din zona marginală din culcuș (proba 1185) spre nucleul pegmatitului (proba 1187), de la  $365^{\circ}\text{C}$  la  $420^{\circ}\text{C}$  (Tab. IX. IV, Pomarleanu,



Movileanu, 1971). Aceste temperaturi se explică prin noi aporturi de soluții cu temperaturi mai ridicate care au dus la dezemetizarea incluziunilor fluide din cuarț prin decrepitare naturală.

**Tabelul IX. V.**  
**Date geotermometrice obținute prin diferite metode**  
**pentru unele asociații de minerale pegmatitice.**

Localizare		Proba	Asociația	Temperatura <sup>0</sup> C		
				Feldspați <sup>1)</sup>	Muscovit <sup>2)</sup>	Cuarț <sup>3)</sup>
Preluca-Răzoare	Ciungi	1313	F+Ms	460	515	
	Runc	1320	F+Ms+G	550	595	
	Arșița	1322	F+Ms+Q+Ap	600	600	
Apuseni	Frăsinei	1490	F+Ms	575	410	
Rodna	între Rebre	1205	Ms <sub>IV</sub> +Q <sub>III</sub>	-	175	185-200

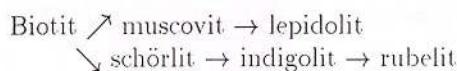
<sup>1)</sup> - Metoda Barth; <sup>2)</sup> - Eugster-Yoder; <sup>3)</sup> - Incluziuni fluide.

Datele geotermometrice corelate cu observațiile mineralogice conduc la evidențierea unor asociații paragenetice între muscovit și alte minerale. Pentru ilustrare, se dă cazul asociației muscovit+feldspați și muscovit+cuarț, la care, din aceeași probă, prin metode geotermometrice diferite, s-au obținut temperaturi apropiate și uneori identice (Tab. IX. V.).

#### 4. Biotit

Biotitul este subordonat muscovitului în pegmatitele din România. Se prezintă sub formă de lamele având dimensiuni variabile, care pot ajunge până la 16 cm<sup>2</sup> (Băuțari). Lamele sunt plane și deformate.

În zonele de contact ale pegmatitelor cu rocile înconjurătoare, biotitul se prezintă sub formă de agregate lamelare ce conțin cristale idiomorfe de turmalină. O astfel de turmalină s-a format pe seama biotitului, prin aport de bor. Relațiile de transformare ale biotitului în muscovit și în turmalină - după Kunitz (1927) - pot fi exprimate conform schemei:



#### 4.1. Geotermometria biotitului

Datorită opacității sale nu s-au putut observa incluziuni fluide apte pentru măsurători geotermometrice. Totuși, în acest scop s-au aplicat trei metode după cum urmează: conținutul de scandiu (Oftedal, 1943), conținutul de litiu (Pomărleanu, Movileanu, 1977) și valorile raportului Fe/(Fe+Mg). 100, proiectate în diagrama fugacității oxigenului-temperatură (Wones, Eugster, 1965). Concordanța datelor obținute prin metodele folosite poate fi observată în Tab. IX. VI. Conform cu aceste date, biotitul, spre deosebire de alte minerale din pegmatite, se caracterizează printr-un interval mai restrâns de temperatură (530<sup>0</sup>C și 635<sup>0</sup>C).

**Tabelul IX. VI.**  
**Temperatura de formare a biotitului determinată după**  
**conținutul de scandiu, litiu și după valorile raportului Fe/(Fe+Mg).100**  
**(Pomărleanu, Movileanu, 1980).**

Localizare		Proba	Asociația	Temperatura <sup>0</sup> C		
				Sc	Li	Fe/(Fe+Mg)x100
Rodna	Rebra	1445	Bi+Ms	570	578	530
Preluca	Răzoare	1454	Bi+Ms	607	620	554
Apuseni	La Crișeni	1483	Bi+Ms	635	591	610
Poiana Ruscă	Băuțari	1714	Bi+Ms+Q	-	545	550
Cibin <sup>*)</sup>	Contu	1447	Bi+D+Ms+St	578	590	550

<sup>\*)</sup> în micașisturi cu D-disten și St-staurolit.

Referitor la geotermometria biotitelor din pegmatite, s-a constatat o oarecare corelație între fericitatea generală a biotitelor, conținutul de TiO<sub>2</sub> și temperatură. Unei fericități ridicate îi corespunde un conținut relativ scăzut de TiO<sub>2</sub> și, implicit, o temperatură relativ scăzută (530<sup>0</sup>C-635<sup>0</sup>C, Pomărleanu, Movileanu,



1980). Biotitele din šisturile cristaline, aparținând faciesului almandin-amfibolitic, se caracterizează prin fericitate scăzută, conținut de  $TiO_2$  și temperatură ridicată ( $590^0C$ - $700^0C$ ).

### 5. Granați

Granații sunt asociați cu muscovit, cuarț, feldspați (Voislova), turmalină, cuarț, muscovit, biotit și apatit (Răzoare, Rebra), sau cuarț și muscovit (Despina). Ei aparțin seriei izomorfice ale piralspitelor și sunt reprezentați prin almandin și spessartin (Rebra, Răzoare, Despina, Măgura-Tálva) la care, pentru unii granați, se mai poate adăuga și andraditul de la Rebra.

Granații se prezintă sub forma unor agregate sau monocristale frecvent diaclazate. Cristalele apar în forme simple de dodecaedru romboidal (Rebra, Fig. IX. 3, cristalul 1), tetragontrioctaedru (cristalul 2, Răzoare, Despina, Măgura) și combinațiile formelor (110) și (211), cristalul 3 (Rebra).

#### 5.1. Geotermometria granaților

Granații, ca și muscovitul, conțin incluziuni solide și incluziuni fluide.

**Tabelul IX. VII.**  
Temperatura de decrepitare a incluziunilor fluide  
din granații unor pegmatite (Pomârleanu, Murariu, 1975).

Localizare	Asociația	Temperatura $^0C$		
		I	II	III
Rebra	G+T+Bi	202-214	402-430	-
Răzoare	G+Q+Ap	233-240	490-510	583-620
Tálva	G+Q+Pl	260-290	510	600
Despina	G+Ms+Q	-	-	590

<sup>1)</sup> G-granați; T-turmalină; Bi-biotit; Ms-muscovit; Ap-apatit; Pl-plagioclaz.

La granați s-au determinat trei intervale cu intensitate maximă a temperaturilor de decrepitare ( $202-290^0C$ ,  $402-510^0C$ ,  $583-620^0C$ ), în funcție de tipul de incluziuni (Tab. IX. VII).

### 6. Turmalina

Turmalina, în pegmatitele cuarț-feldspatiche, se prezintă ca mineral accesoriu și are o răspândire mai mare în cele de la Măgura-Valea Iara-Someșul Rece. Participă în compoziția unor corpuri pegmatitice de la 1,5 % și până la 20 % (Valea Iara, Tálva), iar la Scărișoara (Rodna), până la 9,25 %. Se află frecvent în zona de contact al pegmatitului cu roca gazdă, dar și în alte zone ale filoanelor pegmatitice. Față de planul de contact, cristalele de turmalină sunt orientate cu axa c sub un unghi de  $30-90^0$  (Pl. VII. 2., Fig. 2) și rareori, într-o poziție paralelă. Uneori turmalina, la contact cu roca înconjurătoare, formează agregate fibro-radiare dispuse pe feldspați (Pl. VII. 2., Fig. 3).

În interiorul corpului de pegmatite, turmalina se asociază cu muscovit, cuarț, biotit și apatit (Copalnic-Răzoare, Rebra, Măgura-Tálva) și cu feldspați, muscovit, cuarț (Pietrele Albe, Teregova).

Cuarțul, singur sau asociat cu feldspați potasici și plagioclazi (albit-cleavelandit) de generație mai nouă, se depune pe fisuri transversale în cristalele de turmalină (Pl. VII. 2., Fig. 5). Cristalele de turmalină, în asociație cu muscovit, se află orientate cu axa c de-a lungul planelor de clivaj ale muscovitului. Uneori, turmalina prezintă deformări plastice sau rupturale. În cazul deformărilor rupturale, spațiile dintre fragmentele de cristale sunt umplute cu cuarț (Pl. VII. 2., Fig. 5).

În mod obișnuit cristalele de turmalină sunt corodate de către cuarțul cenușiu venit ulterior, imprimând câmpurile microscopice o structură scheletică, fapt confirmat prin orientarea comună a relictelor de turmalină din masa cuarțului (Pl. VII. 2., Fig. 6).

Turmalina din cuprinsul paragnaiselor cu biotit, din imediata vecinătate a corpului pegmatitic, se asociază cu feldspați, cuarț și pennin. Penninul se dezvoltă pe fisuri, sau în partea periferică a cristalelor de turmalină, probabil component secundar pe seama biotitului (Pl. VII. 3., Fig. 1).

Formele de cristalizare posedă un habitus prismatic (lung de la cățiva milimetri până la 20-30 cm). Cristalele cu dimensiuni maxime au fost întâlnite pe Rebra, Iara și la Tálva. Cristalele prismatice mai posedă formele: r(1011), 0(0221) și rareori de pinacoid basal (0001) (Fig. IX. 4).



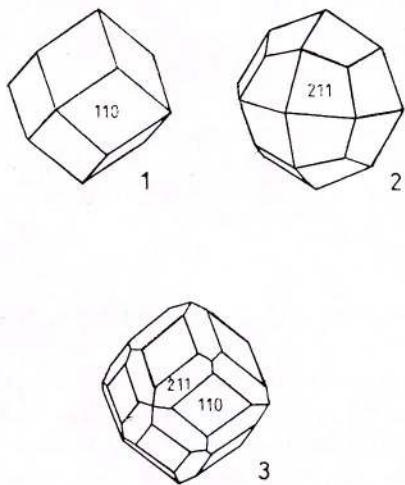


Fig. IX. 3. Cristale de granat în pegmatite:  
1 și 3 - Răzoare; 2 - Despina, Măgura-Tâlva  
(Pomărleanu, Murariu, 1975)

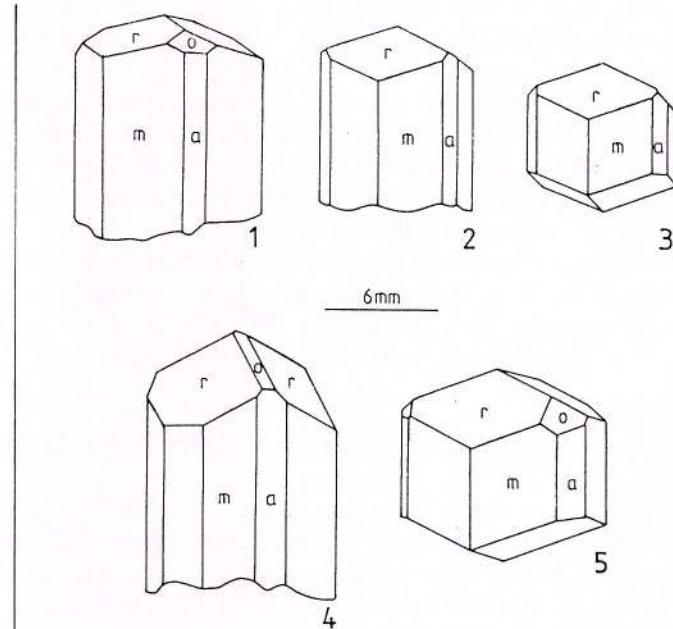


Fig. IX. 4. Cristale de turmalină: 1, 2, 3 din pegmatitele „între Rebrii”, Rodna; 4, 5 de la Tâlva, Tarcu  
(Pomărleanu, Murariu, 1970).

### 6.1. Incluziuni fluide

Turmalina, în toate câmpurile pegmatitice cercetate, conține mai multe tipuri de incluziuni care se pot deosebi după: relațiile genetice (primare, pseudosecundare și secundare), relații de fază (soluții apoase, boxid carbonice, soluții apoase+boxid carbonice $\pm$ azot $\pm$ metan, etc), formă (cristale negative, tubulare, ovale, forme neregulate, ramificate, etc) și după distribuția lor în cristale (zone de creștere și fisuri).

Având în vedere abundența incluziunilor fluide cu elemente volatile, prin observații microscopice între  $+30^{\circ}\text{C}$  și  $-10^{\circ}\text{C}$  s-au remarcat mai multe transformări între fazele de soluție apoasă și bixid carbonice, de la un câmp pegmatitic la altul. Unele dintre aceste schimbări pot fi urmărite în Pl. VII. 3., Fig. 2 și 3. În ambele figuri se află același câmp microscopic (dar într-o poziție inversă de la o figură la alta și la mărimi diferite).

După gradul de umplere al microcavitațiilor incluziunilor fluide, se constată că  $\text{CO}_2$  predomină în comparație cu  $\text{H}_2\text{O}$ . Densitatea  $\text{CO}_2$  este mai mică decât cea critică, deoarece omogenizarea fazelor de  $\text{CO}_2$  are loc în fază de vaporii.

### 7. Beril

Acest mineral și mai ales incluziunile fluide pe care le conține (Teregova, Tâlva, Pietrele Albe, Despina și Răzoare) au fost descrise anterior de Pomărleanu (1969, 1971) și pe Valea Iara de Mărza et al., (1988). Se prezintă sub formă de cristale izolate de prismă combinate cu cele de pinacoid bazal. Se asociază cu feldspați, columbit, tantalit și muscovit, care, uneori, îi substituie. Au dimensiuni variabile, ajungând în lungime până la 35 cm și 2 kg în greutate (Talva și Voislava).

#### 7.1. Incluziuni fluide

Incluziunile fluide din beril sunt mai complexe decât cele din mineralele descrise anterior. Din examenul a peste 40 de secțiuni lustruite s-au găsit incluziuni solide și fluide, variate ca formă, poziție, grad de umplere și compoziție. S-a evidențiat prezența tuturor tipurilor genetice.

Incluziunile sub formă de cristal negativ și tubulare sunt orientate paralel cu axa c a cristalului de beril (Pl. VII. 3., Fig. 4). Uneori, incluziunile polifazice, distribuite în lungul axei c, sunt însoțite și de incluziuni fluide bifazice mai mici. Proportiile de soluții apoase diferă de la o incluziune la alta, de la 70–80 % pentru incluziunea din Pl. VII. 3., Fig. 5, cu trei faze cristaline și o bulă de gaz și până la 5 % (Pl. VII. 3., Fig. 6), unde microcavitatea este ocupată de un cristal pseudohexagonal (60 %) inclus preexistent, iar restul, de

alte cristale,  $\text{CO}_2$  lichid și  $\text{CO}_2$  gaz.

Incluziunile trifazice (soluție apoasă+ $\text{CO}_2$  lichid+ $\text{CO}_2$  gaz), uneori sunt traversate de plane cu incluziuni fluide lichid-gazoase secundare (Pl. VII. 4., Fig. 1).

In cristalele de beril, un loc aparte il ocupă incluziunile fluide bifazice (lichid+gaz) care s-au format între două microcristale, unul aproximativ octaedric iar altul, pseudopiramidal (Pl. VII. 4., Fig. 2). Interesante sunt și incluziunile polifazice delimitate de faze cristaline. La acestea, pe lângă bula de gaz ce ocupă un volum mic se observă și agregate de microcristale dispuse radial (X), care s-au format din soluții după închiderea incluziunilor (Pl. VII. 4., Fig. 3).

De asemenea, în beril s-au remarcat și incluziuni fluide pseudorombice cu bitumen și soluții bogate în hidrocarburi (Pl. VII. 4., Fig. 4), precum și incluziuni care în microcavitatele lor, alături de soluție apoasă, conțin și microcristale fără bule de gaz (Pl. VII. 4., Fig. 5). Pe lângă incluziunile fluide, în beril s-au remarcat și incluziuni solide cristaline (cuart, feldspați, etc.).

#### 8. Spodumen

Spodumenul apare în cantități mari în pegmatitele din Valea Conțu (Cibin) și cu totul subordonat, la Teregova.

Spodumenul de la Conțu (bazinul superior al Văii Sadului) se dezvoltă în cristale prismatice alungite, cu dimensiuni până la 40 cm. Cristalele de spodumen, ca și cele de turmalină din alte câmpuri pegmatitice, sunt orientate sub diverse inclinații față de contactul corpului pegmatitic. Analiza structural-petrologică arată că cea mai mare parte din cristalele de spodumen se găsesc în poziții aproape perpendiculare față de orientarea generală a planului de contact (Pomarleanu et al., 1967).

Spodumenul este asociat cu quart, feldspați potasici (microclin și ortoz), muscovit, albă (cleavelandit), apatit, zoizit, zeoliți, etc.

##### 8.1. Geotermometria spodumenului

În spodumen se află incluziuni fluide aparținând diferitelor tipuri genetice. Incluziunile fluide trifazice, constituite din soluții apoase și bioxid de carbon, predomină (Pl. VII. 5., Fig. 1 și 3). Interesant este și prezența incluziunilor care conțin numai un microcristal (Pl. VII. 5., Fig. 2). Monocristalul pseudocubic, după proprietățile determinate și după gradul de luminozitate, ar corespunde unui mineral din grupa borațiilor, sau carbonațiilor de litiu și beril. Daughter minerals similare au fost menționate și în incluziunile fluide polifazice ale spodumenului din pegmatitele districtului Bernic Lake (London et al., 1982). Inițial, această incluziune cu un singur cristal, a fost polifazică. Pierderea soluției apoase, a fazei de  $\text{CO}_2$  și probabil ale altor daughter minerals, a fost cauzată de decrepitare naturală. Acest fenomen a avut loc ulterior, sub influența unui flux de soluții supraîncălzite la care au fost supuse cristalele de spodumen.

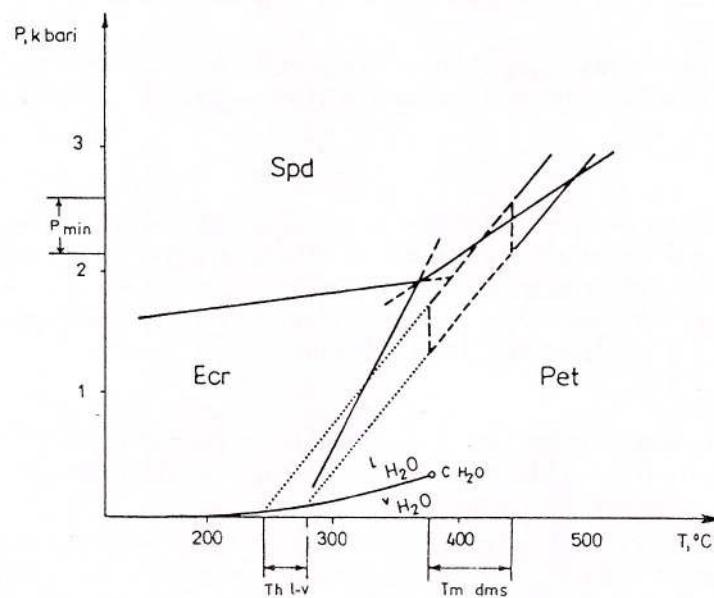


Fig. IX. 5. Diagrama P-T, cu indicarea poziției izocore, pentru faza opusă a incluziunilor fluide primare din spodumen (London et al., 1982).



Datele asupra temperaturii de omogenizare a incluziunilor fluide bifazice (lichid+gaz) se inscriu intr-un interval de temperatură cuprins între  $230^{\circ}\text{C}$  și  $280^{\circ}\text{C}$ , iar ale incluziunilor trifazice, între  $360^{\circ}\text{C}$  și  $450^{\circ}\text{C}$ .

Dacă aceste două intervale de temperatură se proiectează în diagrama P-T (Fig. IX. 5), care reprezintă poziția izocorei pentru soluția apoasă din incluziuni, se poate determina temperatura și presiunea minimă de formare a spodumenului.  $T_h$  L-V reprezintă intervalul temperaturii de dispariție a bulei de gaz în fază lichidă, iar  $T_{m\_dms}$ , intervalul temperaturii de dizolvare ale fazelor solide (microcristale) din incluziuni. În diagramă sunt reprezentate domeniile de echilibru ale celor trei aluminosilicati de aluminiu (spodumen, petalit și eucryptit). Alături de izocora pentru apă pură, cu punctul terminus la temperatura critică a apei, se afă și domeniul delimitat de două linii punctate, pe o diferență de temperatură de  $30^{\circ}\text{C}$ . Acest domeniu corespunde intervalului temperaturilor de omogenizare ale incluziunilor lichid-gazoase ( $240^{\circ}\text{C}$ - $280^{\circ}\text{C}$ ). Paralelogramul, conturat prin linii intrerupte, indică – după London et al., (1982) – inceputul dizolvării fazelor solide din incluziuni și până la omogenizarea lor completă ( $375^{\circ}\text{C}$ - $440^{\circ}\text{C}$ ).

Temperaturile obținute pentru spodumenul din bazinul superior al Văii Sadului, se mădreasă în limitele celor trasate în diagrama din Figura IX. 5. După aria delimitată de paralelogram, care reprezintă o extrapolare de-a lungul izocorei corespunzătoare intervalului de cca  $375^{\circ}\text{C}$ - $440^{\circ}\text{C}$ , se poate deduce pentru spodumen și o presiune minimă de formare mai mare de 2200 bari.

Conținutul de boxid de carbon al incluziunilor fluide din spodumen, determinat prin cromatografie în gaze, exprimat sub formă de raport molar  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ , este de 0,212.

#### 9. Apatit

Apatitul, ca mineral subordonat în pegmatitele de la Muntele Rece, Răzoare, Valea Rebra, Teregova, etc, se află în masa cuarț-feldspato-muscovită a pegmatitelor. Studiul spectrelor în infraroșii ale apatitelor de la Rebra și Răzoare, arată prezența ionului  $(\text{UO}_2)^{2-}$ , fapt ce atestă atribuirea lor la tipul fluorapatitelor uranifere (Macovei, Pomărleanu, 1980).

Incluziunile fluide, după compoziția fazelor și după gradul de umplere, pot varia de la o ocurență pegmatitică la alta (Pomărleanu, Manzăraru-Jude, 1969).

La acest mineral, ca și la turmalina cu care se asociază, s-au remarcat aceleași tipuri de incluziuni fluide trifazice de soluție apoasă-boxid carbonice (Pl. VII. 5., Fig. 4).

### C. Concluzii referitoare la geneza pegmatitelor rezultate din studiul incluziunilor fluide

Studiul celor cîteva minerale pegmatitice a relevat mai multe tipuri de incluziuni fluide care, după tipul genetic și relațiile dintre faze, sunt prezentate în Tabelul IX. VIII.

Tabelul IX. VIII.

Tipurile de incluziuni fluide din mineralele pegmatitice după aspectele genetice și relațiile dintre faze (Pomărleanu, Movileanu, 1971, cu unele completări și simplificări).

Tipul genetic	Caracterul incluziunilor	Relații între faze	Mineralele gazdă
Primare și pseudosecundare	Monofazice	$\text{L}_2\text{CO}_2$ ; $\text{GCO}_2$ ; $\text{L}_1$	Q, T, Ap
	Bifazice	$\text{L}_1+\text{L}_2\text{CO}_2$	B, Sp
		$\text{L}_1+\text{G}$	Ms
		$\text{L}_1+\text{B}$	Be, Q
		$\text{L}_1+\text{Bl}$	Q+Sp
Tri- și polifazice		$\text{L}_1+\text{G}+\text{H}$	Q, Sp, Ms
		$\text{L}_1+\text{L}_2\text{CO}_2+\text{GCO}_2$	Q, Be, Ms
		$\text{L}_1+\text{G}+\text{K}_1+\text{K}_2$	Sp, Ap, Gr
		$\text{L}_1+\text{L}_2\text{CO}_2+\text{K}$	
Secundare	Monofazice	$\text{L}_2\text{CO}_2$ ; $\text{L}_1$	Q, T, Ap
	Bifazice	$\text{L}_1+\text{G}$	B, Ms, Gr
	Tri- și polifazice	$\text{L}_1+\text{G}+\text{K}_1+\text{K}_2.....$	Ms, Gr

Simboluri:  $\text{L}_2\text{CO}_2$ -lichid  $\text{CO}_2$ ;  $\text{GCO}_2$ -gaz  $\text{CO}_2$ ;  $\text{L}_1$ -soluție apoasă; G-gaz; B-bitumen; H-halit;

K-crystal;  $\text{K}_1+\text{K}_2.....$  - mai multe faze cristaline;

Q-cuarț; T-turmalină; Ap-apatit; Sp-spodumen;

Gr-granați; Ms-muscovit; Bl-borat de litiu; Be-beril.



Datele geotermometrice și observațiile asupra asociațiilor de minerale pegmatitice au înlesnit construirea unor modele genetice orientative privind succesiunea și temperatura de formare ale acestora. Un astfel de model, pentru pegmatitele de la Răzoare, este reprezentat în Fig. IX. 6.

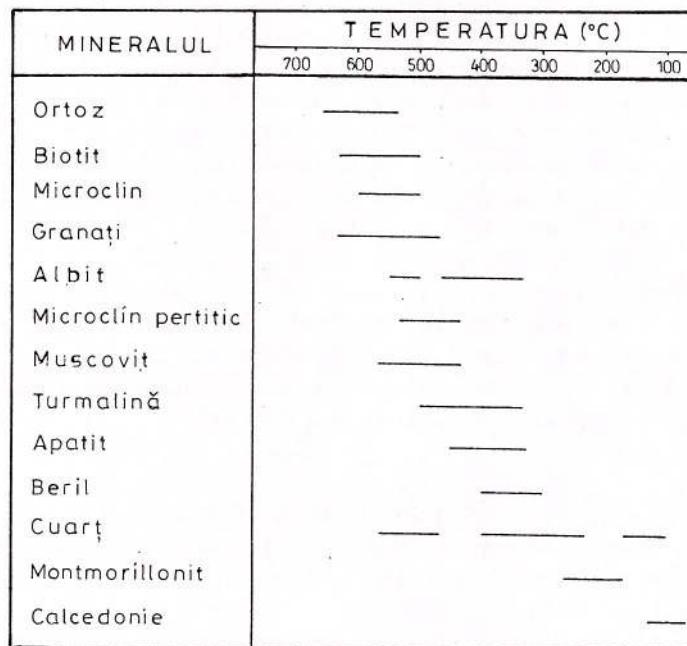


Fig. IX. 6. Distribuția temperaturii de formare a principalelor minerale din pegmatitele de la Răzoare, obținută prin metodele: Barth, Eugster-Yoder, Pomârleanu-Movileanu; coeficientul de fericitate și incluziuni fluide.

Pentru determinarea  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$  din incluziuni s-a aplicat metoda cromatografiei în gaze. Rezultatele obținute, prin integrarea ariilor delimitate de cromatogramele binoxidului de carbon și ale apei pentru cuarț, apatit, turmalină, spodumen și beril, sunt trecute în Tab. IX. IX. Datele prezentate arată conținuturi mici ale raportului molar  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  pentru turmalina din Semenic și apatitul de la Preluca, deși acestea abundă în incluziuni cu două faze (bioxid de carbon lichid și gaz) și cu trei faze (soluție apoasă+ $\text{CO}_2$  lichid+ $\text{CO}_2$  gaz). La ultimul tip de incluziuni, primul interval de omogenizare ( $\text{CO}_2$  lichid+ $\text{CO}_2$  gaz) este uneori mult mai jos decât temperatura critică a  $\text{CO}_2$ . Aceste constatări conduc la concluzia că în fazele de  $\text{CO}_2$  lichid și gaz există cantități apreciabile și de alți compoziții volatili ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , etc).

**Tabelul IX. IX.**  
**Raportul molar  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  din incluziunile fluide din unele minerale pegmatitice (Pomârleanu, Pomârleanu, 1984).**

Mineralul	Localizare	Proba	Raportul molar $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$
Cuarț	Apuseni	1611	0,578
		1631	0,196
		1646	0,073
		1647	0,231
Apatit	Preluca	2007	0,055
Turmalină	Semenic	2003	0,094
	Preluca	1313	0,194
Spodumen	Cibin	2002	0,242
Beril	Măgura-Tâlva	2006	0,719

Din prezentarea principalelor asociații pegmatitice și ale tipurilor de incluziuni fluide, se pot desprinde următoarele etape ale proceselor metasomatic active din timpul și după formarea pegmatitelor: metasomatiza pneumatoitică, pneumatoitică-hidrotermală și hidrotermală propriu-zisă.



Metasomatoza pneumatolică se recunoaște prin vehicularea soluțiilor cu elemente volatile care au înlesnit formarea turmalinei (aport de bor), a apatitului (aport de fluor sau clor), a soluțiilor cu unele elemente metalice, care au înlesnit formarea molibdenitului (aport de molibden), a ilmenitului (aport de titan), etc. Prezența din abundență a incluziunilor monofazice gazoase cu bioxid de carbon și a incluziunilor trifazice de soluție apoasă și bioxid de carbon atestă originea pneumatolică a acestora.

De asemenea, formarea mineralelor cu litiu, de exemplu a spodumenului din Cibin (Pomărleanu, Movileanu, 1971) și a lepidolitului în pegmatitele din Valea Sașa a avut loc în condițiile unui stadiu pneumatolic timpuriu (Marza et al., 1977).

Danburitul și baddeleytul din pegmatitele de la Preluca s-au format în stadiul de trecere de la pegmatitic la pneumatolic (Stanciu, 1955).

Structurile grafice rezultate prin substituție selectivă, după tipurile de incluziuni fluide din cuarț, să pară să aparțină tot metasomatozei pneumatolitice.

Metasomatoza pneumatolică-hidrotermală, care a activat într-un timp mai îndelungat în mai multe subetape, în funcție de succesiunea deranjamentelor tectonice, a înlesnit substituția ortoclazului și a microclinului prin plagioclazi și invers, prin formarea structurilor pertitice și antipertitice. La unele pegmatite, în această etapă, au apărut și structurile myrmekitice. Myrmekitizarea, după Korjinskii (1953), arată începutul stadiului de dezalcalinizare al feldspaților. Metasomatozei pneumatolitice-hidrotermale îi aparține și albitizarea intensă a feldspaților potasici până la dispariția lor completă, sau prezența unor relicte de microclin în masa cuarțului. În una din subetapele acestei metasomatoze a continuat formarea spodumenului și a unor minerale însoțitoare (cleavelandit, cuarț, muscovit, etc.).

Metasomatoza hidrotermală se caracterizează prin intense fenomene de muscovitizare, sericitizare, zeolitizare (comune tuturor pegmatitelor), de zoositizare (în pegmatitele spodumenice) și de argilizare, preponderent montmorillonizare (cazul pegmatitelor de pe Valea Osoiului, de la Preluca). După similaritatea incluziunilor fluide, prezente în feldspatul argilizat și în curțul geodic, precum și ale datelor geotermometrice, rezultă că formarea montmorillonitului în pegmatitele de la Preluca a avut loc la temperaturi sub 300°C. Pe seama acestei metasomatoze, la Răzoare s-au mai format bentonita hallozititică, calcitul, actinotul, calcedonia și alte minerale (Marza et al., 1968).

Formarea sulfurilor în pegmatite se datorează de asemenea, activității hidrotermale.

Caracterul epigenetic al pegmatitelor, față de rocile înconjurătoare, este susținut de următorii factori: contacte nete între pegmatite și roci, prezența relictelor de sisturi cristaline și budine de cuarț în pegmatite, poziția aproape perpendiculară sub un unghi de 60–80° a cristalelor de turmalină, beril și spodumen, față de planul de contact al corpurilor pegmatitice, etc.

Caracterul epigenetic al pegmatitelor, față de rocile înconjurătoare, este susținut de următorii factori: contacte nete între pegmatite și roci, prezența relictelor de sisturi cristaline și budine de cuarț în pegmatite, poziția aproape perpendiculară sub un unghi de 60–80° a cristalelor de turmalină, beril și spodumen, față de planul de contact al corpurilor pegmatitice, etc.

## CAPITOLUL X. ZĂCĂMINTE ȘI MINERALIZAȚII HIDROTERMALE

O sinteză a cercetărilor geotermometrice pe bază de incluziuni fluide asupra zăcămintelor hidrotermale auro-argintifere din regiunea Baia Mare a fost prezentată de către Pomărleanu (1959, 1971), iar pentru cele din Munții Apuseni, de către Borcoș (1970<sup>1</sup>)

Cercetări ulterioare ale incluziunilor fluide din unele mineralizații și zăcăminte hidrotermale aparținând magmatismului neogen al Carpaților Orientali (Oaș-Gutai-Tibleș-Călimani-Gurghiu) nu s-au limitat numai la determinări geotermometrice. S-a căutat să se analizeze aspectele morfologice ale diferitelor tipuri de incluziuni ilustrate prin microfotografii cu caracteristicile și particularitățile fiecărui zăcămant în parte.

De asemenea, măsurările geotermometrice efectuate pe filoane și grupe de filoane, în plan orizontal și vertical, au servit la determinarea valorilor gradientilor termici ai soluțiilor mineralizante și relevarea unor corelații între aceștia cu inclinarea filoanelor și aria de distribuție a tipului de alterare hidrotermală a rocilor din jurul filoanelor (Pomărleanu, Neagu, 1987). Incluziunile fluide au mai înlesnit determinarea

<sup>1</sup>Borcoș M. (1970) Cercetări de microtermometrie geologică cu privire specială la studiul unor procese metalogenetice și petrogenetice din România. Autoreferat, București.



aspectelor paragenetice ale mineralelor (Pomărleanu, 1986), a direcției de curgere a soluțiilor (Pomărleanu et al., 1972, Pomarleanu et al., 1985), explicarea mecanismelor de răcire (Pomarleanu et al., 1985) și de fierbere a soluțiilor hidrotermale în drumul lor ascendent (Neagu, Marza, 1978). Recent au fost elaborate cercetări complexe asupra fenomenului de fierbere, a salinității și compoziției izotopice a fluidelor (Marias 1996, Marias et al., 2000, etc).

Domeniul de cercetare a incluziunilor fluide din mineralizațiile și zăcămintele hidrotermale a fost extins și asupra determinării compoziției soluțiilor din microcavitatele incluziunilor prin cromatografia de gaze (Pomărleanu et al., 1985, Pomărleanu, Neagu, 1988). O atenție deosebită s-a acordat și posibilității utilizării incluziunilor fluide în prospecțiune, prin încercări de conturare a aureolelor de "aburire" cu incluziuni ale rocilor din jurul unor presupuse corpuri de minereu, care au extindere mult mai mare decât aureolele mineralogice (ale transformărilor vizibile) și cele geochemice (Pomărleanu, 1971; Pomarleanu et al., 1981).

În cele ce urmează se prezintă noi aspecte, cu caracter general, asupra mineralizațiilor și zăcămintelor hidrotermale din cuprinsul eruptivului neogen al zonei Oaș-Gutai-Tibleș-Călimani-Gurghiu. Începând de la nord spre sud, expunerea să se va limita la mineralizațiile Tarna (Oaș), aliniamentul Baia Sprie-Șuilor (Gutai), Tibleș, mineralizația de la Zebrac și caldera Călimani, precum și unele date informative de la Fâncel-Lăpușna (Gurghiu), Luna de Sus (Cluj), etc.

### *1. Mineralizațiile de la Tarna*

In corpul de brecie de la Afinet, alături de mineralizația de sulfuri polimetalice (pirită, sfalerit, galenă, calcopirită, cinabru, etc), apare cuarț, baritină și calcit. Cuarțul de la Tarna, spre deosebire de cel de la alte zăcăminte din cuprinsul regiunii Baia Mare, se prezintă în cristale prismatice larg dezvoltate (pană la 5–7 cm lungime). Unele cristale lung prismatice, sunt acoperite, la partea superioară de alte cristale aparținând unei generații mai noi (Pl. VIII. 1., Fig. 1 și 2), iar altele prezintă concreșteri autoepitaxiale cu aspect lung prismatice dipiramidal (Pl. VIII. 1., Fig. 3).

În toate formele de asociere ale cuarțului se află incluziuni monofazice gazoase ce conțin cantități apreciabile de  $H_2S$  și bifazice, cu dimensiuni micronice și până la 2 mm, vizibile uneori cu ochiul liber (Neagu, Márza, 1987).

Incluziunile monofazice (gazoase) și bifazice (gaz+lichid) din curăț posedă forme de cristal negativ alungite, sau cu aspect bipiramidal (Pl. VIII. 1., Fig. 4 și 5). Acestea din urmă sunt mai numeroase și prezintă diferite grade de umplere (de la 20 % la 90 % gaz). Cristalele de baritină conțin incluziuni monofazice lichid (Pl. VIII. 5., Fig. 4), care atestă formarea la temperaturi scăzute.

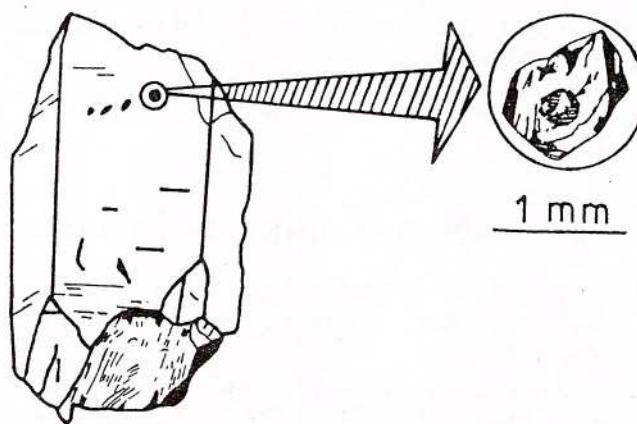


Fig. X. 1. Schiță unui fragment dintr-un cristal de cuarț de la Tarna cu un plan de incluziuni pseudosecundare și a unei incluziuni fluide bifazice (lichid+gaz) mărită (sensul săgeții) din acel plan, Neagu, Márza, 1987.

Pe langă incluziuni primare monofazice gazoase și bifazice (lichid+gaz), în cristalele de cuarț s-au remarcat incluziuni pseudosecundare, distribuite pe fisuri din zonele interne, fisuri care nu intersectează zonele externe ale cristalelor (Fig. X. 1.), precum și numeroase incluziuni secundare.

Incluziunilor primare aparțin și cele preponderent gazoase (gaz cu puțin lichid) intim asociate cu incluziuni esențial lichide. Ambele tipuri de incluziuni sunt prezente chiar în același camp microscopic. Aceste asociatii de incluziuni certifică faptul că la răcirea soluțiilor, pe traseul lor ascendent, a participat și fenomenul de fierbere (Cap. V. Pl. III. 4., Fig. 6). Histogramele temperaturilor de omogenizare ale acestor două tipuri de incluziuni arată un interval comun, cuprins între 240 și 270°C caracteristic regimului de formare a principalelor minerale polimetale (Neagu, Mărza, 1987). Baritina și calcitul s-au format sub 120°C.

În concluzie se poate spune că atât cuarțul cat și mineralele asociate lui s-au format în condiții de fierbere ale soluțiilor hidrotermale și la temperaturi cuprinse între 240°C și 270°C.

## 2. Aliniamentul Baia Sprie-Șuior

Zona sectorului Baia Sprie-Șuior aparține, sub aspect al activității vulcanice, părții estice a vulcanismului regiunii Baia Mare, care se deosebesc de ceea ce s-ar defini în mod similar partea vestică prin următoarele caracteristici: lipsa produselor vulcanismului acid tortonian, extinderea andezitelor piroxenice ponțiene și a vulcanitelor pliocen-superioare, precum și prezența celor mai tinere andezite cuarțifere cu biotit.

### 2.1. Zăcământul Baia Sprie

Structura eruptivului de la Dealul Minei, este reprezentată de un dyke de andezite cu amfiboli și piroxeni orientat E-W. Pe contactul acestui dyke cu formațiunile sedimentare și în interiorul său, sub influența mișcărilor tectonice, au luat naștere fracturi pe care ulterior au circulat soluții mineralizante hidrotermale care s-au succedat în perioade diferite.

Mineralizația de la Baia Sprie este distribuită pe două filoane: filonul principal și filonul nou.

Filonul principal este localizat pe contactul nordic al structurii eruptive cu formațiunile sedimentare, iar filonul nou, pe contactul sudic, în formațiuni sedimentare.

Activitatea metalogenetică, destul de complexă, a înlesnit formarea unor parageneze bogate care însumează peste 75 minerale, identificate în cuprinsul celor 17 orizonturi deschise în zăcământ.

### 2.2. Zăcământul Șuior

Mineralizațiile de la Șuior asociate, din punct de vedere genetic și spațial, unei structuri andezit piroxenice, se află în masivul Cremenea situat în extremitateaestică a aliniamentului. Această structură reprezintă un aparat vulcanic al fazelor andezitice ponțiene, care a străpuns sedimentarul (reprezentat prin marne și gresii panoniene, sarmatiene și paleogene) și eruptivul (constituit din andezite cuarțifere panoniene). Peste aceste formațiuni s-au depus curgeri de lave piroxenice pontian-pliocene superioare.

Fractura mineralizată, denumită filonul Cremenea, se află situată în partea superioară în roci eruptive, iar cea inferioară, în gresii și marne.

Umpătura filoniană are un caracter preponderent auro-argintifer la partea superioară și plumbo-zincifer la cea inferioară. Spre suprafață se menține doar pirita. Mineralizația este constituită din varietăți de silice auro-argintifere și care, la orizonturile superioare, îmbracă aspectul texturilor colomorfe, rubanate și în cocardă.

#### Incluziuni fluide

De pe întregul aliniament, cuprins între Valea Borcutului și a Șuiorului, s-au studiat incluziuni fluide din cuarț, scheelit, baritină, calcit și gips.

Incluziunile fluide monofazice gazoase au contururi ovale (Pl. VIII. 2., Fig. 1), iar cele bifazice (lichid gazoase) din cuarț, scheelit și alte minerale posedă forme de cristal negativ (Pl. VIII. 2., Fig. 2, 3, 4, 5 și 6).

Incluziunile fluide bifazice sunt primare și secundare. La cele primare volumul fazei de gaz este în funcție de adâncimea de la care s-au colectat probele de cuarț. Astfel, la orizonturile superioare ale mineralizației aurifere faza de gaz ocupă între 5 și 15 % din volumul microcavitațiilor, iar la orizonturile adânci, caracteristice mineralizației cuprifere, faza de gaz ocupă 30–50 % (Pl. X. 2., Fig. 3 și 4).

Incluziunile fluide tri- și polifazice aparținând unor cristale de cuarț din orizonturile inferioare (XV și XVI) sunt constituite din soluție apoasă, gaz și mai multe cristale transparente. Fazele solide sunt reprezentate de agregate de cristale dendritice, radiare, ramificate, aciculare birefringente (Pl. VIII. 2., Fig. 5 și 6). După particularitățile morfologice și ale proprietăților fizice ar fi atribuite dawsonitului ( $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$ ), determinat de Coveney și Kelly (1971) în incluziunile fluide hidrotermale și descrise ulterior de Kamilli și Ohmoto (1977), în filonul Finlandia cu Pb-Zn-Au-Ag din districtul Coloqui (Peru Central), localizat în roci vulcanice terțiere.

Pe lângă incluziunile prezentate s-au semnalat și incluziuni care au fost supuse, după formarea lor, unor



transformări fizice reprezentate prin dilatări și strangulări ale unor incluziuni mai mari. Uneori, incluziunile rezultate prin necking down, comunică între ele printr-o capilară, după cum s-a observat în Cap. II, Pl. II. 2, Fig. 4.

Pentru evaluarea regimului termic al soluțiilor mineralizante s-au efectuat cercetări geotermometrice prin metoda omogenizării și decrepitării pe următoarele minerale: cuarț în cele mai variate parageneze, scheelit, wolframit, sfalerit, calcopirită, barită și calcit.

Probele colectate de la Baia Sprie provin de pe întregul cuprins al filonului principal, începând cu orizontul +572 m și până la orizontul XVI inclusiv (-75 m), însumând pe coloana de mineralizație o diferență de nivel de 647 m.

La orizontul +572 m, unde cuarțul este asociat cu marcasită, s-au înregistrat temperaturi cuprinse între 180 și 220°C, în timp ce pentru cuarțul asociat cu calcopirită de la orizontul XVI limitele de temperatură se află între 330 și 350°C. Date similare s-au obținut și pe probe provenind din carotele unor foraje amplasate pe flancul estic al filonului principal nordic.

La filonul Cremenea, de la Șuior, din coloana de brecii mineralizate însumând cca 1200 m, datele geotermometrice s-au obținut numai pe o diferență de nivel de 250 m, începând din zona de afloriment (cota 1000 m) și până la orizontul-I (750 m). Orizonturile mai adânci n-au fost accesibile pentru studiu. Regimul termic al soluțiilor a variat între 198 și 317°C.

Mineralizațiile de pe aliniamentul Baia Sprie-Șuior posedă în comun unele particularități morfologice pentru cristalele de cuarț și ale altor minerale cu întreaga lor suita de parageneze și incluziuni fluide primare și secundare. Astfel, cuarțul provenind din orizonturile superioare de la filonul principal (Baia Sprie) și de la filonul Cremenea (Șuior) se caracterizează prin structuri zonare (Pl. VIII. 3., Fig. 1, 2, 3). Prezența unor astfel de structuri neomogene ale cristalelor (până la 16–20 zone de creștere) sugerează condiții termodinamice și geochemice variate ale sistemelor hidrotermale nu numai pe verticală, sau local, ci și în cadrul același cristal, prin tipuri de incluziuni ce diferă după gradul de umplere, conținut, formă, compoziție, concentrație de la o zonă la alta.

Variatii evidente, pe verticală, se remarcă și în compoziția soluțiilor din incluziuni care se coreleză cu tipurile de parageneze și temperaturile determinante. Astfel, valorile raportului molar  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  al soluțiilor cresc de la orizonturile adânci spre suprafață. La Baia Sprie, de exemplu, pe o diferență de nivel de 591 m (intre orizonturile +516 și XVI), raportul molar  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  variază între 0,337 și 0,112 în timp ce temperatura, în același sens, scade de la 335°C pentru orizontul XVI, la 210°C pentru orizontul 516 m.

O corelație se remarcă, de asemenea, între raportul molar al  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  al soluțiilor și tipurilor de mineralizație. În cazul cuarțului, asociat cu marcasită, legat de mineralizația auro-argintiferă de la orizonturile superioare, conținutul în  $\text{CO}_2$  este mai ridicat decât la mineralizațiile polimetale cuprifere.

### 3. Mineralizațiile de la Tibleș

Studiul mineralizațiilor de la Tibleș a format obiectul a peste 40 de lucrări și o sinteză critică a acestor date este menționată de Udubașa et al., (1984). Mineralizațiile din zonă aparțin tipului filonian, celui de impregnație, stockwerk precum și porphyry copper. De asemenea, au fost semnalate și skarne magneziene (Udubașa et al., 1982), în compoziția căror a fost identificat și descris pe considerente mineralogice și geochemice, florflogopitul (Pomarleanu et al., 1986).

Incluziunile fluide din zonă au fost relevate inițial în calcitul din corneene și scarne magneziene (Pomarleanu, Pomarleanu 1982).

Cercetările asupra incluziunilor fluide, în cadrul mineralizației de la Tibleș au fost extinse asupra mineralelor geodice din golarile monzodioritelor cuarțifere (Pomarleanu, Neagu, 1983) și asupra filoanelor din grupul central-nord-vestic (Pomarleanu, Neagu, 1988).

Incluziunile fluide din mineralizații apartinând primului grup filonian de la Tibleș se deosebesc, în parte, de cele ale mineralelor de la Baia Sprie-Șuior. Unele incluziuni din calcit prezintă forme neregulate care, în ansamblu, se inscriu într-un paralelipiped în care fiecare latură, luată în parte, prezintă aspecte triunghiulare orientate în interior (Pl. VIII. 3., Fig. 4).

Incluziunile trifazice se subdivid în două grupe: incluziuni cu soluții apoase+gaz+halit, specifice calcitului din skarnul magneziian cu fluorflogopit și cu soluții apoase+gaz+bitumen în cuarțul din cuprinsul mineralizației filonului Furcituduri (Pl. VIII. 3., Fig. 5).

Tabelul X. I.\*)

Distribuția temperaturilor de omogenizare a incluziunilor fluide din mineralizațiile de la Tibleș (Pomârleanu, Neagu, 1988).

Localizare		Asociația	Nr.	Inc.	Temperatura <sup>0</sup> C		
Filonul	Orizontul				med.	inf.	sup.
Tomnatec	+1019	Q+G+Sf+Cp	20	P	310	300	320
		Q+Py+Cp	39	P	308	272	332
	+970	Q+Py+G	13	P	291	274	307
	+970	C+G+Cp	22	P	315	307	322
Saci	+1200	Q+Py+G	34	P	283	274	294
Rozinanta	+970	C	19	P	252	246	258
		Q+Py+G	10	P	306	296	312
		Q+G	38	P	322	294	353
		Q+G+M	36	S	254	240	265
Izv. Băilor	+970	Q+Py+M	27	P	315	307	322
			10	S	246	222	267
8 Bran	+970	Q+Py+M	20	P	392	390	396
			32	S	262	243	285
Transversala Saci	+970	C+L+St	51	P	217	186	260
			64	S	186	160	220
		C+F+D	33	P	318	292	340

\* Q-cuarț; Py-piritem; G-galenă; Sf-sfalerit; Cp-calcopiritem; C-calcit; M-marcasită; L-laumontit; St-stilbit; F-fluorflogopit; D-diopsid; Nr.-numărul determinărilor; Inc.-inclusiuni; P-primare și S-secundare.

Determinările referitoare regimului termic al soluțiilor au fost obținute prin cercetarea inclusiunilor primare din calcit și cuarț aparținând mai multor generații asociate cu diferite minerale metalifere (pirotină, piritem, sfalerit, calcopiritem, marcasită, etc) și de gangă (fluorflogopit, clorit, laumontit, stilbit, etc), reprezentate în Tabelul X. 1.

La cercetările geotermometrice pe inclusiuni secundare, dacă se iau în considerare aspectele paragenetice, structurale și texturale ale mineralizației, datele obținute reflectă condiții de depunere și ale altor minerale. În cazul asociației cuarț-piritem-marcasită de la filonul 8 Bran, orizontul +970 m (Tab. X. 1), cuarțul a cristalizat primul ( $390\text{--}392^{\circ}\text{C}$ ), iar pirita, ce acoperă cuarțul, conform temperaturilor determinate pe inclusiuni secundare, s-a format între  $243$  și  $285^{\circ}\text{C}$ . Marcasita depusă pe cristalele de piritem s-a format la temperaturi mai scăzute. Aspecte similare sunt caracteristice și la filonul 3, Izvorul Băilor.

Un regim termic diferit, pe bază de inclusiuni primare și secundare s-a determinat și pentru asociația clorit-calcit-laumontit-stilbit, întâlnită în golarile monzodioritelor cuarțifere. Cu ajutorul datelor geotermometrice obținute asupra inclusiunilor primare și secundare din calcitul acestei asociații s-a construit diagrama din Fig. X. 2 (Pomarleanu, Neagu, 1984). În diagramă se află curbele de frecvență ale temperaturilor de omogenizare ale inclusiunilor fluide secundare (A) și primare (B) din calcitul asociației respective. Conform diagramei, intervalul temperaturilor de omogenizare al inclusiunilor fluide primare se află între  $186$  și  $260^{\circ}\text{C}$ , iar al inclusiunilor secundare, de prima generație, între  $160$  și  $220^{\circ}\text{C}$ . Prin suprapunerea curbelor de frecvență ale temperaturilor se remarcă, pentru ambele tipuri de inclusiuni, un interval comun de temperatură ( $185^{\circ}\text{C}\text{--}220^{\circ}\text{C}$ ). În cuprinsul acestui interval de temperatură s-a format asociația calcit-laumontit. Dacă se ia în considerare succesiunea de depunere a mineralelor din această asociație se presupune că procloritul a cristalizat la temperaturi superioare lui  $250^{\circ}\text{C}$ , calcitul între  $180\text{--}250^{\circ}\text{C}$ , laumontitul între  $185\text{--}220^{\circ}\text{C}$ , iar stilbitul sub  $150^{\circ}\text{C}$ .

Calcitul depus pe fisuri în mineralele de skarn, de la transversala Saci, se deosebește de celelalte tipuri de calcit aparținând mineralizațiilor filoniene, nu numai prin mineralele cu care se asociază ci și prin tipul de inclusiuni trifazice cu conținut de soluții apoase + gaz+halit. În acest caz, după cum indică histogramele din Fig. X. 3, s-au evidențiat două intervale de omogenizare: unul caracteristic dizolvării cristalelor de halit ( $170\text{--}210^{\circ}\text{C}$ ), iar cel de-al doilea, omogenizării fazei de gaz în soluție ( $292\text{--}340^{\circ}\text{C}$ ).

Pentru determinarea  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$  din soluțiile captate, în inclusiunile fluide, s-a folosit metoda chromatografică în gaze. În Tabelul X. II sunt trecute date preliminare asupra conținuturilor în aceste elemente din inclusiunile fluide ale cuarțului asociat cu sulfuri polimetale din filoanele Tomnatec și Rozinanta de la Tibleș, comparativ cu cele ale inclusiunilor fluide de pe aliniamentul Baia Sprie-Șuier. Din tabel rezultă conținuturi mici ale raportului  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  pentru mineralizațiile de la Tibleș și mult mai ridicate pentru cele

de la Șuior și de la Baia Sprie. De altfel și aria chromatogramei (9) pentru  $\text{CO}_2$  de la filonul Rozinanta este mult mai mică decat aria același component pentru filonul Cremenea de la Șuior (Fig. X. 4.) (Pomârleanu, Neagu, 1988).

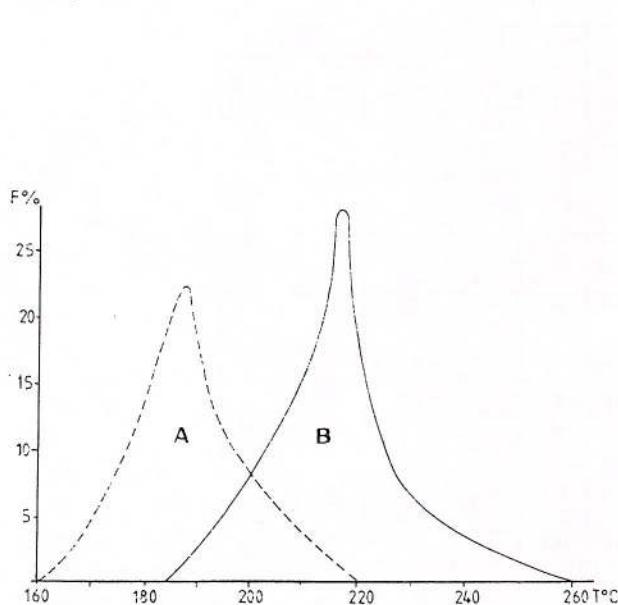


Fig. X. 2. Curbele de frecvență ale temperaturilor de omogenizare a incluziunilor fluide secundare (A) și primare (B) din calcit în associație cu clorit și laumontit din golarile monzodioritelor quartifere de la Țibleș (Pomârleanu, Neagu, 1983).

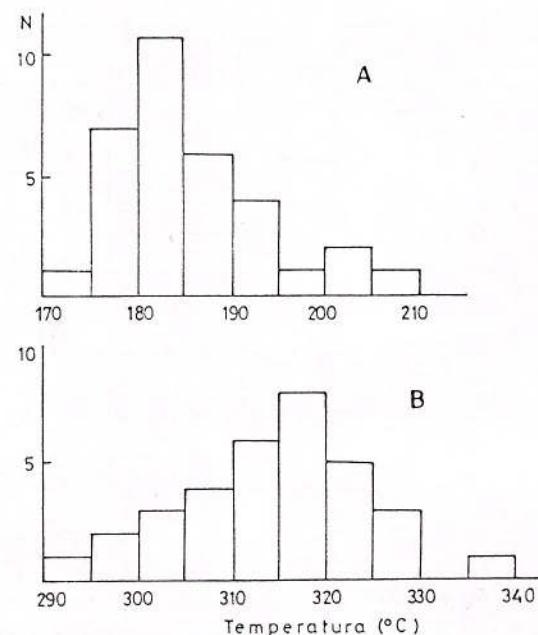


Fig. X. 3. Histogramalele: temperaturilor de dizolvare a halitului (A) și de omogenizare a fazei de vaporii (B) în incluziunile fluide din calcitul de la Țibleș (Pomârleanu, Pomârleanu, 1982).

**Tabelul X. II.**  
Conținuturile în  $\text{CO}_2$  ale soluțiilor mineralizante ce se conservă în incluziunile fluide din cuartul filonian, aparținând zăcămintelor Țibleș, Șuior și Baia Sprie (Pomârleanu et al., 1985).

Zăcământul	Filonul	Orizontul (cota în m)	Proba	Raport molar $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$
Țibleș	Rozinanta	+970	1893/b	0,079
	Tommatec	+1019	1862	0,090
Șuior	Cremenea	+900	1835	0,218
Baia-Sprie	Principal	+516	1855	0,337

Salinitatea soluțiilor a variat în limite largi în funcție de tipurile de incluziuni de la 3–16 wt % NaCl pentru incluziunile bifazice și 30–33 wt % NaCl pentru incluziunile suprasaturate cu cristale de halit.

Presiunea de formare a calcitului, depus pe fisuri în mineralele de skarn, s-a calculat din valorile salinității (30–33 wt % NaCl) și cele ale temperaturii finale de omogenizare ( $292\text{--}340^{\circ}\text{C}$ ), proiectate în diagramele P-T ale sistemului  $\text{H}_2\text{O-NaCl}$  (Cap. V) presiunea medie a fost de 120 bari, iar adâncimea mai mare de 1000 m.

Din studiul incluziunilor fluide aparținând mineralizațiilor grupului de filoane central-nord-vestic de la Țibleș reiese că acestea s-au depus într-un interval larg de temperatură ( $180\text{--}400^{\circ}\text{C}$ ), din soluții cu concentrații mici ale raportului molar  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  (0,079–0,090) și concentrații în săruri variabile (3–33 wt % NaCl).

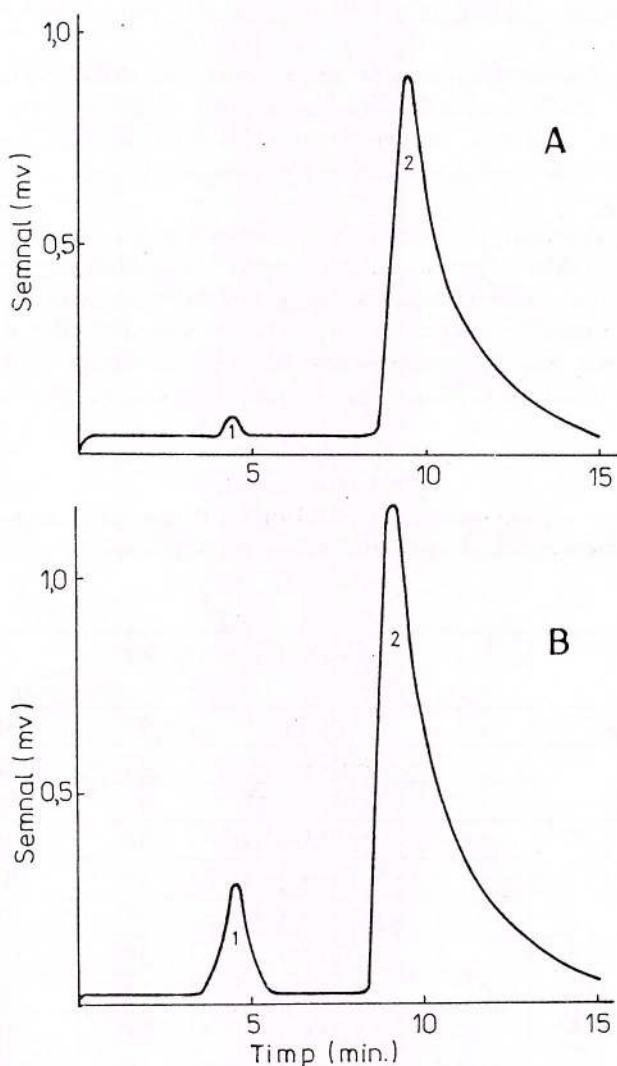


Fig. X. 4. Cromatogramele soluțiilor din incluziunile fluide din cuarț: A - filonul Rozinanta de Tibleș; B - filonul Cremenea de la Șuior (Pomârleanu, Neagu, 1988).

#### 4. Mineralizațiile de pe aliniamentul Călimani-Gurghiu

Mineralizația de la Zebrac-Mermezeu se află sub formă de filoane și desiminări. Principalele minerale determinate sunt: pirlita, mispichel, sfalerit, galenă, tetraedrit, bournonit, stibină și jamesonit, iar ganga este constituită din minerale argiloase, carbonați (frecvent calcit, rareori asociată cu fluorină) și cuarț.

In caldera Călimani, în mici filoane și cavități din cuprinsul rocilor intrusiv de natură monzodioritică sau efusivă, de natură andezitică, s-au observat diferite asociații de minerale în care cuarțul este omniprezent. Printre principalele parageneze se află: 1 - cuarț+calcit+laumontit±dolomit; 2 - cuarț+calcit ± dolomit+prehnit±pirită; 3 - cuarț+calcit+pirită+laumontit+hematit (Seghedi, Pomârleanu, 1983).

Primele observații asupra incluziunilor fluide din calderă sunt menționate de Pomârleanu (1971) și completate ulterior, se referă la cele din cuarț, calcit, baritină și sulf (Pomârleanu, Seghedi et al., 1978). Ulterior, o probare sistematică pentru cercetarea incluziunilor a fost întreprinsă în cadrul perimetrlui Zebrac-Mermezeu și în caldera Fâncel-Lăpușna (Pomârleanu 1988<sup>2</sup>) asupra mineralelor: cuarț, calcit, rodocroziit și fluorină.

Observațiile microscopice, în secțiuni lustruite din cuarț, calcit, baritină, fluorină, rodocroziit, sulf etc, de pe aliniamentul Călimani-Gurghiu, au scos în evidență numeroase incluziuni fluide primare și secundare.

<sup>2</sup>Pomârleanu, V. (1988). Raport, arhiva I.G.G., București.

In caldera Călimani s-au remarcat incluziuni monofazice gazoase bioxid carbonice, in cristalele de sulf (Pl. VIII. 4., Fig. 1, 2), bifazice (lichid+gaz) cu diferite grade de umplere in baritină (Pl. VIII. 4., Fig. 3) si cuarț (Pl. VIII. 4., Fig. 4).

La zona de mineralizări Zebrac-Mermezeu, pe langă incluziunile din calcit in asociatie cu cuarț (Pl. X. 4. Fig. 5 și 6), s-au studiat și cele din parogeneza fluorină+calcit. Incluziunile fluide, in ambele minerale, au forma de cristal negativ și gradul de umplere identic (Pl. VIII. 5., Fig. 1 și 2). In cristalele de cuarț incluziunile sunt bifazice de tipul lichid+gaz și rareori de tipul soluții apoase + globule de un lichid vascos de bitumen (Pl. VIII. 5., Fig. 3).

Pentru determinarea temperaturii de formare a mineralelor și a parogenezelor respective s-au luat in studiu 66 probe provenind din diferite puncte din perimetru Zebrac-Mermezeu, caldera Călimani și Fâncel-Lăpușna. S-a acordat o atenție deosebită selecționării incluziunilor pe criterii genetice: primare, pseudosecundare și secundare propriu-zise. Pe baza datelor obținute s-a intocmit Tabelul X. III, in care sunt trecute numărul și localizarea probelor, asociatiile de minerale, limitele și maximele de frecvență ale temperaturilor. Cu ajutorul acestor date s-au intocmit histograme și apoi, diagrame in care sunt reprezentate curbele de frecvență ale temperaturilor.

**Tabelul X. III.**  
**Temperaturile de omogenizare ale incluziunilor fluide din unele cristale de cuarț hidrotermal, de pe aliniamentul Călimani-Gurghiu.**

Localizare <sup>*)</sup>		N	Asociația	Nr.	Temperatura <sup>0C</sup>	
					maxim.	frecv.
I	A	V. Neagră	1	Q+H	73	195-215
		Negoiul	2	Q+Py+C+L	41	200-205
		Românesc	3	Q+L+C+D	31	225-230
	B	Gal. IX	4	Q+Py+M+Cp+T	54	290-295
			5	Q+Py+Cp+R	37	280-285
			6	Q+Py+Cp+C	9	290-300
	Put	318	7	Q+Py	29	220-225
		350	8	Q+I	18	280-285
		345	9	Q+I+m	28	305-310
II	Fâncel-Lăpușna	10	Q+Py	56	235-240	225-286

<sup>\*)</sup> I - Munții Călimani; II - Munții Gurghiu; A - caldera Călimani; B - Zebrac Mermezeu; N - numărul probei; Nr. - numărul determinărilor. Q - cuarț, H - hematit, Py - pirită, Cp - calcopirită, M - mispichel, T - tetraedrit, C - calcit, D - dolomit, I - illit, m - montmorillonit, R - rodocrozit, L - laumontit.

La incluziunile primare din cuarțul de la galeria XI Zebrac (probele 4 și 5, Tab. X. III), limitele de temperatură sunt apropiate iar maximele de frecvență ușor decalate spre temperaturi mai ridicate: de la cuarțul asociat cu pirită+calcopirită+rodocrozit, la cuarțul in asociere cu pirită+mispichel+calcopirită+tetraedrit (Fig. X. 5.).



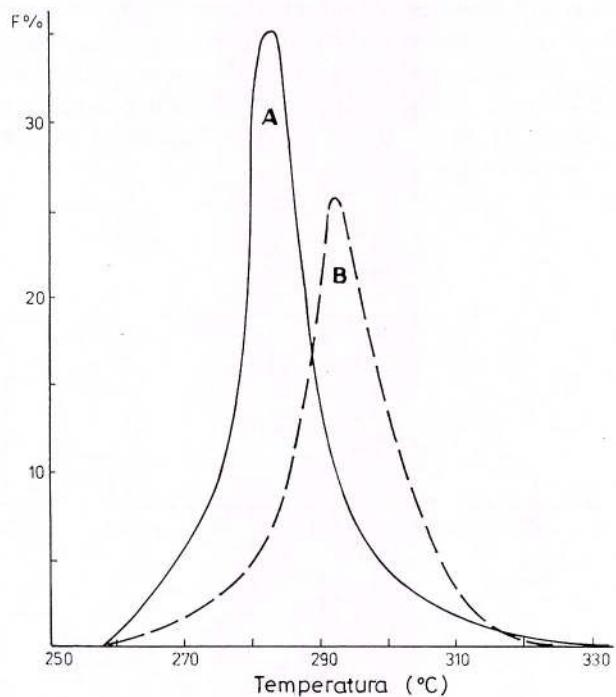


Fig. X. 5. Curbele de frecvență ale temperaturilor de omogenizare a incluziunilor fluide primare din cuartul în asociatie cu pirită+mispichel+calcopirită+tetraerudit (A) și în asociatie cu pirită+calcopirită+rodocrodit (B) de la Zebrac (Pomărleanu et al., 1981).

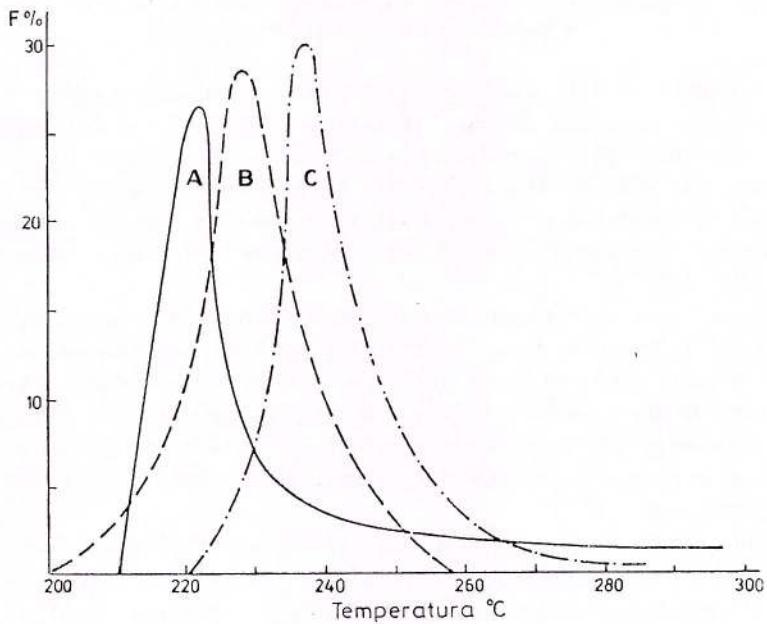


Fig. X. 6. Curbele de frecvență ale temperaturilor de omogenizare a incluziunilor fluide din cuartul geodic: în asociatie cu pirită, de la Zebrac (A, proba 7); în asociatie cu laumontit+calcit+dolomit, din caldera Călimani (curba B, proba 3); în asociatie cu pirită, de la Fâncel-Lăpușna, Munții Gurghiu (curba C, proba 10), (Pomărleanu et al., 1981).

Temperaturi mai joase s-au remarcat pentru cuarțul geodic în asociatie cu hematit sau în asociatie cu zeoliți (Tab. X. III, caldera Călimani). Sugestiv, acest fapt se constată prin compararea curbelor de frecvență ale temperaturilor de omogenizare din cristalele de cuarț în diferite parageneze de pe aliniamentul Călimani-Gurghiu (Tab. X. III, Fig. X. 6). De asemenea, o ușoară decalare spre temperaturi mai ridicate, a limitelor și maximelor de frecvență se observă de la Zebrac (curba A), Negoiul Romanesc (calderă, curba B) și până la Fâncel-Lăpușna, curba C (Fig. X. 6). În aceste trei locuri, maximum de frecvență variază de la  $220^{\circ}\text{C}$  (curba A) și până la  $235\text{--}240^{\circ}\text{C}$  (curba C).

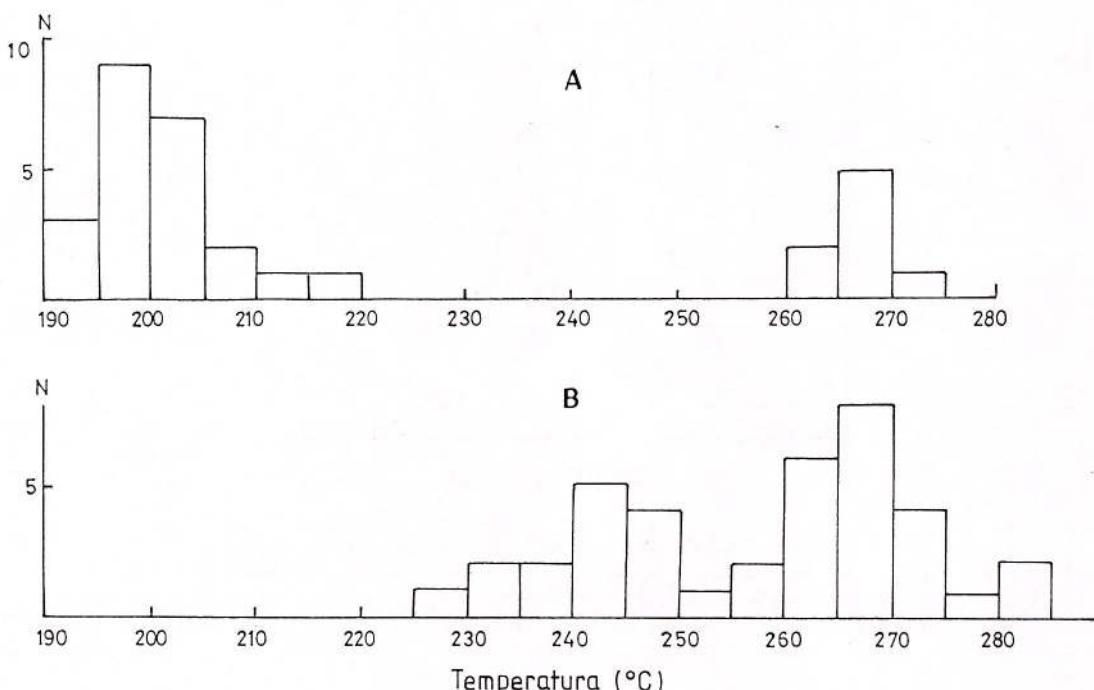


Fig. X. 7. Histogramme des températures d'homogénéisation des inclusions fluides dans les paragenèses fluorine+calcite (A) et fluorine+calcite (B) à Zebrac (Pomărleanu, 1986).

Pentru paragenza fluorină+calcit de la Zebrac s-au obținut determinări pe ambele minerale și care date au servit la întocmirea histogramelor din Fig. X. 7 (Pomărleanu, 1986). La ambele minerale s-au remarcat două maxime ale temperaturilor. Primul maxim, pentru fluorină, se află între  $195$  și  $200^{\circ}\text{C}$  (histograma A), iar pentru calcit între  $240$  și  $245^{\circ}\text{C}$  (histograma B). Ultimul maxim este identic pentru ambele minerale. Aceste constatări argumentează că inițial fluorina octaedrică a cristalizat concomitant cu calcitul între  $260\text{--}275^{\circ}\text{C}$ , iar ulterior, către sfârșitul cristalizării, habitusul octaedric s-a transformat în unul cubic la temperaturi mai joase ( $190\text{--}220^{\circ}\text{C}$ ).

Paragenezelor cuarț+zeoliți și cuarț+hematit din caldera Călimani le sunt caracteristice temperaturi cuprinse între  $180^{\circ}\text{C}$  și  $260^{\circ}\text{C}$  (Seghedi, Pomărleanu, 1985), iar baritine hidrotermale, asociată cu hidrohematit și limonit din versantul nord-vestic al Varfului Iancu, temperaturi de  $205\text{--}285^{\circ}\text{C}$ . Limitile largi de variație ale temperaturilor, la unele zăcăminte, cum ar fi cele din regiunea Baia Mare (Herja, Baia Sprie, Șuior, Cavnic, Târleș) se datorează determinărilor efectuate la diferite orizonturi, până la o diferență de nivel de cca 700 m (Baia Sprie) și pe mai multe minerale (cuarț, sfalerit, scheelite, fluorină, calcit, barită) din mai multe asociații și paragenize.

De asemenea, gradientul termic al soluțiilor mineralizante variază de la Herja ( $6,5\text{--}6,9^{\circ}\text{C}/100$  m) la Băiuț ( $25^{\circ}\text{C}/100$  m), în funcție de inclinarea filoanelor și caracteristicile zonelor de alterare din jurul filoanelor.

Conținutul de  $\text{CO}_2$  al soluțiilor mineralizante, exprimate prin raport molar  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ , arată variații mari la Baia Sprie, de la 0,337 pentru orizonturile superioare bogate în aur, la 0,112 la orizonturile inferioare, preponderent cuprifere.

De asemenea, se remarcă limite destul de ridicate ale concentrațiilor soluțiilor, în funcție de prezența fazelor din inclusiuni unde mineralele hidrotermale se întrepătrund cu cele de skarn. Exemplu, în mineralizațiile de la Târleș, salinitatea a variat între limitele de 3 și până la 33 wt %  $\text{NaCl}$ .

Pe langă incluziunile fluide primare, în atenția noastră au fost și incluziunile secundare din mineralele rocilor hidrotermalizate din vecinătatea mineralizației de la Zebrac. Aceste incluziuni, după gradul de umplere și starea de agregare ale fazelor (lichid+gaz), sunt identice cu cele primare din mineralele filoniene.

Prezența incluziunilor fluide în mineralele vulcanitelor de la Zebrac-Mermezeu și în caldera Călimani, arată că soluțiile hidrotermale, circulând pe crăpături, au depus minerale filoniene. Epuizate de mineralizație, au pătruns pe microfisuri și în porii rocilor cicatrizându-le cu incluziuni secundare.

Aureola conturată cu incluziuni secundare din roci care depășește ca volum cu mult aureola transformărilor vizibile și cea geochemicală, poate servi în prospecțiunea unor eventuale mineralizații ce nu apar la zi.

**Tabelul X.IV. \*)**  
**Date microtermometrice de ansamblu asupra a 22 de zăcăminte**  
**și mineralizații hidrotermale din România.**

Localizare		Asociația	Mineralul studiat	T <sub>h</sub> °C	Gt °C	wt % NaCl	Raport molar CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O
I	A	Tarana	Q+B	Q, B	120-270		
		Ilba	Q+Sp+B	Q, B	190-383	15-18	
		Nistru	Q+Sp+C	Q	154-293	6-6,5	
		Săsar	Q+Cp+Au	Q	167-269	10-19	
		Valea Roșie	Q+Gp	Q, Gp	75-347		
		Herja	Q+Sp	Q, C, Gp	194-285	6,5-6,9	4,9-19,5
		Baia Sprie	Q+Sp+Sch	Q, Sch, Wf	184-360	9-36	0,10-0,28
		Șuior	Q+Sp	Q	194-316	7-34	0,11-0,32
	C	Cavnic	Q+Sp+C	Sf	110-310	5-12	4,7-13,7
	D	Băiuț	Q+Sp+B	Q, B	117-330	25	0,08-0,09
II	B	Tibleș	Q+Sp+Z	Q, C	160-390		3-33
	E	Calderă	Q+B+Z	Q, B	177-336		
	III	Zebrac	Q+C+F <sub>1</sub> +SP	Q+C, F <sub>1</sub>	190-375		
		Lăpușna	Q+Sp	Q	235-290		
		Niculițel	Q+Cp	Q	110-280		2,72
IV	E	Bogza	Q+B+Sp	Q, B	140-2		
		Marca	Q+B	Q, B	1,39-167		2,2-2,7
		Dervent	Q	Q	124-156		
		Cartal	Q	Q	208-270		
	F	Luna de Sus	Q	Q	115-220		
G	Ruda Mică	B+Sp	B	298-330			
	H	Slătinic	Q+Au	Q	350-400		

\* I - vulcanite neogene, II - diabaze, III - sedimentare, IV - metamorfogene; A - Oaș - Gutai, B - Tibleș, C - Călimani, D - Gurghiu, E - Dobrogea de Nord, F - Cluj, G - Făgăraș, H - Banat; Q - cuarț, Sp - sulfuri polimetalice, Au - aur, Cp - calcopirită, Sf - sfalerit, Sch - scheelit, C - calcit, F<sub>1</sub> - fluorină, B - barită, Gp - gips, Wf - wolframit, L - limonit, Z - zeoliți; Gt - gradient termic. Nivelul de eroziune: 250 m la Herja, 300 m la Baia Sprie, 500 m la Șuior și 400 m la Cavnic.

##### 5. Filoane hidrotermale de la Luna de sus (Cluj-Napoca)

In cuprinsul argilelor eocene, pe versantul drept al văii Sărata de la Luna de Sus au fost menționate filoane de cuarț hidrotermal, însoțite de o prezentare sumară a incluziunilor fluide și a unui studiu geotermometric (Marza et al., 1986).

Incluziunile fluide primare și secundare din cristalele de cuarț sunt bifazice (lichid+gaz). Cele primare prezintă forme de cristal negativ cu diferite grade de umplere (Pl. VIII, Fig. 5, 6).

Cercetările asupra aspectelor morfologice ale cristalelor de cuarț, ale incluziunilor fluide precum și rezultatele geotermometrice au dus la concluzia prezenței a două generații de cuarț cu maxime de frecvență distincte: 210-220°C și 185-190°C (Marza et al., 1986).

Filoanele de cuarț din acest perimetru sunt asociate unui magmatism laramic care atestă continuitatea spre nord a mineralizației de pe aliniamentul Băisoara-Valea Lita.



Alte ocurențe hidrotermale cercetate sunt cele din Dobrogea de Nord și se referă la filoanele de cuarț cu epidot, malachit azurit din diabazele de la Niciulitel (Savul, Pomarleanu, 1957), cele cu cuarț, calcit și baritină de la Bogza (Pomarleanu et al., 1988), cuarț, calcit și baritină de pe aliniamentul Marca-Malcoci (Pomarleanu, Gatter, 1992), și de la dealul Cartal (Pomarleanu, Grădinaru, 1988).

In cadrul ocurențelor hidrotermale studiate aparțin și filoanele de baritină din Făgăraș (Pomarleanu, Nedelcu et al., 1985), etc.

O imagine de ansamblu asupra rezultatelor a peste 4000 de determinări referitoare la incluziunile fluide de pe diferite minerale din ocurențe hidrotermale atribuite formațiunilor eruptive, sedimentare și metamorfice, se poate observa în Tabelul X. IV.

In acest tabel sunt reprezentate intervalele temperaturilor de omogenizare ale incluziunilor fluide pe minerale și asociații de minerale, unele date ale valorilor gradientilor termici, ai concentrației soluțiilor exprimate în salinitate de NaCl, ai compoziției soluțiilor în CO<sub>2</sub>, exprimată în raport molar CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O și nivelul de eroziune al corpurilor filoniene de la Herja, Baia Sprie, Șuior și Cavnic.

## CAPITOLUL XI. ZĂCĂMINTE DE SKARN

Pe teritoriul României se află numeroase ocurențe cu mineralizații de skarn, asociate magmatitelor, ce s-au format în diferite epoci geologice. Pe aceste considerente s-a elaborat o primă clasificare a skarnelor din țara noastră, împărțindu-le în patru grupe: skarne asociate granitoidelor baicaliene, magmatismului kimeric, magmatismului laramic (banatitic) și magmatismului neogen (Cioflica și Vlad, 1977).

Recent, Mărza (1992), reînănd această clasificare sub aspect al activității magmatismului, le împarte în șapte asociații, dintre care cele mai frecvent întâlnite sunt skarnele asociate magmatismului laramic (banatitic) și magmatismului neogen.

Din punct de vedere geotectonic, magmatitele laramice au acționat din Cretacicul superior până în Paleogen și sunt reprezentate prin granite, granodiorite, diorite și monzonite. Zăcămintele se caracterizează prin skarne calcice, magneziene și mixte (calcico-magneziene).

Skarnele asociate magmatismului neogen sunt reprezentate prin structuri monzodioritice, diorite și andezite, în contact cu calcarele cristaline.

Primele studii asupra incluziunilor fluide din mineralizațiile de skarn din România (Pomarleanu, 1968, 1971, Kissling, Pomarleanu, 1970) au atrăs atenția și unui cerc larg de specialiști din străinătate (Takenouchi 1971, 1975; Takenouchi, Imai, 1971, Schröcke, 1973 etc). Ulterior, studii similare au fost elaborate asupra granațiilor din skarnele de la Ocna de Fier și Băița Bihorului (Pomarleanu, Murariu, 1975), a fluorflogopitului de la Tibleș (Pomarleanu et al., 1985) și asupra mineralizației de skarn din zona Lita-Băișoara-Cacova Ierii (Pomarleanu et al., 1988).

În mineralizațiile de skarn de Ocna de Fier-Dogenecea, Băița Bihorului, Tincova și din zona Lita-Băișoara-Cacova Ierii, legate de roci banatitice, precum și cele de la Tibleș asociate vulcanismului neogen, s-au studiat incluziunile fluide din calcit, scheelit, cuarț, dolomit, epidot, diopsid și alte minerale.

### A. Skarne asociate magmatismului banatitic

Mineralizațiile din primele patru zone, asociate banatitelor, au un caracter de tranziție (pneumatolitic-hidrotermal) și sunt asociate cu skarne magneziene și calcice. Ele se prezintă sub formă de corpuri metasomatice neregulate de dimensiuni reduse. Rareori apar sub formă de filoane și impregnații.

Paragenezele hidrotermale, formate într-o fază subsecventă în raport cu skarnele, se întâlnesc în corpurile de skarn precum și în exteriorul acestora.

Granații, în toate zonele de skarn menționate, prezintă forme simple de (110), întâlnite de altfel în pegmatite și metamorfite, forme combinate de (110) și (211), precum și de (321) și (110), după cum se poate observa în Figura X. 1. La granații verzi de la Ocna de Fier s-au găsit și forme complexe de tipul (111), (110), (332) și (211).



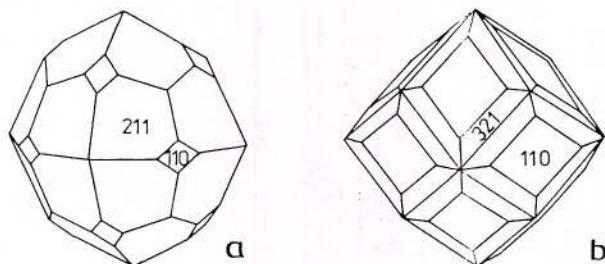


Fig. XI. 1. Cristale de granați în skarne: a - Băița Bihorului și b - Ocna de Fier.

La mineralizațiile de skarn s-au observat mai multe tipuri de incluziuni fluide. În granați s-au identificat incluziuni sub formă de cristal negativ monofazice gazoase, bifazice (lichid+gaz) tri- și polifazice de tipul lichid+gaz+unul sau mai multe microcristale. Cele monofazice lichide, sau bifazice cu lichid+gaz, au un caracter secundar, depuse pe fisuri și sunt omniprezente în majoritatea mineralelor.

Incluziunile reprezentative s-au remarcat în asociația granați+calcit în skarnul calcic de la Dealul Grecului (Băișoara). Aici, granații de tipul celor andraditici, sunt acoperiți de calcit, larg cristalizat, ce pătrunde uneori pe fisurile din granați. După gradul de uniplere, incluziunile fluide din ambele minerale sunt identice, dar după formă, mod de distribuție și sub aspect genetic, sunt deosebite. Incluziunile din granați, dispuse pe fisuri sunt alungite și ovale, au un caracter secundar, în timp ce incluziunile din calcit, sub formă de cristal negativ, sunt primare (Pl. IX. 1., Fig. 4, 5). Incluziunile din ambele minerale s-au format în timpul cristalizării calcitului și ulterior formării granaților, între 260 și 300°C.

Din exemplul dat, la care pot fi citate și altele, se poate constata aportul cercetării incluziunilor fluide la determinarea condițiilor de formare a unei asociații, succesiunile de depunere ale mineralelor, precum și a caracterului soluțiilor din care s-au format aceste minerale. Calcitul ce acoperă granații, după temperatură de omogenizare a incluziunilor fluide, s-a format la temperaturi cuprinse între 260°C și 300°C.

Revenind la incluziunile tri- și polifazice din mineralele de skarn, acestea pot fi împărțite în două grupe: incluziuni tri- și polifazice de tipul: L-soluție apoasă+G-gaz+H-halit+S-silvină (Pl. IX. 1., Fig. 6) și incluziuni de tipul: L-soluție apoasă+L<sub>1</sub>-lichid CO<sub>2</sub> și G-gaz CO<sub>2</sub> de la Tincova (Pl. IX. 1., Fig. 1, 2). Incluziunile din prima grupă s-au remarcat în quartul din granodioritele banatitice de pe Valea Ierii, langă skarnele de la Băișoara, în diopsid și granați etc, iar cele aparținând celui de-al doilea tip în cristalele de scheelit, în skarnul cu magnetit de la Tincova, Banat.

In Planșa IX. 1., Fig. 3 sunt ilustrate, pentru comparație, și cateva incluziuni fluide bifazice (lichid+gaz) din scheelitul aparținând zăcământului Baia Sprie, pentru a evidenția faptul că același mineral, format în medii genetice deosebite, reflectă condiții variate de temperatură și chimism ale soluțiilor mineralizante (Pomarleanu, 1968). Scheelitul din skarne, asociat cu magnetit, s-a format din soluții bogate în CO<sub>2</sub>, la temperaturi de peste 400°C, iar cel hidrotermal, asociat cu wolframit, calcopitită și quart, s-a format din soluții apoase, la temperaturi de 280–310°C.

**Tabelul XI. 1**  
Limitete și maximele de frecvență ale temperaturilor de decrepitare  
ale incluziunilor fluide din quartul de la Ocna de Fier

Tipul de quart	Temperatura°C		
cuarț	inclusiuni	limite	maximum
Asociat cu palygorskít	primare	280–352	330–335
Maclă japoneză	primare	300–370	340–345
	secundare	200–267	230–235
Asociat cu hematit	primare	252–360	305–310
Bipiramidal	primare	280–300	285–290

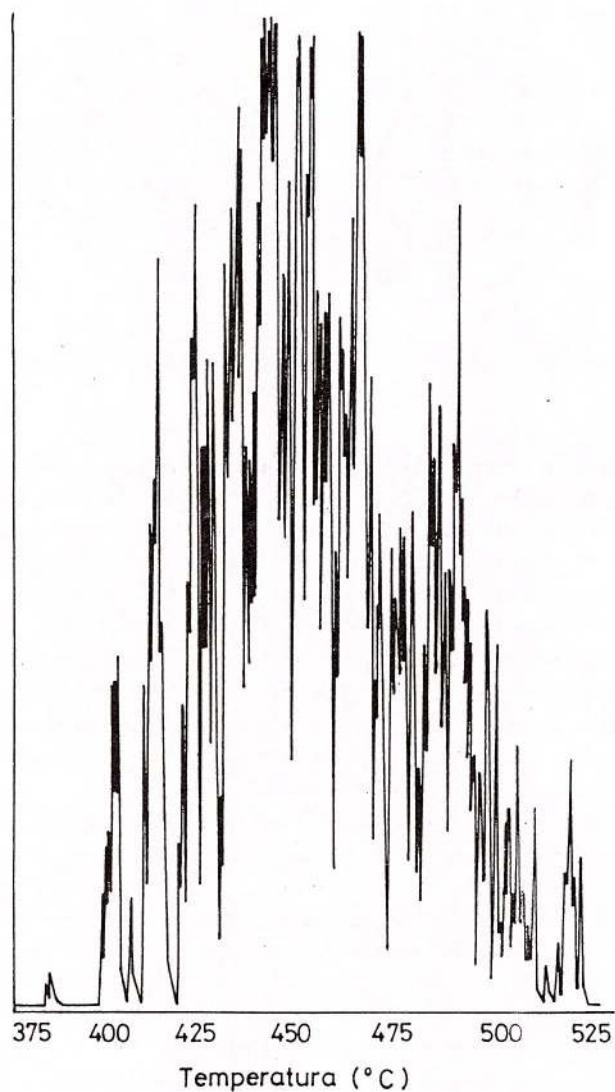


Fig. XI. 2. Decrepitograma inclusiunilor fluide din epidot, aparținând zonei de skarn de la Ocna de Fier (după Filip, 1970 - citat de Pomărleanu, 1975).

Cu ajutorul inclusiunilor fluide s-au apreciat condițiile de depunere ale mineralizațiilor de skarn. Astfel, pentru unele minerale din skarnele de la Ocna de Fier-Dogenecea, s-au determinat următoarele în Cu ajutorul inclusiunilor fluide s-au apreciat condițiile de depunere ale mineralizațiilor de skarn. Astfel, pentru unele minerale din skarnele de la Ocna de Fier-Dogenecea, s-au determinat următoarele intervale de temperatură:  $235\text{--}308^{\circ}\text{C}$ -calcit;  $212\text{--}308^{\circ}\text{C}$ -dolomit;  $252\text{--}375^{\circ}\text{C}$ -hedenbergit;  $384\text{--}450^{\circ}\text{C}$ -diopsid;  $332\text{--}402^{\circ}\text{C}$ -magnetit;  $380\text{--}470^{\circ}\text{C}$ -wolframit și  $403\text{--}520^{\circ}\text{C}$ -ludwigit (Kissling, Pomărleanu, 1971).

Pentru cuarțul de la Ocna de Fier intervalele de temperatură sunt inscrise în Tabelul XI. I. Cuarțul acoperit cu poligorskit îi corespunde un maxim de frecvență de  $330\text{--}335^{\circ}\text{C}$ , celui cu maclă japoneză  $340\text{--}345^{\circ}\text{C}$ , cuarțului în parageneză cu hematit  $305\text{--}310^{\circ}\text{C}$ , iar celui lung prismatic bipiramidal  $285\text{--}290^{\circ}\text{C}$ . Datele prezentate sunt caracteristice inclusiunilor primare. Pentru cele secundare le sunt specifice limite de temperatură mai scăzute ( $200\text{--}267^{\circ}\text{C}$ ).

Mineralizațiilor din skarnele de pe aliniamentul Băișoara-Cacova Ierii le corespunde un interval de temperatură de peste  $680^{\circ}\text{C}$  (pentru spineli și forsterit) și până la  $200^{\circ}\text{C}$  (pentru marcasită și zeoliți).

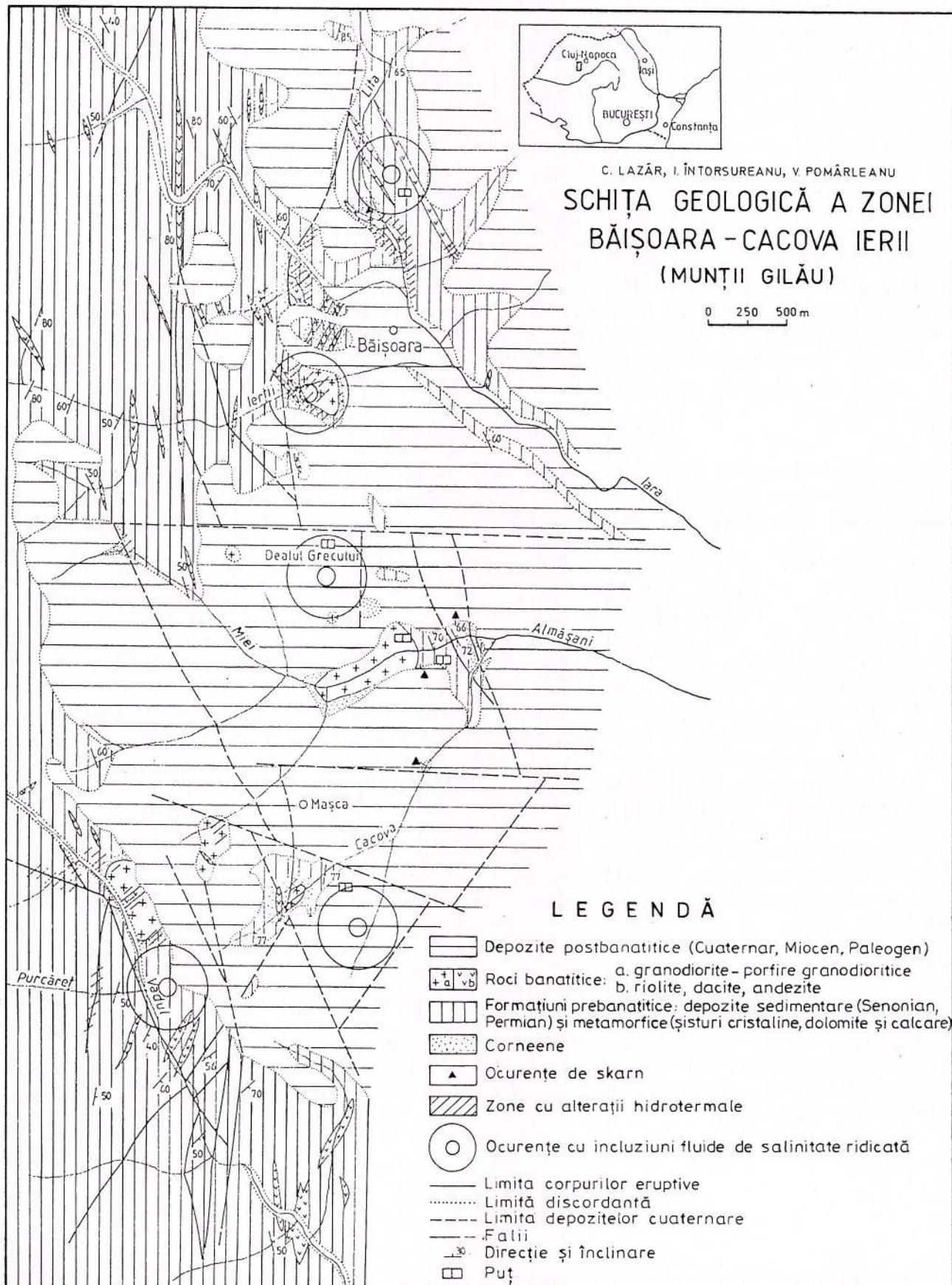


Fig. XI. 3.

In cazul epidotului de la Ocna de Fier s-a determinat un interval de temperatură cuprins între 400 și 525°C, cu un maximum de cca 430–470°C (Fig. XI. 2),<sup>1</sup> iar pentru epidotul de la Băișoara-Cacova Ierii, un interval de cca 340–350°C. Maximum temperaturii de formare a epidotului din skarnul de la Ocna de Fier se mădărează în limitele determinate de Winkler, Nitsch (1963) pe cale experimentală.

Datorită prezenței incluziunilor tri- și polifazice (soluție apoașă+gaz+halit+silvină, etc.), skarnele de pe aliniamentul Lita - Băișoara-Cacova Ierii, s-au localizat pe schița geologică a zonei respective, ocurențele cu salinitate cele mai ridicate (30–50 % NaCl) ce se dispun pe o direcție aproximativ N-S (Fig. XI. 3). De asemenea, în această zonă, prin corelarea datelor mineralogice, asupra asociațiilor de minerale și a mineralizațiilor pirometasomatische-hidrotermale, cu cercetările și datele ce decurg din studiul incluziunilor fluide, s-a elaborat un model al evoluției proceselor mineralogice.

Pentru zonele cercetate, succesiunea mineralelor din skarn și a mineralizațiilor însoțitoare, precum și zonalitatea constantă pe teren, corespund unei corelații dintre energia de rețea volumetrică și temperatura de formare a mineralelor (Kissling, Pomărleanu, 1971).

Pe baza studiului incluziunilor fluide din minerale și al rezultatelor geotermometrice obținute, se constată că procesele de skarnizare magneziene și cele calcice au avut loc pe un interval larg de temperatură ce acoperă în întregime domeniul pneumatolitic și hidrotermal.

## B. Skarne asociate vulcanismului neogen

In masivul subvulcanic Tibleș au fost descrise skarne magneziene cu spinel, forsterit și flogopit formate la contactul rocilor monzodioritice cu depozitele sedimentare carbonatice de varstă paleogenă. In corpul de skarne au fost identificate peste 40 de minerale, care au fost grupate în mai multe asociații (Udubașa et al., 1982).

In skarnele magneziene postmagmatice a fost descris și flogopitul care, ulterior, printr-un studiu special al fericității, aluminozității, coeficientului  $X_F$ , raporturilor  $Si/Al$ ,  $Mg+Fe/Al$ , precum și al valorilor  $(Fe^{2+}+Mn)/(Fe^{2+}+Mn)+(Mg-Li)$ , s-a dovedit a fi fluorflogopit (Pomărleanu et al., 1985).

Complexul eruptiv calco-alcalin de la Tibleș, intrus în depozite sedimentare ale flișului transcarpatice, este alcătuit din două formațiuni bine distințe: cea acidă având un caracter dacitic - granodioritic și alta intermedie, predominant monzodioritică.

In cuprinsul aureolei de contact termic și metasomatic a monzodioritelor de la Tibleș, s-au identificat trei ocurențe de flogopit, dintre care cea mai importantă, asociată skarnelor magneziene, este cea din transversala Saci. Fluorflogopit este asociat cu calcit, diopsid, fluorină și zeoliți.

Observațiile asupra incluziunilor fluide din mai multe generații de calcit, depuse pe fisuri în mineralele de skarn, în golarile și crăpăturile rocilor monzodioritice, sau ale corneenelor, arată un interval de temperatură cuprins între 100°C și 340°C. Incluziunile trifazice de tipul lichid+gaz+halit (Cap. V. Pl. III. 3., Fig. 1) din calcitul depus în mineralele de skarn (diopsid, fluorflogopit), la omogenizare au indicat un interval de temperatură cuprins între 290°C și 340°C, în timp ce incluziunile primare bifazice de tipul lichid+gaz, din calcitul în asociație cu clorit, quart, laumontit și stilbit, se caracterizează prin temperatură cuprinsă între 100–260°C.

Luându-se în considerare chimismul fluorflogopitului s-a constatat că alcalinitatea soluțiilor, din care s-au format mineralele de skarn, a avut inițial caracter potasic (sugerat de formarea abundantă a acestui mineral), apoi un caracter sodic, indicat de prezența microcristalelor de halit în incluziunile fluide din calcit (Pomărleanu et al., 1985).

Regimul termic al soluțiilor din care s-au format asociațiile de minerale din skarnele magneziene de la Tibleș, a variat de la 680–700°C (temperatura de formare a flogopitului, dedusă după conținutul de litiu) și până la 100–220°C, temperatura de formare a zeoliților, care încheie procesul mineralogenetic în regiune (Pomărleanu, Neagu, 1983).

<sup>1</sup>D. Filip (1970). Perfectionarea aparaturii decrepitometrice. Contract nr. 04001/6. V. 1970. Centrul de Cercetări Fizice și Tehnice, Iași.



## CAPITOLUL XII. MINERALIZAȚII PORPHYRY COPPER±Mo,±Au

Mineralizațiile porphyry copper cu molibden asociate magmatismului banatitic, sub raport genetic, se încadrează modelului Lowel și Guilbert (1970), iar cele cu aur, asociate vulcanismului neogen, prezintă trăsăturile modelului dioritic (Iancovici et al., 1977, Vlad, 1983). Principalele lor caracteristici genetice sunt expuse în Tabelul XII. I.

Paralel cu studiile geologice, mineralogice și geoșimice asupra mineralizațiilor porphyry copper, în ultimul timp, s-au elaborat și cercetări referitoare la tipurile de incluziuni fluide, cu unele semnificații de natură genetică, de prospectare (Intorsureanu et al., 1979<sup>2</sup> 1984, Pomarleanu, Intorsureanu, 1982, 1985, Pomarleanu, 2003) și a imiscibilității fazelor fluide din incluziuni (Pintea, 1999) etc.

Din subprovincia magmatismului banatitic se ia cazul mineralizației de la Lăpușnicu Mare (Bozovici), situată în partea de sud a Munților Semenic, iar din subprovincia vulcanismului neogen se prezintă mineralizațiile de la Roșia Poieni și cîteva aspecte informative asupra mineralizațiilor de la Bolcana și Voia.

**Tabelul XII. I.**  
**Ocurențe porphyry copper în România**  
**(după Vlad, 1983, cu unele completări).**

Subprovincie	Localizare	Magmatite asociate	Vârstă	Modelul				
				Lowel și Guilbert	dioritic			
				tip	zonalitate	zonalitate		
Banatul de Sud	Moldova Nouă	porfir cuarț dioritic	Cretacic superior volbură	PFAPr *	PFPrAz			
	Ciclova	la porfir granodioritic						
	Sopot	porfir cuarț dioritic		PFAPr				
	Bozovici	porfir monzodioritic						
	Teregova-Lăpușnicel	cuarțifer						
		porfir dioritic						
Munții Apuseni de Sud	Roșia-Poieni	cuarțifer	Sarmațian	PAPr	PPr PA			
	Tarnița							
	Rovina							
	Valea Morii	andezit cuarțifer		PFAPr				
	Musariu							
	Bolcana							
Voia	andezit cuarțifer	Sarmațian						
	la porfir microdioritic							
Deva	cuarțifer	Sarmațian						
	andezit cuarțifer							

\*) Zonele: P - potasică, F - filică, Pr - propilitică, A - argilică, Z - zeolitică.

### A. Subprovincia magmatismului banatitic

#### 1. Mineralizațiile de la Lăpușnicu Mare (Banatul de Sud)

Cadrul geologic în care sunt localizate ocurențele porphyry copper laramice de la Lăpușnicu Mare - punctul denumit Gura Săliștei - este constituit din roci metamorfice și roci eruptive.

In evoluția corpului banatitic de la Gura Săliștei, de care este legată mineralizația porphyry copper, s-au distins patru stadii succesive, reprezentate grafic în Figura XII. 1. (Intorsureanu et al., 1984).

Studiul magmatic (A) este caracterizat prin punerea la loc, în condiții subvulcanice pe o fractură profundă, a magmei calco-alcaline de compoziție monzodioritică, bogată în fluide concentrate în cupola magmatică, lipsite de cationi metalici.

Studiul tarziu magmatic (B) de cristalizare înlesnește în mai multe procese, dintre care cele mai importante se referă la consolidarea magmei, pierderea fluidelor, biotitizarea și depunerea unei mineralizații fin disperse.

<sup>2</sup>Intorsureanu, I., Pomărleanu, V., Dumitrescu, M. (1979). Raport, arhiva I. G. G., București.



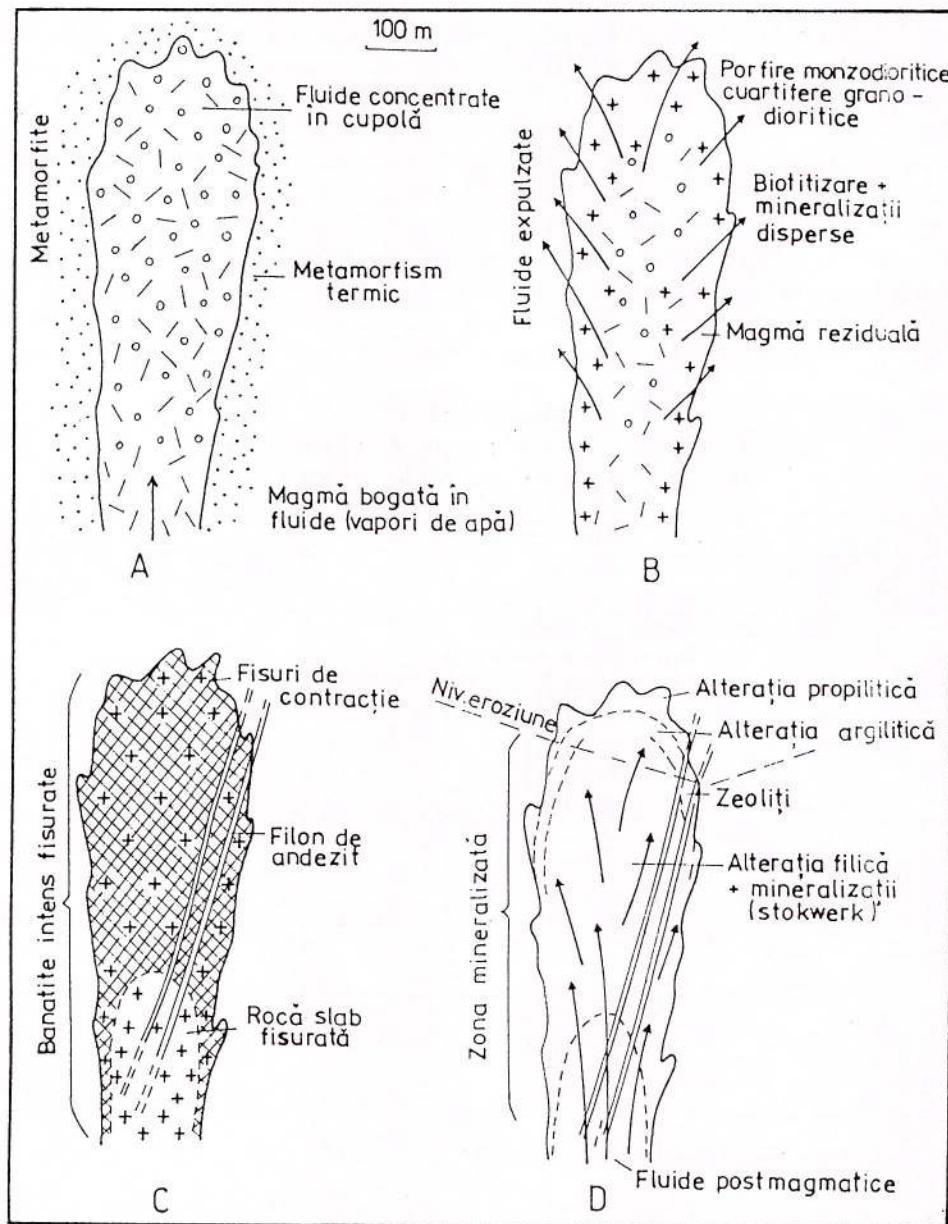


Fig. XII. 1. Stadiile evolutive ale corpului banatitic de la Lăpusnicu Mare (Bozovici): A - magmatic; B - târziu magmatic (de cristalizare); C - de fisurare; D - pneumatolitic - hidrotermal (Întorsureanu et al., 1984).

Stadiul de fisurare (C), care se suprapune parțial cu cel de cristalizare, este o consecință a proceselor de contracție favorizate de scăderea temperaturii, precum și de pierderea fluidelor, care inițial erau concentrate în cupola intruziunii.

Stadiul pneumatolitic-hidrotermal (D), care încheie evoluția corpului banatitic, include procesele de alterare și de mineralizare cauzate de fluidele postmagmatice, emanate din rezervorul magmatic situat în profunzime și pe cale de consolidare. În acest stadiu s-au delimitat următoarele zone de alterare: potasică, filică, argilitică-zeolitică și propilitică.

Mineralizația cupriferă situată în porfire monzodioritice cuartifere, se prezintă sub formă de volbură. Este alcătuită din pirită, calcopirită  $\pm$  molibdenit  $\pm$  sfalerit, în asociație cu cuarț, sericit  $\pm$  carbonați și depusă pe vinișoare anastomozate.

Relictele soluțiilor postmagmatice, care au generat alterații pneumatolitice-hidrotermale, precum și

concentrațiile de  $\text{Cu} \pm \text{Mo}$ , se conservă și în mineralele rocilor banatitice (în special în cuarț și feldspați) sub formă de incluziuni fluide secundare și care pot servi ca indici de prospectare ai mineralizațiilor porphyry copper (Pomarleanu, Intorsureanu, 1982).

### 1.1. Incluziuni fluide

Pentru studiul incluziunilor fluide s-au colectat peste 100 probe din aflorimente și lucrări de explorare (foraje și galerii). Probele provin din filonașe tip volbură din cuprinsul rocilor banatitice, al corneenelor precum și din porfirile monzodioritice cuarțifere.

Incluziuni fluide s-au semnalat în cuarțul primar granular și cel sub formă de cristale transparente asociat cu calcopirită, pirită, sfalerit și în mineralele de neoformăție, precum și în feldspații porfirelor monzodioritelor cuarțifere. De asemenea, s-au remarcat și în cristalele de calcit larg cristalizat, asociat cu pirită și sfalerit.

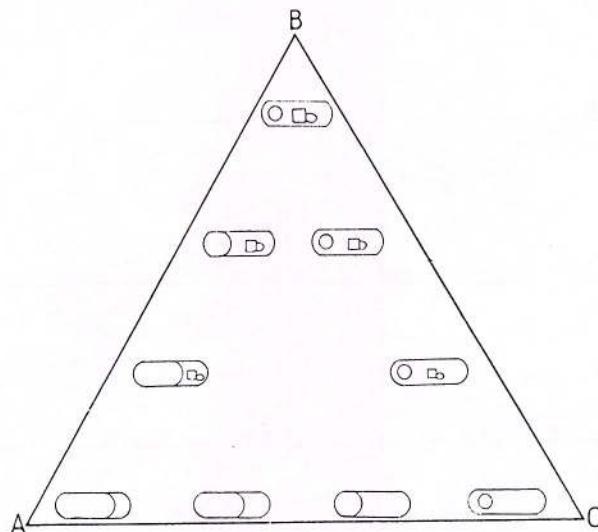


Fig. XII. 2. Graficul intervalului de variație continuă între cele trei tipuri principale de incluziuni din cristalele de cuarț din mineralizația porphyry copper de la Lăpușnicu Mare: A - preponderent gazoase; B - polifazice de salinitate ridicată ( $\text{L}+\text{G}+\text{H}+\text{S}$ ) și C - incluziuni bifazice lichid-apoase de salinitate moderată.

Sub aspect genetic s-au remarcat incluziuni primare în cuarț (Pl. X. 1., Fig. 1, 2; Pl. X. 2., Fig. 2, 3) și calcit depus pe cuarț (Pl. X. 1., Fig. 4), și incluziuni secundare. Incluziunile secundare sunt cele depuse pe fisuri în cristale de plagioclazi și cuarț din banatite (Pl. XII. 1, Fig. 3; Pl. XII. 2, Fig. 1). Acestea din urmă sunt contemporane cu procesele de alterare potasică și silică din corpul banatitic de la Gura Săliște. De asemenea din punct de vedere genetic, incluziunile fluide pot fi atribuite la trei tipuri principale (Fig. XII. 2): A - preponderent gazoase; C - preponderent lichide, de salinitate moderată și B - polifazice, de salinitate ridicată. Între acești termeni finali - după Chivas și Wilkins (1977) - caracteristici sistemelor porphyry copper, există o gradăție continuă, exprimată prin intervalul mare de temperatură ( $180^{\circ}\text{C}-500^{\circ}\text{C}$ ) și al gradului de salinitate (de la 2 și până la 52 wt % NaCl).

Cu ajutorul incluziunilor fluide s-a determinat regimul termic al soluțiilor din timpul depunerii mineralizațiilor porphyry copper și unele caracteristici ale proceselor de alterare specifice rocilor banatitice. De asemenea, s-a constatat prezența fenomenului de fierbere al soluțiilor, care este mult mai caracteristic acestui tip de mineralizații, față de cele hidrotermale. Determinările asupra concentrației în săruri a soluțiilor din incluziuni și asupra conținuturilor de cupru din zona de mineralizație și cea sterilă, au înlesnit evidențierea unor corelații cu implicații în prospecție (Pomarleanu, Intorsureanu, 1982, 1985).

#### 1.1.1. Regimul termic

Pentru determinarea regimului termic al soluțiilor din timpul depunerii mineralizației și ale proceselor de alterare, care au acționat asupra rocilor, s-au luat în studiu incluziunile fluide primare și secundare de tipul celor bi-, tri- și polifazice, prezentate mai sus.

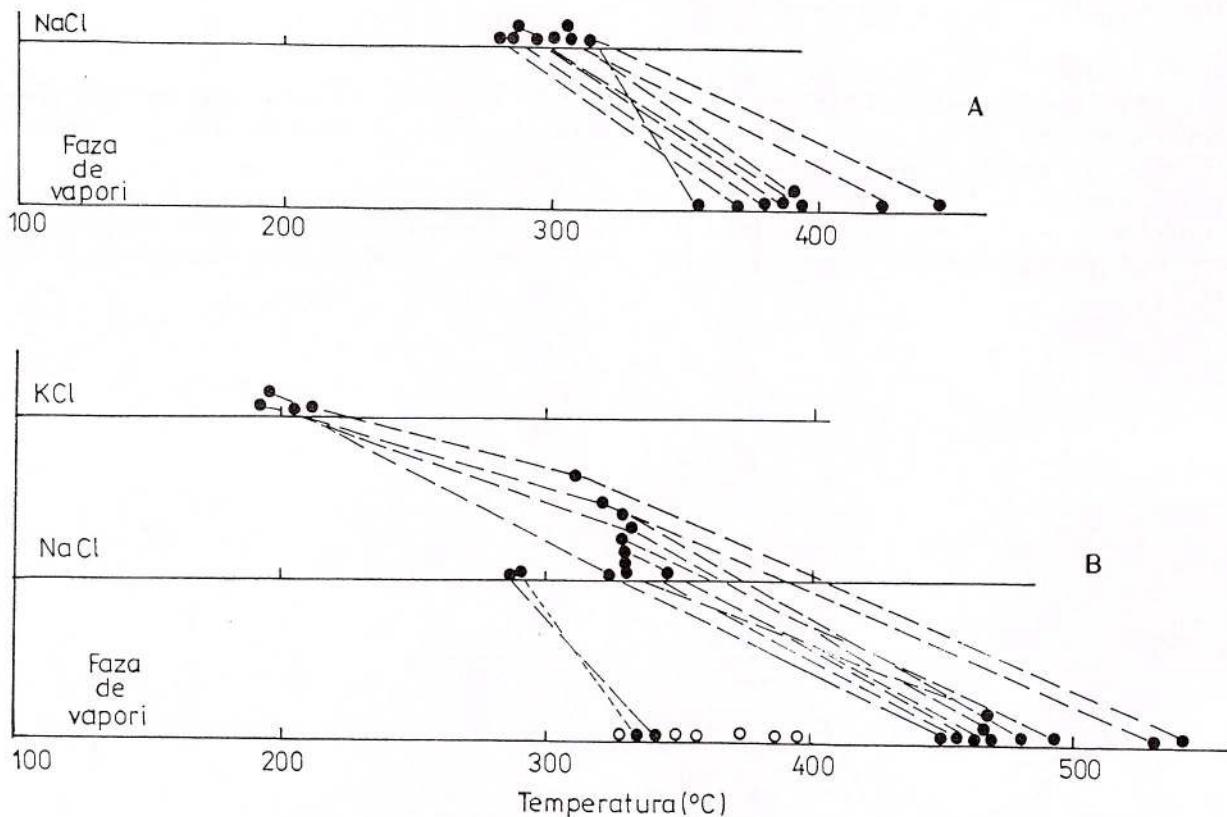


Fig. XII. 3. Temperaturile de dizolvare, prin încălzire, ale cristalelor de halit și silvină și cele de omogenizare a fazelor de gaz în inclusiunile trifazice din cuarțul geodic (A) și din cel granular (B) de la Lăpușnicu Mare. Cerculetele pline, unite cu o linie interrupță, reprezintă temperaturile obținute la aceeași inclusiune. Intervalul de temperatură delimitat de cerculetele goale ( $320^{\circ}\text{C}$ - $400^{\circ}\text{C}$ ) reprezintă temperaturile de omogenizare ale inclusiunilor fluide secundare din plagioclazii banatitelor (Pomărleanu, Întorsureanu, 1982).

In Figura XII. 3. sunt reprezentate valorile temperaturilor de dizolvare ale halitului și silvinei, precum și temperaturile de omogenizare prin dispariția fazelor de gaz. Astfel, în cazul inclusiunilor trifazice de tipul: soluție apoasă (L)+gaz (G)+halit (H), din cuarț, prin încălzire, dizolvarea halitului s-a produs între  $281^{\circ}\text{C}$  și  $320^{\circ}\text{C}$ , iar dispariția fazelor de gaz între  $355^{\circ}\text{C}$  și  $450^{\circ}\text{C}$  (A). În inclusiunile fluide polifazice, care pe lângă halit conțin și silvină, dizolvarea ultimului mineral a avut loc între  $190^{\circ}\text{C}$  și  $210^{\circ}\text{C}$ . În acest caz, halitul s-a dizolvat între  $310^{\circ}\text{C}$  și  $320^{\circ}\text{C}$ , iar dispariția fazelor de gaz, între  $450^{\circ}\text{C}$  și  $520^{\circ}\text{C}$  (B).

În unele cazuri, inclusiunile lichid-gazoase care coexistă cu inclusiuni esențial gazoase, s-au omogenizat în același interval de temperatură ( $360^{\circ}\text{C}$ - $420^{\circ}\text{C}$ ). Deosebirea constă în faptul că primele s-au omogenizat în fază lichidă, iar ultimele în fază gazoasă. Temperaturi similare pentru ambele tipuri de inclusiuni arată prezența fenomenului de fierbere al soluțiilor mineralizante (Cap. V).

Observațiile macro- și microscopice asupra mineralelor din filoanele de tip volbură arată următoarea succesiune de depunere a acestora: cuarț I (microgranular), pirită, cuarț II geodic (monocristal), calcit I, calcopirittă, sfalerit și calcit II, care umbracă monocristalele de cuarț. Întreaga succesiune se caracterizează printr-un interval de temperatură cuprins între  $180^{\circ}\text{C}$  și  $520^{\circ}\text{C}$ .

Prezența inclusiunilor fluide primare în cuarțul de neoformație din monzdioritele cuarțifere, precum și ale inclusiunilor secundare în cuarțul și plagioclazii acestor roci, sugerează valorile termice ale soluțiilor postmagmatice, care au înlesnit procesele de alterare ale banatitelor. Dacă se iau în considerație frecvența, gradul de umplere și temperatura de omogenizare a inclusiunilor bifazice (lichid+gaz) și a inclusiunilor esențial gazoase secundare din fenocristalele de plagioclazi, se presupune că saussuritizarea acestora și alterarea potasică a hornblendei cu formarea biotitului, au avut loc între  $325^{\circ}\text{C}$  și  $400^{\circ}\text{C}$ . Inclusiunile fluide

bifazice (lichid+gaz) din cuarț se caracterizează printr-un interval de temperatură între 268–322°C, iar pentru calcit între 240–300°C.

### 1.1.2. Concentrația în săruri a incluziunilor

Pentru determinarea gradului de salinitate al soluțiilor din incluziuni s-au aplicat diferite metode în funcție de tipul și frecvența incluziunilor. În cazul incluziunilor fluide bifazice (lichid+gaz) s-a recurs la metoda criometrică, descrisă de Roedder (1962). La incluziunile tri- și polifazice cu cristale de halit, silvină și alte minerale, s-a apelat la reprezentarea datelor pe curba solubilității NaCl (Keevil, 1942) și la diagramele sistemelor de tipul H<sub>2</sub>O-NaCl și H<sub>2</sub>O-NaCl-KCl.

Primul tip de incluziuni indică un grad de salinitate cuprins între 6 și 17 wt % NaCl, iar cel de-al doilea, între 30 și 55 wt % NaCl (Pomarleanu, Intorsureanu, 1982). Valorile gradului de salinitate, în cazul incluziunilor fluide aparținând sistemului H<sub>2</sub>O-NaCl, sunt cele reale. La incluziunile polifazice, în care alături de halit se află și silvină, pentru determinarea salinității exprimată în procente de NaCl și KCl, s-a recurs la diagramele din sistemul H<sub>2</sub>O-NaCl-KCl (Cap. V).

Sunt cazuri cand conținutul în KCl depășește pe cel al NaCl, fapt care este în deplină concordanță cu prezența în incluziuni a cristalelor de silvină, mai mari decât ale NaCl (Pl. X. 2., Fig. 3).

### 1.1.3. Corelații între conținutul de cupru și concentrația soluțiilor

Pentru evidențierea unor corelații între conținutul de cupru din porfirile monzodioritice cuarțifere și concentrația soluțiilor mineralizante, s-au luat în considerare concluziile lui Imai (1978), potrivit căroră în zăcăminte porphyry copper ar exista o relație între proporția volumetrică de calcopirită și raportul numeric al incluziunilor polifazice. Cercetările ulterioare întreprinse de noi asupra mineralizației cuprifere de la Lăpușnic Mare au confirmat această relație și au dus totodată la evidențierea unor corelații între conținutul de cupru și gradul de salinitate al soluțiilor (Pomarleanu, Intorsureanu 1982, 1985).

In acest scop s-a efectuat o probare sistematică din mineralizație și din banatite la galeria 2 din versantul drept al Văii Lăpușnic, recoltând 38 probe la o distanță din 10 m în 10 metri din direcționala galeriei și pe cele două laterale (situate la o distanță de 50 metri una de alta), acoperind întreaga suprafață deschisă prin lucrări miniere.

Pe laterală 100 m dreapta s-au observat, atât în cuarțul filonian precum și în cuarțul și plagioclazii din banatite, numai incluziuni fluide bifazice cu diferite grade de umplere și cu o salinitate între 2 și 12 wt % NaCl (Fig. XII. 4, diagrama A). Pe laterală 50 m dreapta și stanga, la un interval de cca 135 m în plan orizontal s-au evidențiat toate tipurile de incluziuni și în special, cu o frecvență mai mare, cele tri- și polifazice. Salinitatea acestor incluziuni variază între 10 și 50 wt % NaCl (Fig. XII. 4, diagrama B).

Probele colectate pentru studiul incluziunilor fluide au fost luate din aceleași puncte de recoltare cu probele pentru dozarea cuprului. Pe laterală 100 m dreapta, spre exteriorul corpului banatitic, valorile determinate pentru cupru sunt mici, incadrându-se sub limita de detecție a analizei spectrografice, în timp ce pe laterală 50 m, care a întrepătruns nucleul corpului de banatite, valorile conținutului în cupru variază între 0.02 % Cu și 0,34 % Cu (Fig. XII. 4, diagrama B).

Prin suprapunerea diagramelor cu valorile salinității și a conținutului în cupru (Fig. XII. 4, diagrama B), rezultă o creștere a gradului de salinitate cu creșterea conținutului de cupru în plan orizontal. Corelații mult mai evidente s-au semnalat și în plan vertical (pe probe provenind din carotele diferitelor foraje de explorare).

## B. Subprovincia vulcanismului neogen

În această subprovincie, renumită prin numeroase ocurențe filoniene hidrotermale polimetale și auro-argintifere, au fost evidențiate o serie de corperi subvulcanice purtătoare de mineralizații porphyry copper (Tab. XII. I). O prezentare sumară a acestor din urmă mineralizații, pe districte metalogenetice, în acord cu tectonica globală, a fost făcută de Berbeleac (1988).

Din aceste mineralizații se prezintă unele aspecte de la Roșia Poieni, Bolcana și Voia.



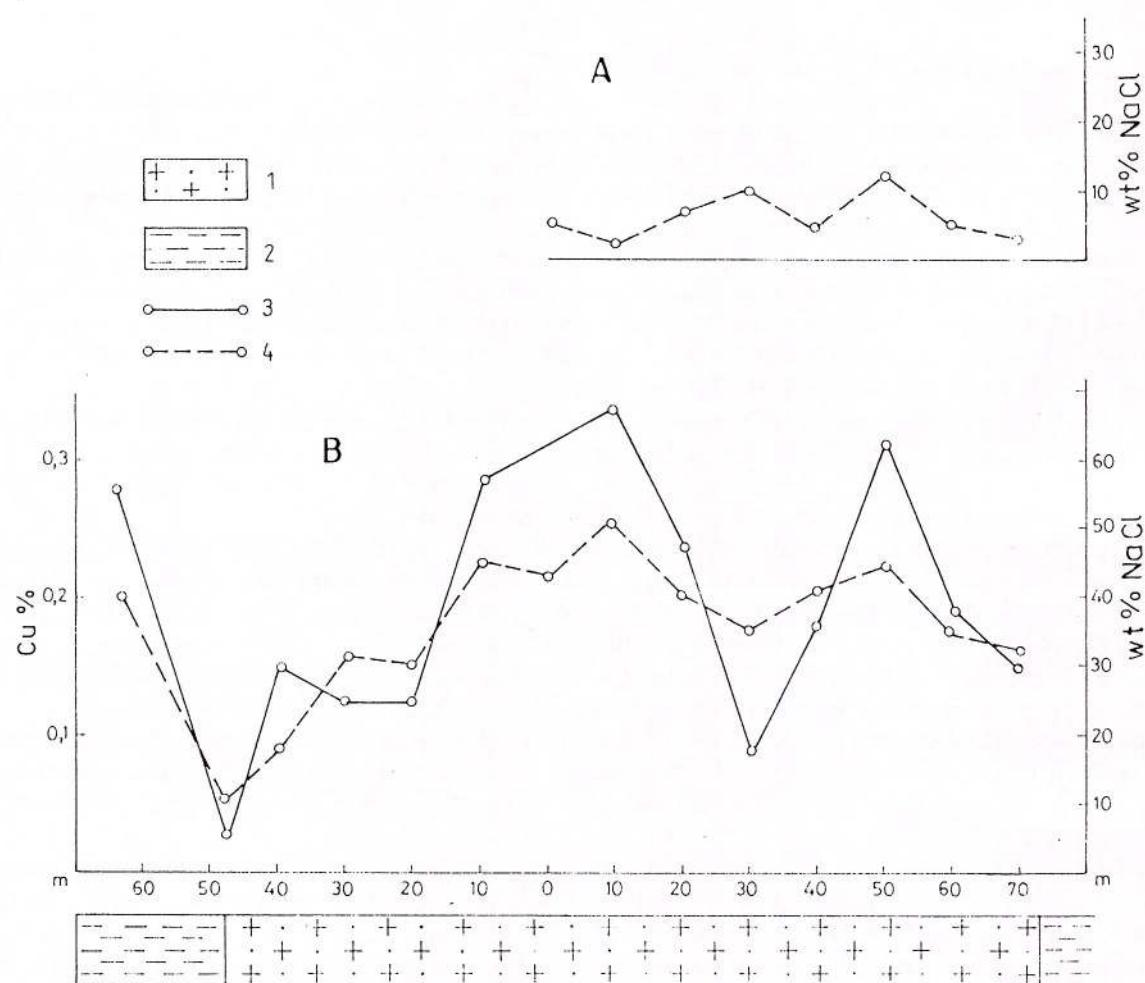


Fig. XII. 4. Corelație între salinitatea incluziunilor fluide și distribuția cuprului în mineralizația de la galeria II (Lăpușnicu Mare): A - laterală 100 m dreapta și B - laterală 50 m dreapta și stânga; 1 - porfire monzodiorite curațifere; + mineralizația cupriferă; 2 - corneene; 3 - distribuția cuprului; 4 - distribuția salinității (Pomărleanu, Întorsureanu, 1985).

### 1. Mineralizația de la Roșia Poieni

Cadrul geologic al mineralizației porphyry copper constă dintr-un fundament cristalin care la rândul său este traversat de intruziuni neogene de mică adâncime, reprezentate prin andezite și microdiorite porfirice. Ambele intruziuni sunt afectate, ca și la Lăpușnicu Mare, de alterații complexe: potasică (constituită din cuarț, biotit, feldspat potasic, sulfuri, oxizi și anhidrit); filică (conține cuarț și sericit); argilică cu conținut în albit, caolinit și montmorillonit și propilitică ce conține: calcit, clorit, albit, etc.

Mineralizația se află sub formă de filoane și rareori sub aspect de impregnații. În cea filoniană, cu aspect tip volbură, similară cu cea din banatite, s-au identificat următoarele minerale: pirită, calcopirittă, enargit, hematit, bornit, diagenit, molibdenit, tetrahedrit, sfalerit, galenă, covelină, calcozină și marcasită. Cuarțul este prezent în aproape toate zonele de alterație. În cea filoniană se află sub formă de cristale idiomorfe, sau granule asociate cu magnetit.

#### 1.1. Incluziuni fluide

Cristalele de cuarț conțin numeroase incluziuni fluide. Pe baza raporturilor lichid/vapori, observate la temperatura camerei, s-au separat două tipuri de incluziuni (Damman et al., 1996), fără a se lua în considerație originea lor: incluziuni bogate în vapori (tipul V) și incluziuni polifazice solide și apă (tipul B).

Incluziunile de tipul V sunt în întregime gazoase, sau conțin o bulă mare de vapori ce ocupă în general >90 % din volumul incluziunii, pe cand cele aparținând tipului B conțin o mică bulă de gaz și un număr

mare de daughter minerals și/sau minerale captate. Intre diferite faze solide din incluziunile tipului B se află și o mică cantitate volumetrică de lichid.

Ambele tipuri de incluziuni din cuarțul ce însoțește mineralizația de la Roșia Poieni au fost supuse unui studiu complex alcătuit din cercetări microtermometrice (Pintea, 1995) și analitice instrumentale (Damman et al., 1996).

### 1.1.1. Cercetări microtermometrice

Datele microtermometrice ale incluziunilor polifazice saline, exprimate prin temperatura de dizolvare a silvinei ( $T_m$ KCl), a halitului ( $T_m$ NaCl), a omogenizării complete ( $T_h$ ), a conținuturilor wt % NaCl, KCl, precum și suma acestor compuși, sunt reprezentate în Tabelul XII.II.

**Tabelul XII. II.**

**Date microtermometrice asupra incluziunilor fluide polifazice  
în cuarțul asociat mineralizației porphyry copper de la Roșia-Poieni  
(Pintea, 1995).**

Nr. probei	2R	5R	7R	9R	11R	16R	18R
$T_m$ KCl	172-196	126-196	175-180	179-180	175-180	172-181	200-240
$T_m$ NaCl	520-530	520-600	550-560	520-590	456-480	650-690	650-660
KCl (wt %)	17-19	16-18	14-19	14-19	19-20	8-10	10-12
NaCl(wt %)	53-55	56-62	55-58	51-62	42-49	73-79	72-73
NaCl + KCl (wt %)	70-74	72-80	69-77	65-81	61-69	81-89	82-85
$T_h$ °C	>670	697-720	>670	>716	670-700	>702	692-750

Pe langă datele microtermometrice asupra incluziunilor fluide din mineralizația porphyry Cu de la Roșia Poieni, s-au obținut și determinări referitoare la compoziția chimică calitativă a incluziunilor cu ajutorul emisiei de raze X, indusă de protoni (PIXE), spectrometrie Raman și microscopie electronică scanning (SEM).

### 1.1.2. Analize PIXE

Cu ajutorul spectrelor reprezentative, obținute prin PIXE, s-au determinat peste 16 elemente care au înlesnit separarea incluziunilor polifazice (B) și gazoase (V), la randul lor, în cete două subgrupe: B<sub>1</sub> și B<sub>2</sub> și respectiv V<sub>1</sub> și V<sub>2</sub>. Fiecare din aceste subgrupe se caracterizează prin abundența, sau absența, unor elemente specifice.

În subgrupa B<sub>1</sub> au fost identificate următoarele elemente: Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cr, Cu, Zn, Br, Rb, Sr și Pb (Fig. XII. 5 și Tab. XII. III.).

La incluziunile din subgrupa V<sub>1</sub> s-au evidențiat conținuturi în Fe mai ridicate decât Cu (Fig. XII. 6. b), iar în altele din subgrupa V<sub>2</sub> s-a determinat un conținut în Cu mult mai mare decât acel de Fe (Fig. XII. 6., diagrama c). Valori ridicate în Cu din incluziunile monofazice gazoase, aparținând sistemelor porphyry copper, sunt legate de prezența clorurilor complexe de Cu (Mavrogenes et al., 2002).

Analizele SEM pe incluziuni deschise au avut drept rezultat identificarea în interiorul lor a următoarelor minerale: anhidrit, cloruri de K-Fe, feldspat potasic, sfalerit, galenă, minerale argiloase, hematit și rutil (Tab. XII. III.).

Rezultatele analitice calitative asupra elementelor detectate în incluziunile fluide atestă posibilitatea transportului metalelor din zăcăminte porphyry Cu nu numai într-o fază de soluție apăsă de salinitate ridicată (date sintetizate de Roedder 1984 a), ci și în fază gazoasă, în timpul a două episoade succesive, a unei fierberi incipiente, în funcție de relațiile dintre incluziunile gazoase și cele de salinitate ridicată. Primul episod (B<sub>1</sub>/V<sub>1</sub>) corespunde, în cea mai mare parte, formării mineralizației cuprifere, iar cel de al doilea (B<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>) atestă transportul altor elemente, mai ales a Zn și Pb (Damman et al., 1966).

Concluziile care se desprind privind mecanismele de transport ale soluțiilor în fierbere incipientă sunt de un interes deosebit nu numai cu caracter local sau regional, ci și unul general, privind mineralizațiile porphyry Cu.



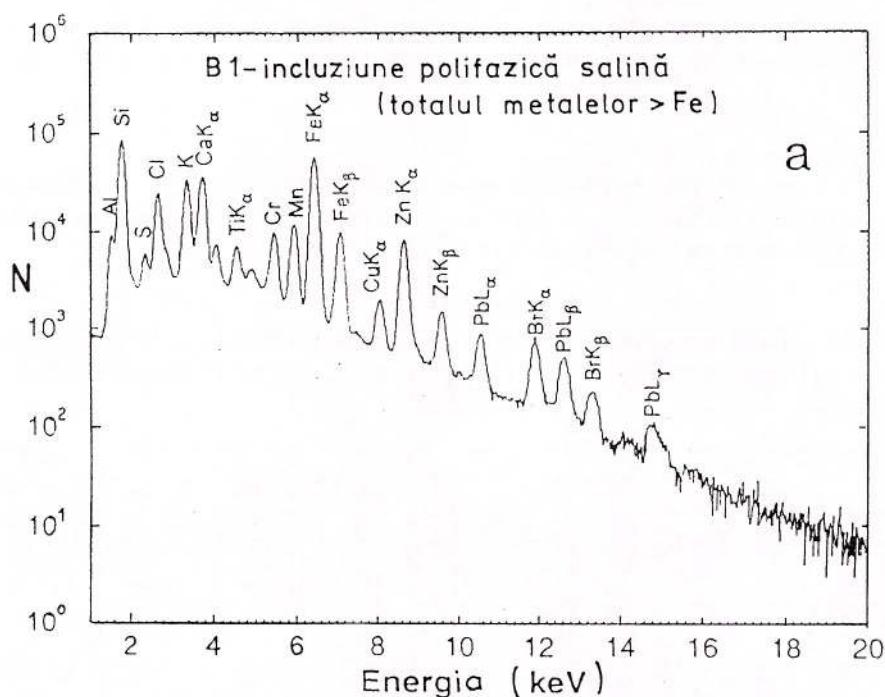


Fig. XII. 5. Spectre PIXE ale unei incluziuni fluide polifazice saline (B<sub>1</sub>), în care compoziția tuturor elementelor este mai mare decât cea pentru Fe (Damman et al., 1996).

**Tabelul XII. III.**

Date referitoare la unele elemente și minerale conținute în incluziunile fluide din cristalele de cuarț, aparținând mineralizațiilor porphyry copper de la Roșia-Poieni (Damman et al., 1996).

Elementul (1)	B1	B2	V1	V2	Mineralul (2)	B1	B2	V1	V2
Na	xx	xx	x	x	Halit	xx	xx		
Al	x	x			Silvină	xx	xx		
Si	x	x			Feldspat K	x	x		
S	x	x	xx	xx	Minerale argiloase	x	x		
Cl	xx	xx	x	x	Anhidrit	x	x		
K	xx	xx	-	-	Cloruri de K-Fe	xx	xx	-	
Ca	x	x	-	-	Rutil	x	x		
Mn	x	x	x	x	Hematit	x	x		x
Fe	xx	xx	x	x	Sfalerit	x			xx
Cu	x	-	x	x	Galenă	x			xx
Zn	x	-	x	xx	Pirită	x			x
Pb	x	-	-	xx	Calcopirită			xx	
Br	x	-	-	x	Bornit			xx	
Rb	x		-	x	Oxizi de Cu			xx	
Sr	x		-	x	Oxizi Cu-Fe			xx	
Ti	x	x							

(1) - Pic K în spectrul PIXE, obținut pe incluziuni nedeschise

(2) - Mineral determinat prin microscopia optică Raman, sau SEM, din incluziunile deschise

xx - frecvent; x - rar.

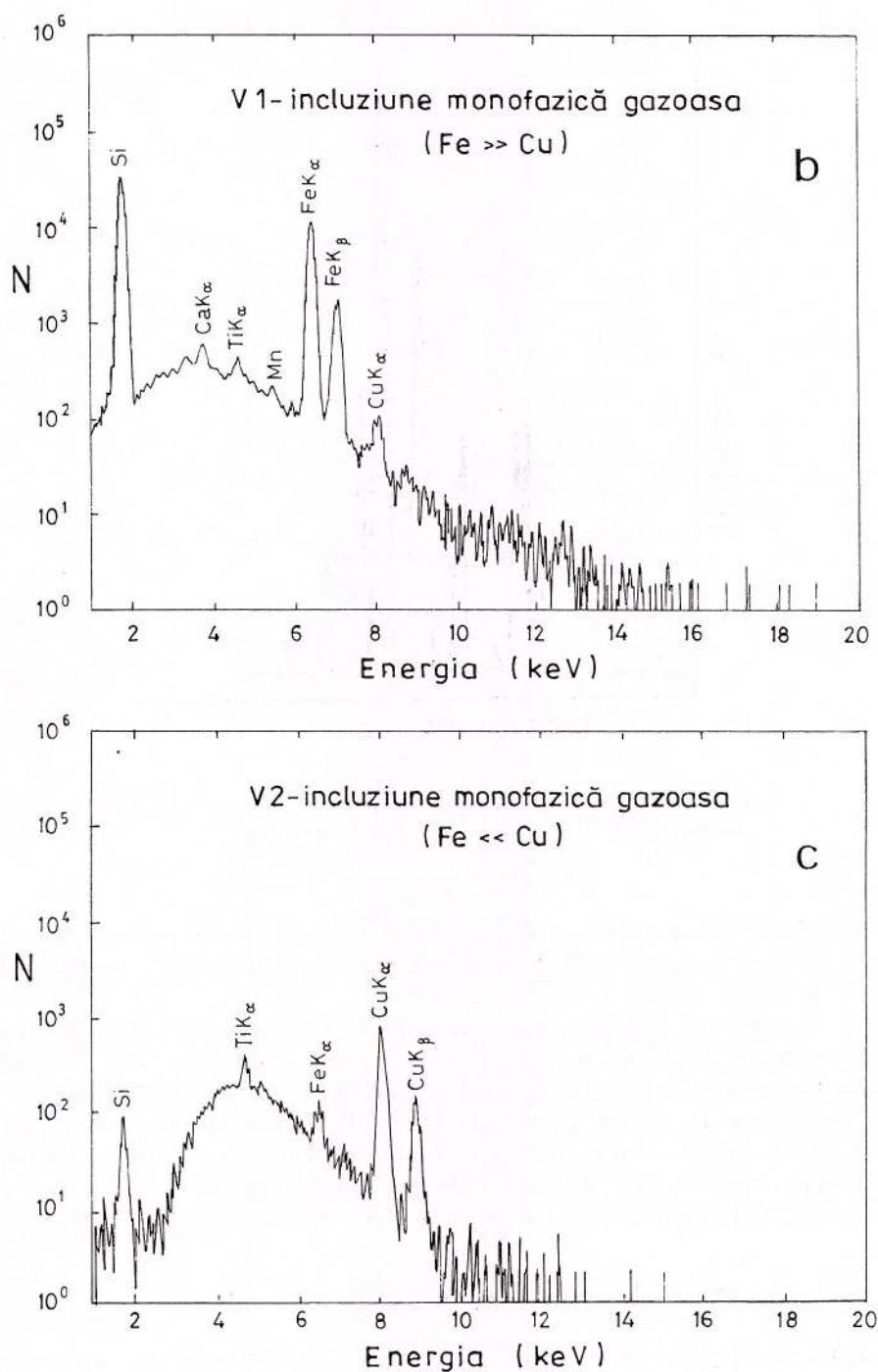


Fig. XII. 6. Spectre PIXE pentru incluziuni monofazice gazoase: V<sub>1</sub> (b) cu Fe>Cu și V<sub>2</sub> (c) cu Fe<Cu (Damman et al., 1996).

## 2. Bolcana

La Bolcana, din mineralizația hidrotermală s-au obținut, prin bună voință colegului Boștinescu, două probe de sfalerit în asociere cu calcopirite și cuarț. În sfalerit cleofanic, precum și în cuarț, s-au evidențiat incluziuni fluide primare bifazice (lichid+vapori) cu grade de umplere constante (Pl. X. 2., Fig. 3) și incluziuni secundare. Pentru asocierea sfalerit+cuarț s-au determinat temperaturi de omogenizare cuprinse între 290 și 340°C.

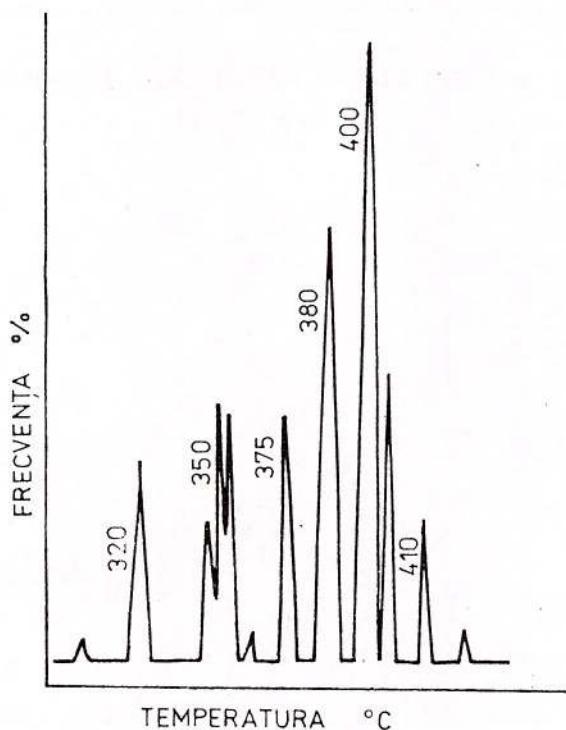


Fig. XII. 7. Decrepitograma inclusiunilor fluide din anhidritul asociat cu sulfuri și aur de la Voia (Munții Apuseni).

### 3. Voia

La Voia, în cristalele de anhidrit filonian s-au remarcat inclusiuni fluide primare sub formă de cristal negativ distribuite după zone de creștere (Pl. X. 2., Fig. 5) și trifazice (lichid+vapori+halit, sau lichid+CO<sub>2</sub> lichid+CO<sub>2</sub> gaz (Pl. X. 2., Fig. 6).

Temperaturile de omogenizare ale inclusiunilor fluide bifazice se incadrează între 350 și 385°C, iar deprecitarea a avut loc între 330 și 410°C, cu un maxim de frecvență între 385 și 405°C (Fig. XII. 7).

Studiul inclusiunilor fluide din cristalele de anhidrit provenind din mai multe ocorențe porphyry Cu aparținând terenurilor neogene din Munții Apuseni, a arătat aceleași intervale de temperatură de omogenizare (Pintea, 1993). Cu această ocazie s-au obținut și unele date suplimentare referitoare la temperaturile de dizolvare ale halitului din inclusiuni ( $T_m\text{NaCl}=395\text{-}240^\circ\text{C}$ ) și asupra salinității: 46-34 wt % NaCl pentru inclusiunile polifazice și 9.2-18.5 wt % NaCl pentru cele bifazice (lichid+vapori).

### C. Originea fluidelor în sistemele porphyry

Deși asupra originii, naturii fluidelor și metalelor (Cu, Mo, Au), în sistemele porphyry nu s-a ajuns încă la o concluzie unanimă, s-a admis totuși că procesele de alterare asupra rocilor gazdă au fost cauzate de fluide fierbinți. Aceste fluide, după cum s-a văzut în cazul mineralizațiilor de la Lăpușnicu Mare și de la Roșia Poieni, se caracterizează prin temperaturi relativ înalte, salinitate ridicată și evidențierea fierberii. Pe langă aceste trăsături comune tuturor mineralizațiilor de acest tip, s-au remarcat și variații mari ale tipurilor de inclusiuni după procente volumetrice ale fazelor de vaporii, respectiv gaze, ale fazelor prezente cu diverse daughter minerals ale compozitiei, precum și ale temperaturilor de omogenizare.

Pentru explicarea acestor multipli parametri s-a recurs la diagramele P-T-X din sistemele: H<sub>2</sub>O (în cazul inclusiunilor monofazice gazoase și lichid-gazoase); NaCl-H<sub>2</sub>O (pentru inclusiunile cu soluție apoasă+gaz+halit); NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O (la inclusiunile polifazice de tipul: soluție apoasă+gaz+halit+silvină). Aceste diagrame, împreună cu semnificațiile lor la studiul inclusiunilor fluide, au fost prezentate în capitolul V.

Unele probleme majore legate de originea fluidelor, se referă la prezența salinității ridicate și ale daughter minerals din inclusiuni.

Salinitatea ridicată în aceste incluziuni poate fi explicată prin două tendințe opuse: a prezenței inițiale a fluidelor cu salinitate scăzută și concentrarea ulterioară prin condensare (Henley, McNabb, 1978) și a existenței inițiale a unor fluide saturate în NaCl în timpul captării lor (Cloke, Kesler, 1979 și Erwood et al., 1979).

Potrivit primei ipoteze, fluidele, după separarea lor inițială din magma silicată, devin imiscibile. Imiscibilitatea poate avea loc la răcire, prin apariția unei faze gazoase sub formă de bule de densitate și salinitate joasă, cauzate de fierberea fluidelor, sau prin formarea unei faze de densitate și salinitate mai ridicată rezultată pe seama condensării.

In contrast cu modelul de mai sus, cea de-a doua ipoteză pleacă de la ideea că formarea cristalelor de halit din fluidele magmatische reziduale bogate în săruri a avut loc înainte de captarea acestora în incluziuni.

După aspectul mecanismelor de omogenizare ale fazelor din incluziunile trifazice în sistemul NaCl-H<sub>2</sub>O (soluție apoasă+halit+gaz) s-ar părea să se dea un răspuns la această problemă, dacă în microcavitațiile incluziunilor a fost captat inițial un fluid nesaturat sau saturat în NaCl. Dizolvarea halitului, prin încălzire la temperaturi inferioare temperaturii de omogenizare a fazelor lichid-vapori ( $T_m\text{NaCl} < T_h \text{ L-V}$ ) - după Roedder (1984 a, p. 452) - ar arăta că fluidele în momentul captării lor nu au fost saturate în NaCl. Dacă  $T_m\text{NaCl} = T_h \text{ L-V}$  sau  $T_m\text{NaCl} > T_h \text{ L-V}$ , se presupune că fluidele au fost saturate în NaCl la ermetizarea în incluziuni.

Datele referitoare la temperaturile de dizolvare ale halitului din incluziunile fluide din cuartul tip volbură și de neoformăție din porfirile monzodioritice cuarțifere, afectate de alterarea potasică și silică de la Lăpușnicu Mare, vin în sprijinul ipotezei potrivit căreia fluidele reziduale magmatische nu au fost saturate inițial în NaCl și KCl, deoarece  $T_m\text{NaCl} < T_h \text{ L-V}$ . Această ipoteză se confirmă și prin prezența bulelor deformate ca urmare a creșterii ulterioare a halitului (Pl. X. 1., Fig. 5).

Prezența calcopiritei, alături de silvină, în incluziunile polifazice sugerează că fluidele inițiale au înlesnit vehicularea cuprului și precipitarea lui sub formă de calcopirită la temperaturi sub 400°C.

La formarea sulfatilor și sulfurilor în sistemele porphyry un rol deosebit l-a avut activitatea ridicată a SO<sub>2</sub> din fluidele magmatische (Stoliarov, 1990).

Extinderea unor studii similare asupra incluziunilor fluide și din alte perimetre cu mineralizații porphyry din cele două subprovincii, va duce la detectarea unor noi factori de cunoaștere a genezei acestora și în evidențierea unor noi zone mineralizante.

#### D. Corelații între distribuția zonelor de alterare hidrotermală și tipurile de incluziuni fluide

În zona de alterare potasică, care corespunde nucleului și părții apicale ale corpului subvulcanic de la Lăpușnicu Mare, s-au remarcat incluziuni fluide tri- și polifazice, cu temperaturi de omogenizare între 370°C și 520°C. În cea silică, cu o arie de distribuție mai mare și care se suprapune peste zona de alterare potasică, locul incluziunilor tri- și polifazice se diminuează treptat fiind ocupat de incluziuni bifazice (lichid+gaz). Pe măsura atenuării fluxului ascendent de fluide fierbinți, în zona propilitică, argilică și zeolitică predomină incluziuni bifazice, care se omogenizează la temperaturi sub 350°C.

#### E. Presiunea în sistemele porphyry

În conformitate cu studiul incluziunilor fluide, în literatură sunt prezентate diferite metode de determinare a presiunii de formare a mineralelor.

Pentru determinarea presiunii mineralizațiilor porphyry copper, frecvent se folosesc incluziunile trifazice de tipul soluție apoasă (L) + gaz+halit (H). La aceste incluziuni, prin încălzire, omogenizarea fazelor poate avea loc în trei moduri (Roedder, Bodnar, 1980): prin dispariția fazei de vapori la temperaturi mai ridicate decât dizolvarea halitului, dispariția fazei de vapori la aceeași temperatură cu dizolvarea halitului și dizolvarea cristalelor de halit la o temperatură mai ridicată decât dispariția fazei de vapori. Cunoscând temperaturile de omogenizare ale fazelor de mai sus și prin utilizarea parametrilor P-T-X în sistemul H<sub>2</sub>O-NaCl, se poate determina presiunea corespunzătoare temperaturii de omogenizare a incluziunilor care, în același timp, este și presiunea de formare a mineralelor.

În cazul mineralizației de la Lăpușnicu Mare omogenizarea fazelor din incluziuni cu cristale de halit a avut loc potrivit primului mod. La temperaturi cuprinse între 280°C și 320°C s-a produs dizolvarea cristalelor de halit, iar la temperaturi mai înalte (350–450 °C) a avut loc dispariția fazei de vapori. Dacă variațiile de



temperatură menționate și cele ale gradului de salinitate (30–50 wt % NaCl) sunt proiectate în diagramele P-T ale sistemului H<sub>2</sub>O - NaCl, în care sunt reprezentate curbele de echilibru ale fazelor lichid - vaporii cu diferite conținuturi de NaCl, elaborate de Cunningham (1978, Fig. 8), Roedder și Bodnar (1980, Fig. 5), se constată că presiunea în timpul depunerii mineralizației de la Lăpușnicu Mare a variat între 120 și 400 bari. Acestui interval de presiune îi corespunde o adâncime minimă de 1500 m.

În concluzie, variațiile mari ale temperaturii de omogenizare (240–520°C), ale presiunii (120–400 bari), al salinității soluțiilor din incluzuni (2–55 wt % NaCl), ale conținutului de cupru (0,2–0,34% Cu), ale tipurilor de incluzuni fluide (de la monofazice la cele polifazice), confirmă justitia rezultatelor obținute de Ciofla et al. (1996). Potrivit acestora, se evidențiază caracterul secvențial "al manifestării magmatismului banatic de la Lăpușnicu Mare, care a generat stockul de cuarț-monzodioritic, complexul de dyke-uri subsecvenții acestuia, ca și fenomenele de contact termic, alterațiile hidrotermale și mineralizațiile asociate".

Din cele relatate rezultă că mineralizația de tipul porphyry copper s-a depus din soluții complexe, fapt ce se reflectă în aspectele variate ale factorilor fizici, chimici, termodinamici și al caracterului secvențial al magmatismului, cu întreaga suită de aspecte structurale, mineralogice, etc.

## PARTEA IV

### CAPITOLUL XIII. SEMNIFICAȚII ALE INCLUZIUNILOR FLUIDE ÎN GEOLOGIE

In acest capitol se prezintă unele semnificații cu caracter special ale incluziunilor fluide în petrologie structurală, cristalogeneză, mineralogeneză, parageneză, metalogeneză, geochemie și prospecție.

#### A. Probleme de petrologie structurală

##### 1. Petrologie structurală asupra masivelor granitoide

Savul (1948), în lucrarea "Incluziuni fluide ca factor important în analiza petrologică structurală", a ajuns la concluzia că distribuția planelor cu incluziuni fluide în granule de cuarț din granitoidele de la Greci (Dobrogea de Nord), a avut loc după suprafețele de curgere laminară ale magmei. De asemenea, s-a menționat că pe baza diagramelor obținute în mod statistic asupra incluziunilor fluide, se poate determina și natura mișcărilor care au loc ulterior stadiului lichid magmatic.

După o intrerupere de aproape un deceniu, studiul incluziunilor fluide a fost reluat în scopul descifrării petrologiei structurale de detaliu și a petrotectonicii masivelor eruptive de la Iacobdeal-Turcoaia, Greci și Pricopan din Dobrogea de Nord (Savu, Barbu, 1959, Barbu, 1959). Deși discuțiile și interpretările au urmărit aspecte de petrologie structurală și petrochimică, totuși din conținutul și rezultatele cercetărilor reies și unele implicații ale incluziunilor în cristalogeneză.

##### 1.1. Orientarea planelor cu incluziuni fluide în interiorul cristalelor de cuarț

Una dintre aceste semnificații se referă la evidențierea unei relații între planele cu incluziuni fluide și unele fețe ale cristalelor de cuarț. Această relație a fost menționată de Anderson (1945), respinsă de Tuttle (1949), reluată și confirmată de Savul și Barbu (1959).

**Tabelul XIII. I.**  
**Distribuția valorilor unghiului  $\rho$  dintre normala la**  
**planele cu incluziuni fluide și axa optică a cuarțului din**  
**granitoidele masivului Iacobdeal-Turcoaia (Savul, Barbu, 1959).**

Maximum	Valorile lui $\rho$		N	N %
	Maximele	Limitele		
m <sub>1</sub>	85°–90°	70°–90°	403	41,9
m <sub>2</sub>	85°–60°	50°–65°	182	19,1
m <sub>3</sub>	25°–30°	0°–45°	375	39,0



Pentru confirmarea relației menționate s-a plecat de la determinarea valorilor numerice ale unghiului din masivele eruptive de la Greci Iacobdeal-Turcoaia. Valorile unghiului  $\rho$  s-au determinat în mod grafic prin utilizarea rețelei echiareale. Cu ajutorul valorilor lui  $\rho$  s-au construit mai multe histograme cristalogenetice și diagrame structurale. Drept exemplu, se ia cazul granulelor de cuarț din rocile eruptive ale masivului Iacobdeal-Turcoaia (Tab. XIII. I.). În acest tabel se observă că, deși variațiile lui  $\rho$  sunt mari ( $0-90^\circ$ ), ele totuși se grupează în trei maxime bine distințe. Pentru interpretări se dă histograma de însumare a celor 960 de valori ale unghiului  $\rho$  pentru cristalele de cuarț din granodioritele de la Iacobdeal-Turcoaia (Fig. XIII. I.). În histogramă, numărul cazurilor din ordonată este exprimat prin N, conform datelor din Tabelul XIII. I. Pe abscisă se află valorile unghiului  $\rho$ . Sub ea sunt trecuți indicii principalelor fețe ale cristalelor de cuarț și indicii unor plane Böhm (x). Din această histogramă, rezultă că maximum  $m_1$ , cu valorile unghiului  $\rho$  cuprinse între  $85^\circ$  și  $95^\circ$ , se orientează în direcția normalei la fața (1010) a cristalelor de cuarț, iar  $m_2$  de  $55-60^\circ$  se află în direcția normalelor la fețele (1011) și (1121). Maximum  $m_3$ , cu valorile unghiulare între  $25^\circ$  și  $30^\circ$ , nu corespunde cu normalele fețelor de cristal.

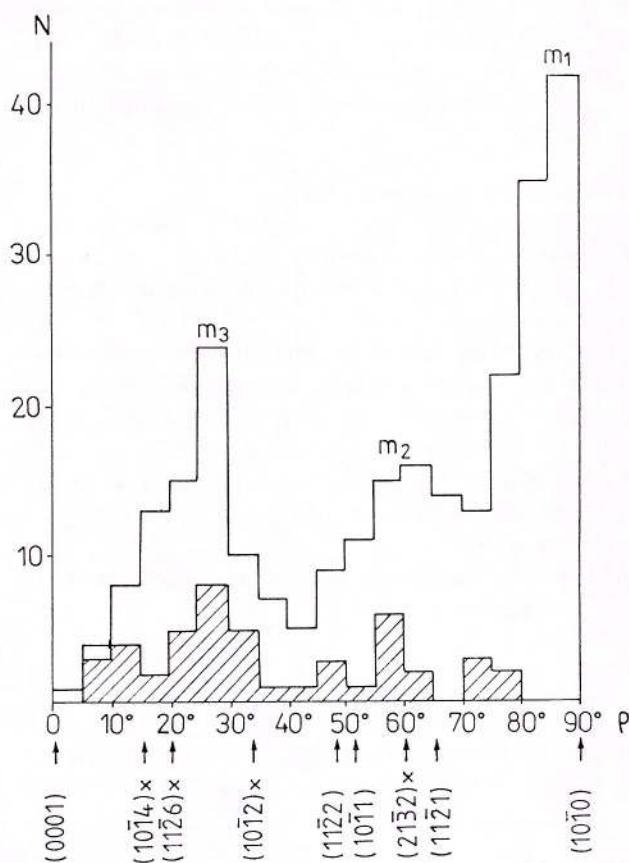


Fig. XIII. 1. Histograma generală cu valorile unghiului  $\rho$  pentru planele cu incluziuni fluide și axa optică la cristalele de cuarț din rocile eruptive aparținând masivului Iacobdeal-Turcoaia. Histograma hașurată reprezintă mărimea valorilor unghiului  $\rho$  pentru planele Böhm (Savul, Barbu, 1959).

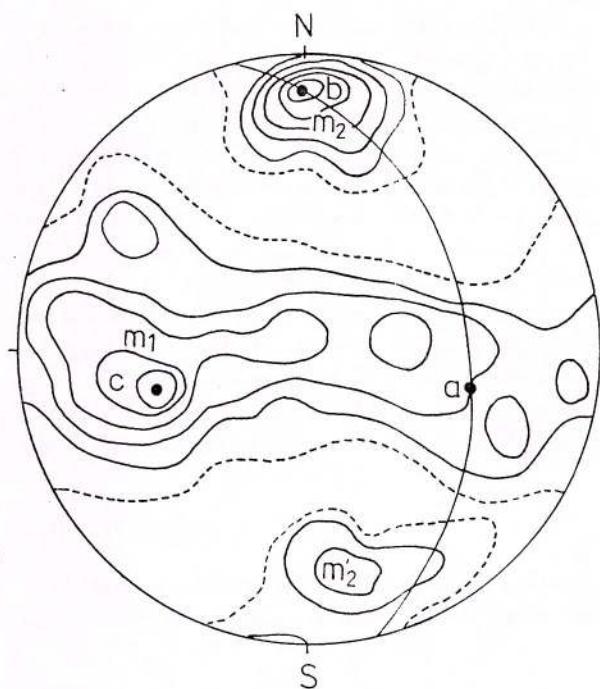


Fig. XIII. 2. Diagrama de sinteză a planelor cu incluziuni fluide din cristalele de cuarț aparținând rocilor eruptive din masivul Iacobdeal-Turcoaia. Izolinii: 0,5-1-1,5-2-3-4 % (Barbu, 1959).

In histograma hașurată a valorilor lui  $\rho$ , pentru planele Böhm, se observă că cele mai frecvente plane se proiectează în apropierea polilor: {1014}, {1126}, {1012} și {2132}.

Prin suprapunerea acestor două histograme (Fig. XIII. 1.) rezultă, conform poziției maximelor, că planele cu incluziuni fluide, sub aspect cristalografic, aparțin la două generații: unele cu orientări paralele la fețele (1010), (1011) și (1121), deci au o orientare după forma cristalelor, iar altele după planele Böhm, indicând o orientare caracteristică stucturii interne a cristalelor.

### 1.2. Diagrame structural-petrologice ale planelor cu incluziuni fluide

Deosebirea genetică între cele două tipuri de plane cu incluziuni fluide, poate fi explicată nu numai cristalogenetic (privind orientarea planelor cu incluziuni fluide după fețele de cristal, sau după planele Böhm), ci și sub aspect al petrologiei structurale propriu-zise.

Din mai multe diagrame obtinute pentru planele cu incluziuni fluide, se dă în Figura XIII. 2. diagrama generală structural-petrologică a masivului Iacobdeal-Turcoaia, care însumează peste 2700 de determinări (Barbu, 1959).

In partea centrală a diagramei se observă o centură orientală E-W, iar în apropierea polilor se află două maxime. Prezența centurii dă diagramei, respectiv rocilor studiate, un caracter de B - tectonit, iar maximele, un caracter de S - tectonit. Maximul  $m_1$  din interiorul centurii corespunde axei tectonice g și indică, totodată, poziția planului tectonic  $ab=S_1$ , în care s-au efectuat mișcările diferențiale din stadiul magmatic. Planul cu incluziuni fluide, aparținând maximelor  $m_2$  și  $m'_2$  arată că acestea s-au format într-un stadiu tarzii magmatic, corespunzător unui mediu rigid, la care au luat parte și planele Böhm.

Din analiza histogramelor cristalogenetice și a diagramelor structurale rezultă că planele cu incluziuni fluide, corespunzătoare maximului  $m_1$ , orientate paralel cu fețele frecvente ale cristalelor de cuarț, arată o distribuție după forma cristalelor și au luat naștere concomitent cu diferențierea magmatică. Cele corespunzătoare lui  $m_2$  s-au format la sfârșitul consolidării, dar anterior inceperei proceselor pneumatolitice și hidrotermale (Savul, Barbu, 1959).

### 1.3. Relații între planele cu incluziuni fluide, circulația fluidelor și alterarea rocilor

Pe lângă planele cu incluziuni fluide ce au luat naștere în timpul diferențierii magmatische (orientate după fețele cristalelor) și cele care s-au format la sfârșitul consolidării (orientate după planele Böhm), în cristalele de cuarț se află și plane cu incluziuni fluide de diferite generații, care au rezultat în timpul proceselor pneumatolitice și hidrotermale ce au acționat după formarea rocilor.

Studiile planelor cu incluziuni fluide formate prin acțiuni hidrotermale, corelate cu datele geotermometrice obținute pe astfel de incluziuni, pot fi folosite la stabilirea unei cronologii între diferite stadii de formare ale microfisurilor și natura fluidelor care au umplut crăpăturile respective. Bazat pe aceste studii, asupra cuarțului provenind din unele granite din NV Masivul Central Francez, Laspissse (1987), ajunge la concluzia că planele cu incluziuni fluide au aceeași orientare cu fisurile de tensiune ale cuarțului. De asemenea, s-au separat diferite generații de fluide în funcție de caracteristicile fizico-chimice (P-T-V) ce corespund diferitelor stadii ale activității hidrotermale de alterare ale granitelor.

Relațiile între planele cu incluziuni fluide din mineralele rocilor vulcanice și fenomenele de alterare pot fi utilizate, după cum vom vedea, în unele probleme de prospecție.

## 2. Petrologie structurală asupra metamorfitelor

Studiile de petrologie structurală, plecând de la incluziunile fluide, au urmărit orientarea planelor cu incluziuni în metamorfe, în relațiile dintre incluziuni și foliație, în cutedele de antrenare, etc. (Tuttle, 1949).

### B. Cristalogeneză

S-a arătat anterior că planele cu incluziuni fluide din cristalele de cuarț ale unor roci eruptive prezintă unele implicații nu numai în petrologia structurală, dar și în cristalogeneză, prin faptul că aceste plane au o orientare paralelă cu principalele fețe ale cristalelor de cuarț și cu unele plane de clivaj ale cristalelor de feldspați.

Un alt aspect cristalogenetic este cel cu privire la corelația între temperaturile de omogenizare ale incluziunilor fluide primare și habitusul cristalelor aparținând același mineral (Pomarleanu, Neagu, 1984).

Datele experimentale (în număr de peste 800 de determinări ale temperaturii de omogenizare) asupra incluziunilor fluide primare din cristalele de calcit de origine hidrotermală, aparținând diferitelor habitusuri cristalografice, au scos în evidență creșterea temperaturii de la formele scalenoedrice, la cele romboedrice, după cum urmează: pentru romboedru alungit (0221),  $40^{\circ}\text{C}$ - $60^{\circ}\text{C}$ ; pentru scalenoedru (2131),  $120^{\circ}\text{C}$ - $145^{\circ}\text{C}$ ; pentru habitusul cu formele (1010) și (0112),  $200^{\circ}\text{C}$ - $260^{\circ}\text{C}$ , iar pentru romboedrul bazal (1011),  $280^{\circ}\text{C}$ - $350^{\circ}\text{C}$  (Fig. XIII. 3).



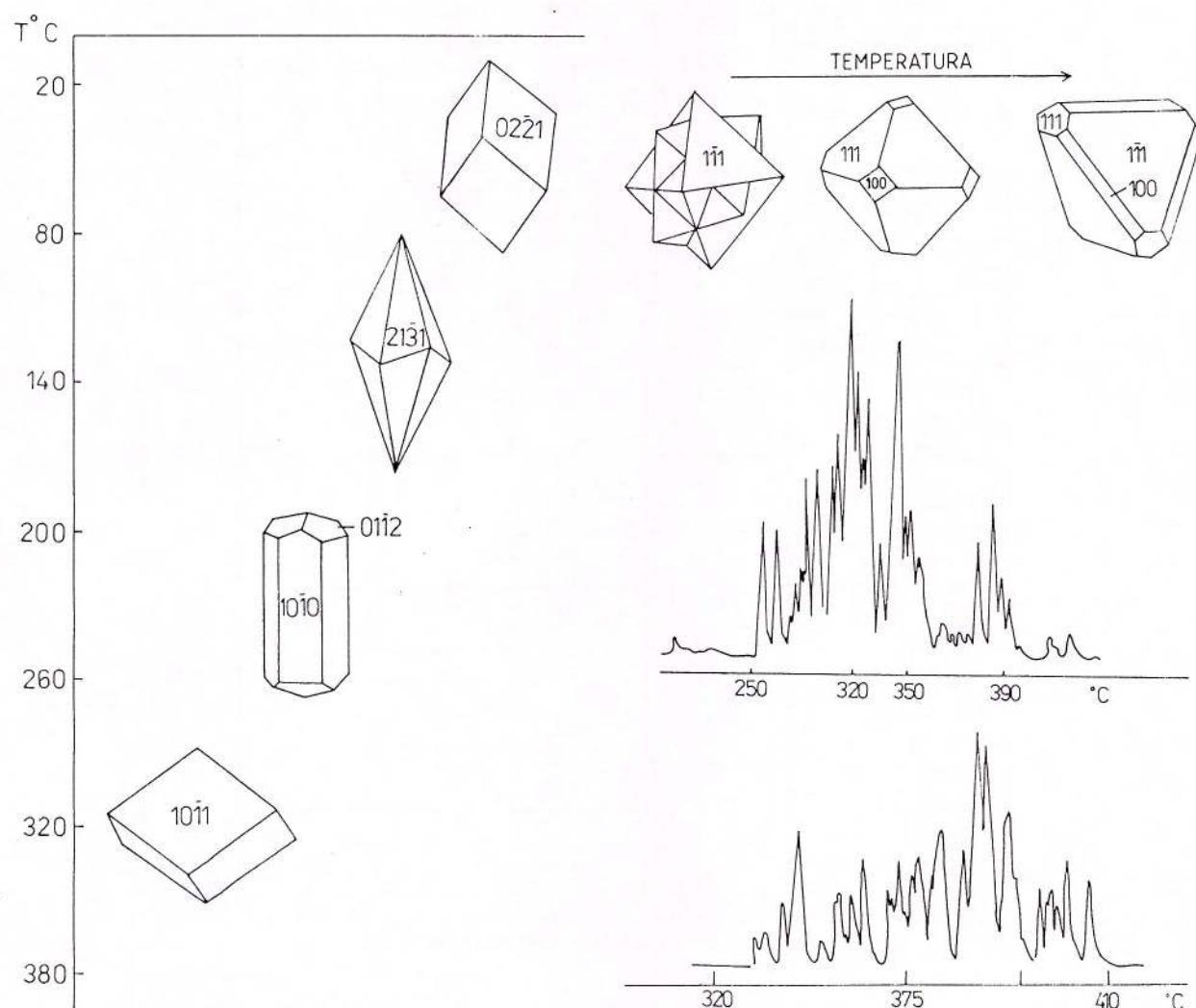


Fig. XIII. 3. Relații între habitusul cristalografic și temperatura de omogenizare a incluziunilor fluide din calcit (Pomărleanu, Pomărleanu, 1982).

Fig. XIII. 4. Relații între habitusul cristalelor de sfalerit și temperatura de decrepitare a incluziunilor fluide (Pomărleanu et al., 1984).

In cazul sfaleritului, de asemenea, se remarcă unele relații între temperatură și habitusul cristalelor. Astfel, la sfaleritul tetraedric maximul de frecvență al temperaturilor se situează între  $280^{\circ}\text{C}$  și  $355^{\circ}\text{C}$ , iar la cel octaedric, între  $380^{\circ}\text{C}$  și  $400^{\circ}\text{C}$  (Fig. XIII. 4).

### C. Mineralogeneză

#### 1. Modele mineralogice

Cercetările de teren și cele de laborator privind asociațiile de minerale din skarne, mineralizațiile pirometasonomice și hidrotermale aparținând zonei Valea Lita-Băișoara-Cacova Ierii (Munții Apuseni), corelate cu datele asupra incluziunilor fluide din aceste mineralizații, au dat posibilitatea schițării unui model mineralologic (Pomărleanu et al., 1988). Modelul prezentat în Figura XIII. 5, cuprinde procesele, stadiile, etapele, temperatură și succesiunea de depunere ale principalelor minerale, precum și caracteristicile mediilor geo chimice ce au generat aceste minerale care se conservă în microcavitatele incluziunilor fluide.

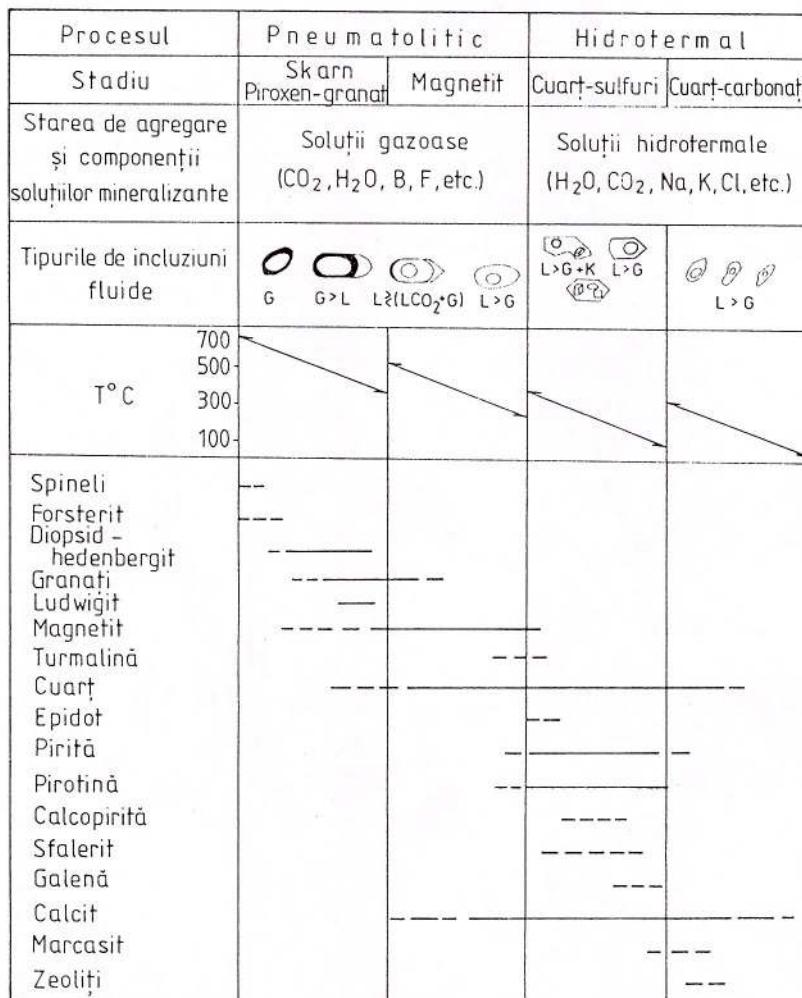


Fig. XIII. 5. Schema modelului mineralogenetic al mineralizațiilor din Valea Lita-Băișoara-Valea Vadului (Pomărleanu et al., 1988).

Pentru asociația diopsid-hedenbergit, s-a găsit un interval de temperatură de  $450^{\circ}\text{C}-620^{\circ}\text{C}$ . În succesiune urmează: granații, ludwigitul, magnetitul și turmalina, cu care se încheie stadiile piroxen-granați și magnetitic. În continuare, acționează procesul de tranziție de la pneumatolitic la hidrotermal și, în final, cel hidrotermal reprezentat prin stadiile: cuarț-sulfuri și cuarț-carbonați-zeoliți. Un loc aparte îl ocupă spinelii și forsteritul care se consideră că s-au format la temperaturi mai mari de  $620^{\circ}\text{C}$ .

După aspectele mediilor geochemice din incluziuni, rezultă că stadiile piroxen-granați și magnetitic sunt reprezentate de fluide gazoase ce se condensează în stare lichidă, de salinitate ridicată și constituite din  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{B}, \text{F}$ , etc, iar stadiile etapei hidrotermale sunt reprezentate de soluții bogate în  $\text{H}_2\text{O}, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cl}^-$ , etc.

## 2. Parogeneza mineralelor

Pe lângă observațiile mineralogice de identificare ale difieritelor asociații de minerale, un criteriu suplimentar în diagnosticarea asociațiilor paragenetice îl reprezintă și incluziunile fluide (Pomărleanu, 1986).

Datele microtermometrice, obținute prin metoda omogenizării fazelor fluide din incluziuni, au fost utilizate la întocmirea curbelor de frecvență ale temperaturilor pentru mai multe asociații de minerale din zăcăminte hidrotermale, de skarn, de tipul porphyry copper, etc. Pentru ilustrare, reține atenția cazul parogenezei calcit + fluorină din zăcămantul hidrotermal de la Herja și cel al parogenezei scheelit-wolframit-cuarț-calcopirită, din zăcămantul hidrotermal de la Baia Sprie.

În cazul parogenezei calcit+fluorină, prin suprapunerea curbelor de frecvență ale temperaturilor de omogenizare ale fluidelor pentru ambele minerale, limitele temperaturilor pentru calcit sunt mai joase ( $170^{\circ}\text{C}-234^{\circ}\text{C}$ ), iar pentru fluorină mai ridicate ( $198^{\circ}\text{C}-271^{\circ}\text{C}$ ). Maximele de frecvență ale temperaturilor sunt ușor decalate spre valori mai ridicate, de la calcit ( $196^{\circ}\text{C}-200^{\circ}$ ) la fluorină ( $220^{\circ}\text{C}-225^{\circ}\text{C}$ ). Aspectul parogenezei

al acestor două minerale se remarcă prin intervalul comun al temperaturilor pentru ambele minerale ( $195^{\circ}\text{C}$ - $234^{\circ}\text{C}$ ), delimitat de intersecția celor două curbe de frecvență (Fig. XIII. 6).

Pentru parageneza scheelit-wolframit-cuarț-calcopirită, s-au obținut curbele de frecvență ale temperaturilor de omogenizare ale fazelor din incluziunile fluide din cuarț și scheelit. În diagrama din Figura XIII. 7, sunt suprapuse curbele de frecvență ale temperaturilor pentru scheelit și cuarț. Limitele temperaturilor pentru cuarț sunt intre  $252^{\circ}\text{C}$  și  $305^{\circ}\text{C}$ , iar cele pentru scheelit între  $262^{\circ}\text{C}$  și  $318^{\circ}\text{C}$ . Își în acest caz, maximele de frecvență ale temperaturilor sunt ușor decalate spre dreapta. Aspectul paragenetic al scheelitului și cuarțului se evidențiază prin aria hășurată, cuprinsă între  $265^{\circ}\text{C}$  și  $305^{\circ}\text{C}$ .

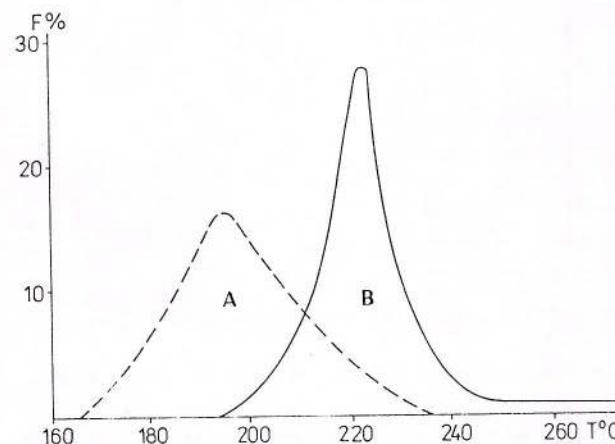


Fig. XIII. 6. Curbele de frecvență ale temperaturilor de omogenizare a incluziunilor fluide din parageneza fluorină-calcit: A-calcit, B-fluorină din zăcământul Herja (Pomărleanu, Petreus, 1967 b).

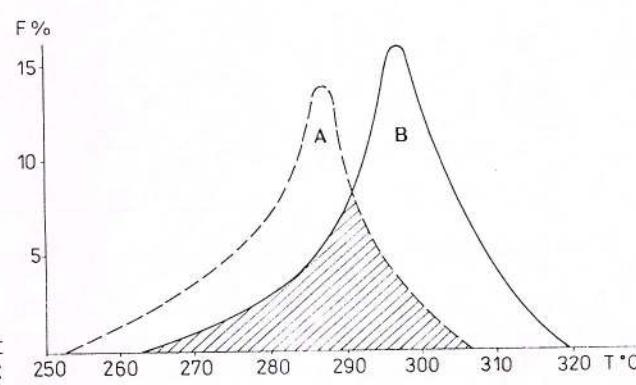


Fig. XIII. 7. Curbele de frecvență ale temperaturilor incluziunilor fluide în parageneza: scheelit+cuarț-wolframit-calcopirită, din zăcământul Baia Sprie: A - cuarț și B - scheelit (Pomărleanu, 1986).

Referitor la caracterul paragenetic și al celorlalte minerale, wolframit și calcopirită, din asociația sus menționată, se constată prin intervale apropiate ale temperaturii de decrepitare ale incluziunilor fluide:  $270^{\circ}\text{C}$ - $290^{\circ}\text{C}$  pentru calcopirită și  $267^{\circ}\text{C}$ - $320^{\circ}\text{C}$  pentru wolframit.

#### D. Metalogeneză

Semnificații importante ale incluziunilor fluide s-au dovedit a fi utile și în unele probleme de metalogeneză, după cum urmează: la determinarea gradienților termici, evaluarea mecanismelor de răcire și a direcției de curgere a soluțiilor, etc.

##### 1. Gradienți termici

###### 1.1. Relații între gradienți și inclinarea filoanelor

Valorile gradienților termici ai soluțiilor mineralizante determinate la un filon, camp filonian, sau în cadrul unei provincii metalogenetice, corelate, la randul lor cu studiile mineralogice, s-au dovedit a fi implicate în unele probleme de metalogeneză (Pomărleanu, Neagu, 1885). Pentru exemplificare, se ia cazul valorilor gradienților termici verticali la unele zăcăminte de la Baia Mare (Tab. XIII. II.). Din tabel se constată valori mari ai gradienților pentru unele zăcăminte și relativ mici pentru altele, în funcție de inclinarea filoanelor. La filoanele cu inclinare mare (de exemplu de  $80\text{-}90^{\circ}\text{N}$ , pentru filonul principal de la Baia Sprie) valorile gradienților sunt ridicate:  $9.7\text{-}36^{\circ}\text{C}/100\text{ m}$ , iar la cele cu inclinare moderată (de exemplu, filonul Sofia, de la Nistru, gradiențul termic este de  $6^{\circ}\text{C}/100\text{ m}$  (Tab. XIII. II). Astfel de corelații sunt menționate și pentru zăcăminte similare din Japonia (Miyazawa et al., 1971).

**Tabelul XIII. II.\***  
**Variată gradenților termici ai soluțiilor mineralizante**  
**din districtul metalogenetic Baia Mare.**

Zăcământul	Filonul	Gt <sup>0</sup> C/100 m
Ilba	Firizau	18
	Nepomuk	15
Nistru	Sofia	6
Săsar	Sofia X	10
	Sofia XXV	19
Herja	0	6,5
	2	6,5
	Sălău	6,9
Baia Sprie	Principal	9,7-36
Cavnic	Gutin	10
	Iosif	7,5
Băiuț	Băiuț	25
Vărătec	Ioan	10

\* Determinările corespund inclusiunilor fluide din cuarț, iar la Cavnic, inclusiunilor din sfalerit; Gt - gradientul termic.

În cadrul aceluiași filon, s-au remarcat, de ascunzătoare, valori mari și mici pentru gradență. Astfel, în filonul principal de la Baia Sprie, unde, începând de la zone de afioramente (orizontul +572 m) și până la orizontul XVI (-75 m) inclusiv, corespondător unei adâncimi de 647 m, s-au obținut valori ce variază de la un sector la altul, de la 9,7<sup>0</sup>C/100 m și până la 36<sup>0</sup>C/100 m. Analizând datele referitoare la gradență termică din Tab. XIII. III, se constată că în partea vestică a puțului Terezia se află valorile cele mai ridicate (22<sup>0</sup>C-36<sup>0</sup>C/100 m), iar în parteaestică a acestui sector, precum și la puțul orb nr. 1, se află valori mai scăzute.

**Tabelul XIII. III.**  
**Distribuția gradenților termici ai soluțiilor mineralizante**  
**și a conținutului în zinc a mineralizațiilor polimetalice**  
**din unele sectoare ale filonului principal de la Baia Sprie**  
**(Pomărleanu et al., 1985).**

Localizare	Orizontul	Zn%	T <sup>0</sup> C	Gt <sup>0</sup> C/100 m
Vest puțul Terezia	X	2,33	255	} 36,0
	XI	0,34	273	} 35,0
	XII	0,14	290	} 22,0
	XV	0,07	311	} 22,0
Est puțul Terezia	XI	1,56	299	} 16,0
	XV	0,90	331	} 16,0
Vest puțul orb. nr. 1	+455	-	232	} 9,7
	X	5,21	255	} 13,0
	XII	1,08	277	} 16,0
	XIV	0,81	305	} 16,0

Plecând de la valorile gradenților termici s-au constatat unele corelații între aceste mărimi și conținuturile unor microelemente din minerale, între gradență și aria de alterare hidrotermală a rocilor din vecinătatea filoanelor, precum și între gradență și inclinarea filoanelor.

#### 1.2. Relații între gradență și conținuturile unor microelemente

Valorile gradenților termici, de la un sector la altul, în cadrul filonului principal de la Baia Sprie, se coreleză cu variația conținuturilor unor elemente din mineralizația polimetalică (Tab. XIII. III). Astfel, în sectoarele extreme, unde conținuturile sunt ridicate în Zn, gradenții au valori relativ mici (9,7<sup>0</sup>C-16<sup>0</sup>C/100 m). Din tabelul menționat se mai observă o scădere a conținutului de Zn și o creștere a temperaturii spre orizonturile adânci.



De asemenea, unele corelații se evidențiază între temperatura de omogenizare a incluziunilor fluide din sfalerit și conținutul său în mangan (Pomarleanu, Neagu, 1987). În cazul gradienților normali, dacă se are în vedere creșterea conținutului de mangan cu adâncimea, se pot calcula și valorile gradienților de concentrație pentru acest element. În Tabelul XIII. IV., se constată că valorile gradienților de concentrație ai manganului din sfalerit variază, pentru filoanele de la Cavnic, între 0,023 % Mn/100 m și 0,070 % Mn/100 m, iar conținutul mediu în mangan de la 0,148 la 0,258 % Mn.

**Tabelul XIII. IV.**  
**Distribuția gradienților de concentrație în mangan**  
**din sfalerit și ai gradienților termici ai soluțiilor hidrotermale**  
**din filoanele: Gutin, Iosif și Kelemen a zăcământului Cavnic**  
**(Pomârleanu, Neagu, 1987).**

Filonul	Orizontul	Conținutul		Temperatura $^{\circ}\text{C}$	
		Mn%	Mn%/100m	Frec. max.	Gt $^{\circ}\text{C}/100 \text{ m}$
Gutin	+100	$M_3 = 0,153$	0,023	270-275	12,5
	-100	$M_4 = 0,200$		290-295	12,5
Iosif	+100	$M_4 = 0,148$	0,070	255-260	7,5
	-100	$M_5 = 0,228$		270-275	7,5
Kelemen	+100	$M_6 = 0,194$	0,031	250-255	5
	-100	$M_7 = 0,256$		260-265	5

<sup>x)</sup> - reprezintă media a n determinări pentru conținutul în Mn %

### 1.3. Relații între gradienți și aria de alterare hidrotermală

O altă semnificație a gradienților termici constă în evidențierea unei corelații selective între zonalitatea de alterare a rocilor din jurul corporilor filoniene și gradul de inclinare al filoanelor. Dacă se iau în considerare datele sintetizate de Stanciu (1973), cu privire la zonele de alterare hidrotermală, se constată că în cazul filonului principal de la Baia Sprie, cu inclinare de 80-90  $^{\circ}$  N și cu valori relativ mari ai gradienților, zona cloritizată are o grosime apreciabilă (60-170 m). În cazul filonului de la Nistru, cu inclinare mică (40-45  $^{\circ}$ N) și gradienți termici mici ( $6^{\circ}\text{C}/100 \text{ m}$ ), zona cloritizată a același tip de mineralizație (sulfuri polimetalice cuprifere), are o grosime de numai 10-40 m.

Prin analogie cu cele menționate mai sus, rezultă că arile de cloritizare, cu extindere relativ mare, sunt caracteristice gradienților termici mai ridicăți ai soluțiilor mineralizante și corporilor filoniene cu inclinare mare.

În concluzie se poate spune că unul dintre factorii metalogenetici care controlează pe de o parte, corelația dintre zonele de alterare și tipurile de mineralizații, și pe de altă parte, corelația dintre gradul de inclinare al filoanelor și zonele de alterare, este și gradientul termic al soluțiilor mineralizante.

## 2. Mecanismele de răcire ale soluțiilor mineralizante

Răcirea soluțiilor hidrotermale de la sursă și până la depunerea mineralelor de temperatură scăzută, a avut loc prin mai multe mecanisme (Barton și Toulmin, 1961). Cu ocazia studiului zăcământului hidrotermal filonian Vărătec (Baia Marc), s-a arătat că soluțiile hidrotermale, în drumul lor ascendent s-au răcit prin amestecul lor cu apele subterane și prin destindere adiabatică (Pomarleanu et al., 1972). Ulterior, luându-se în studiu zona de mineralizație de pe aliniamentul Baia Sprie-Șuior, s-a ajuns la aceleași concluzii, dar cu date mai concluzante.

Răcirea soluțiilor prin destindere adiabatică poate fi luată în considerare sub două aspecte: cel al destinderii adiabatice ireversibile și al fenomenului de fierbere (Pomarleanu et al., 1985).

În conformitate cu relațiile termodinamice expuse pe larg în capitolul anterior, cu diagrama entalpică-presiune, pentru sistemul H<sub>2</sub>O (Fig. V. 29.), elaborată de Pristorius și Sharp, citați de Barton și Toulmin (1961), și cu rezultatele asupra studiului incluziunilor fluide s-a făcut o estimare informativă a răcirii soluțiilor prin destindere adiabatică ireversibilă pentru mineralizațiile polimetalice și auro-argintifere de pe aliniamentul Baia Sprie-Șuior.



### 3. Determinarea direcției de curgere a soluțiilor mineralizante

Primele încercări de determinare a direcției de curgere a soluțiilor mineralizante s-au efectuat asupra mineralizației polimetale și auro-argintifere de la filonul Ioan din cadrul mineralizației Vărătec (Pomarleanu et al., 1972). Cu această ocazie, s-a remarcat la filonul Ioan, o scădere a temperaturilor de SSW spre NNE. Pe baza acestor observații s-a ajuns la concluzia că soluțiile, în drumul lor ascendent, au circulat într-un plan inclinat de la SSW spre NNE.

Ulterior, în cadrul filonului principal de la Baia Sprie, s-a arătat că soluțiile hidrotermale, în drumul lor ascendent, au circulat tot într-un plan inclinat, dar pe o direcție SSE-NNW (Fig. XIII. 8, Borcoș et al., 1973). Această orientare a direcției de curgere a soluțiilor a fost confirmată și de noi, nu numai pe baza datelor geotermometrice (prin temperaturi de la valori mai ridicate de  $500^{\circ}\text{C}$ , la orizontul XVI la SSE și până la temperaturi de  $190^{\circ}\text{C}$ - $200^{\circ}\text{C}$  în partea de NNW de la suprafață), ci și prin modul de distribuție al Pb, Zn și Cu în plan orizontal și vertical pe tot filonul principal (Pomarleanu et al., 1985).

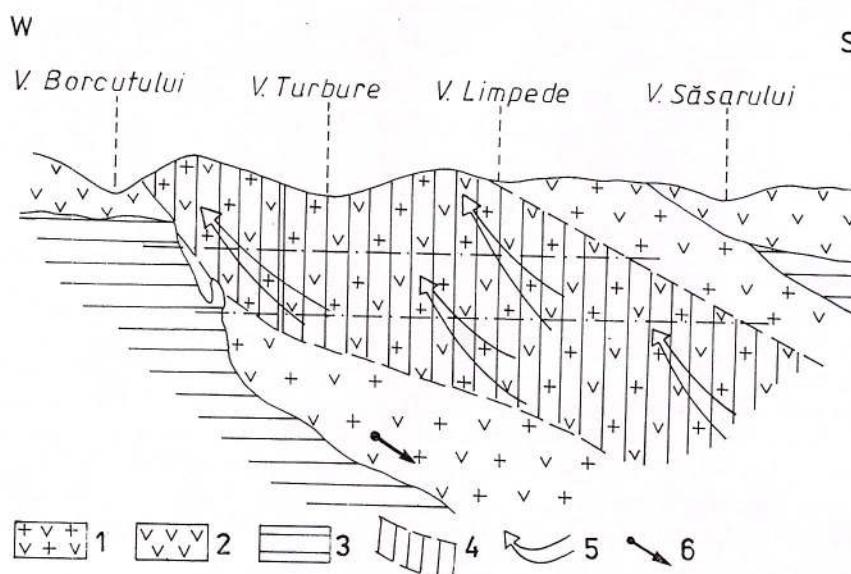


Fig. XIII. 8. Reprezentarea ipotecă a planului Valea Borculei-Valea Sasarului, în care se află și filonul principal de la Baia Sprie cu indicarea direcției de curgere a soluțiilor mineralizante: 1 - dyke; 2 - lavă; 3 - roci sedimentare; 4 - alterații hidrotermale; 5 - direcția de curgere a soluțiilor; 6 - inclinarea corpului andezitic (Borcoș, 1973).

### E. Geochimia soluțiilor mineralizante

Se cunoaște faptul că soluțiile mineralizante ce se conservă în inclusiunile fluide conțin numeroase elemente volatile printre care  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , hidrocarburi, etc și ioni de tipul  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , etc.

**Tabelul XIII. V.**  
Conținuturile în raport molar  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  din soluțiile mineralizante și temperatura de omogenizare a inclusiunilor fluide din quart, aparținând orizonturilor: +516 m, XV și XVI de la filonul principal, Baia Sprie (Pomarleanu et al., 1985).

Orizontul	Proba	$T^{\circ}$	Raportul molar $\text{CO}_2/\text{H}_2$
+516	1855	201	0,337
XV	1774	327	0,267
XVI	1758	315	0,112

Având în vedere că  $\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{CO}_2$  sunt principali constituienți volatili ai soluțiilor, în scopul determinării acestor elemente s-a aplicat metoda chromatografică în gaze. Primele rezultate de acest fel la noi în țară

sunt menționate în Tabelul XIII. V. Din examinarea acestui tabel se evidențiază o zonalitate pe verticală în distribuția  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$  din incluziunile fluide, în sensul creșterii valorilor raportului molar  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  ale soluțiilor, de la orizonturile adânci spre suprafață, în timp ce temperatura în același sens, scade. Astfel, pe o diferență de nivel de 591 m (între orizonturile +516 și XVI, temperatura de omogenizare variază între 201°C și 327°C, iar raportul molar  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  între 0,337 și 0,112.

O oarecare corelație există între raportul molar  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  al soluțiilor și tipurile de mineralizație. Astfel, în cazul cuarțului asociat cu marcasită, legat de mineralizația auro-argintiferă de la orizonturile superioare, conținutul de  $\text{CO}_2$  din soluții este mai ridicat decât în cazul mineralizației polimetalice cuprifere.

#### F. Geocronologie

Aprecierea varstei diferitelor tipuri de mineralizații, pe baza conținutului de Ar și K din incluziunile fluide, a atras atenția unor cercetători (Kormușin, Polavannai, 1976, etc) care au ajuns la rezultate informative interesante. Prin perfecționarea metodelor de analiză a raportului K/Ar din incluziunile fluide, se intrevăd mari perspective în determinarea geocronologiei mineralelor dintr-un anumit zăcămant.

#### G. Incluziunile fluide în prospecțiuni geologice

Studiile asupra incluziunilor fluide elaborate de noi, în decursul a peste patru decenii, au arătat că aceste incluziuni, alături de prospecțiunile geologice și geochemice, pot constitui indici utili pentru evidențierea unor noi arii cu mineralizații. Pe baza acestor studii s-au propus noi metode de prospectare: conturarea aureolelor de "aburire" cu incluziuni fluide ale rocilor prin observații microscopice și măsurători decrepitometrice; corelația între gradul de salinitate al soluțiilor din incluziuni și conținutul de cupru, corelația între incluziunile bioxid carbonice și conținutul în aur și altele.

##### 1. Conturarea aureolelor de "aburire" cu incluziuni fluide în rocile din jurul unei presupuse zone de mineralizație.

Sub influența soluțiilor pneumatolitice și hidrotermale, care au generat corporile de substanțe minerale utile, rocile din vecinătate au fost supuse diferitelor transformări (greizenizare, turmalinizare, silicificare, cloritizare, caolinizare, argilizare, adularizare, etc.), care au avut drept rezultat formarea unor minerale de neoformare, constituind astă numita aureolă de transformări vizibile (sau aureolă mineralologică) în jurul zăcămintelor.

După acțiunea de metamorfism asupra rocilor, prin formarea mineralelor de neoformare, soluțiile circulă în continuare prin roci, depunând urmele de microelemente pe o arie mult mai mare, conturând în jurul zăcămintelor aureola geochemicală.

Pe langă aceste aureole, sub influența acelorași soluții, în rocile inconjurătoare apar astă numitele aureole de "aburire" cu incluziuni fluide care depășesc cu mult limitele aureolelor geochemice. Acest fenomen se explică prin faptu că, soluțiile purificate prin filtrare de orice urmă de mineralizare, au pătruns mult mai adânc în microfisurile și microporii mineralelor din rocile inconjurătoare. Circulând în rocile inconjurătoare, acestea au cicatrizarat microfisurile din minerale prin formarea incluziunilor lichide și gazoase, care conservă resturi ale soluțiilor din care s-au depus mineralele filoniene.

Pentru conturarea aureolei de "aburire" cu incluziuni fluide secundare se recurge la observații microscopice asupra extinderii acestor incluziuni în rocile inconjurătoare și la metoda decrepitometrică (Pomarleanu, 1975).

##### 1.1. Corelații între rezultatele obținute prin prospecțiunile decrepitometrice și cele geochemice au fost menționate anterior (Pomarleanu, 1975).

##### 2. Corelații între gradul de salinitate și conținutul de cupru

Plecând de la studiul incluziunilor fluide din mineralizații și rocile inconjurătoare, o vădită implicație în prospecțiunea mineralizațiilor de tipul porphyry copper îl are și gradul de concentrație în săruri ale mediului din incluziuni.

Pentru ilustrare se iau în considerație rezultatele obținute pe probele dintr-un foraj. După cum rezultă din Figura XIII. 9., conținutul de cupru și valorile gradului de salinitate, exprimat în wt % NaCl, se coreleză prezentând minime și maxime în masa porfirelor monzodioritice cuarțifere de la Lăpușnicu Mare.



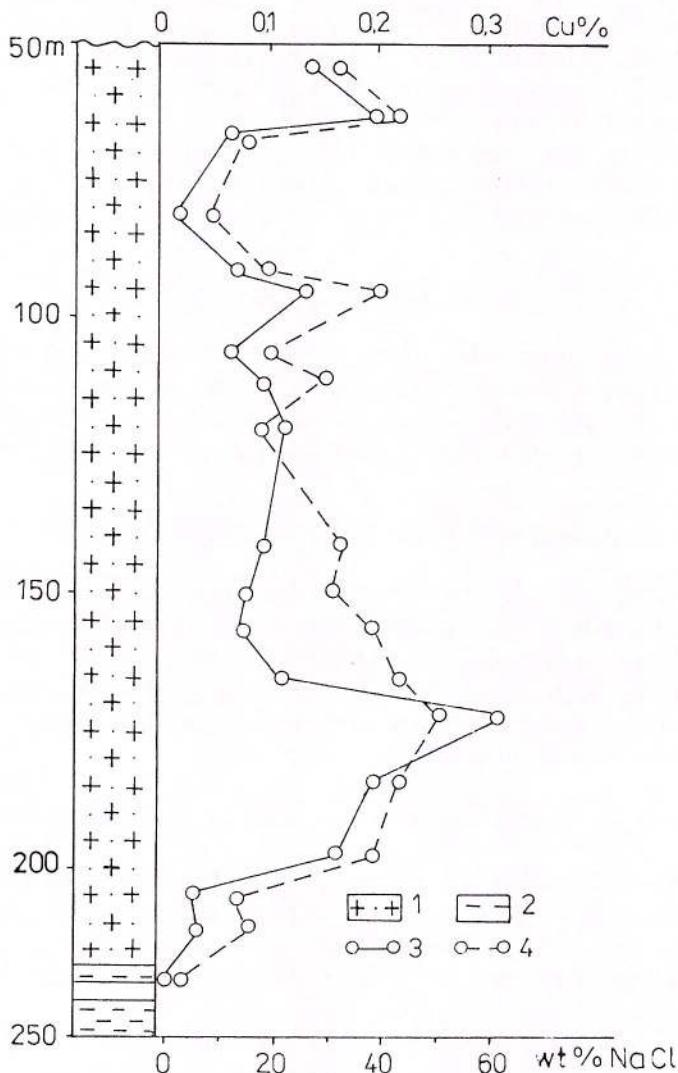


Fig. XIII. 9. Corelații între salinitatea incluziunilor fluide și conținutul de cupru, determinate pe probe colectate din carotele unui foraj, pe o adâncime de 200 m, din mineralizația porphyry copper de la Lăpușnicu Mare, Banat (Pomărleanu, Întorsureanu, 1985): 1 - roci monzodioritice cuarțifere cu mineralizație; 2 - corneene; 3 - distribuția cuprului; 4 - distribuția salinității.

### 3. Conținutul în $\text{CO}_2$ din incluziuni

In filoanele de cuarț aurifer din unele shear zones, s-a constatat predominarea incluziunilor fluide de  $\text{CO}_2$  pur și  $\text{CO}_2$  cu  $\text{H}_2\text{O}$ . În cazul mineralizației aurifere de la Slătinic-Bozovici (Banat) și Someșul Rece (Gilaș), particolele de aur sunt legate de zonele bogate în incluziuni bioxid carbonice și cu  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$  (Pomarleanu, Marza, 2001).

## CAPITOLUL XIV. PERSPECTIVELE CERCETĂRII INCLUZIUNILOR FLUIDE

Dacă se iau în considerare cele discutate în această lucrare referitoare la originea și transformările incluziunilor, metodele și instalațiile privind determinarea T, P, V și a chimismului incluziunilor, sistemele termodynamice și implicațiile lor în studiul incluziunilor fluide, aplicațiile incluziunilor în cercetarea formațiunilor

sedimentare, metamorfice și magmatische, precum și a zăcămintelor de minerale legate de acestea și până la semnificațiile lor în științele geologice și cele mrudite, se impune o prezentare sumară a principalelor perspective în acest domeniu.

Problema originii și transformărilor incluziunilor fluide încă nu este pe deplin elucidată. De aceea trebuie completată și corelată cu originea și transformările mineralelor gazdă de pe poziția fizică a solidului, cristalografici și concluziile asupra mecanismelor de formare a incluziunilor fluide din cristalele sintetice, obținute în condiții variate de  $T$  și  $P$  după modelele lui Lemlein (1973) expuse în peste 120 de lucrări.

Perfecționarea metodelor de cercetare microscopică se impune pentru studierea la temperaturi ridicate și de congelare ale incluziunilor sub 3 și 4 microni care predomină în mineralele rocilor sedimentare și metamorfice. Aceste incluziuni așteaptă milioane și milioane de ani să redea cercetătorilor secretele pe care le conțin.

Un mijloc de perfecționare a metodelor decrepitometrice constă în constituirea unor instalații portative, ușoare (sub 1 kg), capabile de a fi transportate pe teren în vederea conturării aureolelor de dispersie cu incluziuni fluide din rocile situate în apropierea unor presupuse mineralizări. Datele decrepitometrice ar trebui înmagazinate pe bandă magnetică la un casetofon pentru prelucrarea lor în laborator.

Referitor la chimismul incluziunilor fluide, este necesar să se intensifice relațiile de colaborare între geologi și chimici în vederea inițierii și dezvoltării cercetărilor privind compoziția fluidelor din incluziuni și în țara noastră cu implicații, destul de variate, în explicarea proceselor mineralogenetice.

Este știut că una dintre problemele nodale ale teoricii formării minereurilor, constă în cunoașterea și explicarea formelor de migrare a elementelor metalice din soluțiile hidrotermale. Pe baza datelor experimentale și ale calculilor termodinamice, până în prezent, s-au realizat unele progrese în acest domeniu, fără a se cunoaște care dintre formele de migrare se realizează în procesele naturale. Determinarea compozitiei soluțiilor din incluziuni oferă date mult mai precise de a explica formele de migrare ale acestor elemente și cunoașterea, totodată, a factorilor metalogenetici ce au acționat în timpul depunerii mineralizațiilor (prin analiza incluziunilor primare) și ale stadiilor ulterioare (prin analiza incluziunilor secundare).

Pe baza conținutului compoziției și elementelor soluțiilor hidrotermale din incluziuni, se poate explica mecanismul de deschidere hidrodinamică a sistemelor de fisuri cu implicații în explicarea rolului intensității mineralizației. Chimismul incluziunilor prezintă interes și pentru cunoașterea proceselor de metasomatoză, la un zăcămant, sau grupă de zăcăminte, din cadrul unei anumite provincii metalogenetice.

Evidențierea, prin microtermometrie, a elementelor volatile (de tipul  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ , etc.) în nodulii peridotitici, care s-au format la nivelul mantalei superioare și recurgerea la diagrame realizate prin diverse extrapolări pentru aprecierea factorilor termodinamici de formare a acestora, au doar un caracter informativ. Rezultatele cantitative ale acestor elemente din incluziuni oferă calcularea reală a temperaturii și presiunii la care s-au format nodulii. Corelarea acestor date se poate realiza și prin alte metode geotermometrice bazate pe determinarea conținuturilor unor elemente minore din noduli (Cap. VIII). Astfel de date sunt consemnate și de Marza.. (1986) din nodulii peridotitici de la Hoghiz (Perșani) și ar putea fi aplicate ca geotermometru în sistemul olivină - spinel.

Nu este exclus că o parte din elementele volatile în incluziunile secundare din noduli să provină din magma bazaltică ce a mășnit ridicarea acestora la suprafață. De aceea se recomandă determinarea elementelor volatile și apei din incluziuni în scopul utilizării lor la cunoașterea condițiilor de consolidare a diferitelor tipuri de bazalte.

De asemenea, este necesară evaluarea raporturilor izotopici ( $\text{C}$ ,  $\text{H}$ , etc.) și corelarea lor cu raportul  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  în vederea evidențierii caracteristicilor proceselor care au acționat în diferite stadii de mineralizare.

Pe baza valorilor izotopilor stabili de tipul  $\delta^{13}\text{C}$  din incluziuni se poate stabili sursa pentru  $\text{CO}_2$  a fluidelor care au acționat în timpul metamorfismului.

În domeniul geocronologiei, pentru cunoașterea varstei formațiunilor geologice și a zăcămintelor de minerale mrudite cu acestea, sunt necesare inițierea și dezvoltarea cercetărilor privind determinarea Ar și izotopilor săi, precum și a K din incluziunile fluide.

Eforturi susținute se îndreaptă și spre cunoașterea pH și a  $E_h$  soluțiilor din incluziuni. Valorile lor constituie parametri geochemici de decizie pentru caracterizarea mineralogenetică a diferitelor zăcăminte de minerale utile. În funcție de mărimea acestor parametri, se fac evaluări asupra gradului de dizolvare, transport și precipitatăre ale mineralelor, precum și trasarea limitelor zonelor de oxidare și reducere într-un zăcămant. Metode de perspectivă pentru determinarea pH și  $E_h$  soluțiilor din incluziuni sunt bazate pe rezonanța magnetică nucleară și determinarea raportului  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$  cu ajutorul spectroscopiei Raman.

Dacă până în prezent, prin aplicarea metodelor analitice instrumentale, au fost detectate peste 55 ele-



mente chimice, într-o incluziune de 10 microni, se intrevede, determinarea aproape a tuturor elementelor din sistemul periodic.

Incluziunile fluide ridică unele aspecte cu privire la îmbunătățirea programelor analitice de chimie și termodinamică cu caracter teoretic și practic referitoare la schimbările de stare, a punctelor critice, a ecuației Van der Walls, mișcarea browniană și altele.

La schimbările de stare și ale punctelor critice, paralel cu diagramele clasice aparținând sistemelor cu unul și mai mulți compoziții, alura curbelor izotermice, izocorice, etc poate fi urmărită, după cum s-a incercat în Cap. V, prin ilustrare cu microfotografii aparținând diferitelor tipuri de incluziuni fluide prin experimentări microtermometrice.

Ecuația de stare clasică a lui Van der Walls, deși a fost verificată și confirmată prin date experimentale, totuși în domeniul teoriei efectelor fizice, legate de constantele  $a$  și  $b$ , ridică unele probleme discutabile. Pe lângă acestea, cercetările ulterioare au demonstrat că ecuația amintită nu poate fi aplicată în condiții de temperaturi și presiuni ridicate ale fluidelor volatile. De aceea, s-au propus mai multe ecuații de stare pentru a înălța aceste inconveniente. Dintre acestea, o atenție trebuie să se acorde ecuației Redlich-Kwong cu vădite implicații nu numai în chimie, ci și în sistemele geochemice naturale din incluziunile fluide.

În capitolele anterioare s-a arătat că principaliile compoziții existență în incluziunile fluide sunt:  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2S$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $CaCl_2$ , etc. Cu ajutorul sistemelor termodinamice cu unul până la patru compoziții, de tipul celor menționate, s-au determinat parametrii termodinamici TPVX (temperatură, presiune, volum, respectiv, densitate și concentrație) ai incluziunilor din unele formațiuni geologice și ale zăcămintelor de minereuri, cu implicații în geotermometrie și la unele probleme de geochemie teoretică și aplicativă. De aceea, în acest domeniu se prevăd perspective mari de cercetare a incluziunilor fluide.

Trebuie să se rețină, printre multe altele, că după valorile obținute ale TPV a incluziunilor fluide din mineralele rocilor metamorfice se pot delimita zonele cu diferite grade de metamorfism.

Valorile parametrilor intensivi ajută la evidențierea unor compoziții apelând la unele constante critice specifice compozițiilor respectivi.

Pe baza diagramelor TPV pentru  $CH_4$  din incluziuni se poate determina presiunea minimă de formare a mineralelor.

Referitor la sistemele termodinamice cu unul, doi, trei și mai mulți compoziții este necesar să se inițieze și dezvoltarea unor cercetări nu numai asupra parametrilor intensivi de tipul TPX ci și ale celor extensivi HSU (entalpie, entropie și energie internă). Corelarea dintre acestea este necesară în vederea evidențierii unor noi domenii de cercetare a rocilor și mineralelor pe bază de incluziuni fluide. Sub acest aspect pot fi menționate unele corelații între T și U cu privire la explicarea mecanismelor de răcire ale soluțiilor mineralizante prin fenomenul de destindere adiabatică reversibilă și ireversibilă.

De asemenea, este necesară inițierea și dezvoltarea unor cercetări prin studierea în comun a TPV și HSU pentru determinarea aspectelor energetice ale mecanismelor de omogenizare, decrepitare și ale schimbărilor celor trei stări de agregare (lichid-gaz-solid) conținute în incluziunile fluide.

În cazul magmatismului, și al diferențiatelor sale, se recomandă cercetarea masivelor de roci eruptive în scopul determinării relațiilor planelor cu incluziuni fluide cu orientarea mineralelor componente din timpul intruziunii și al planelor de crăpături naturale legate de cinetica internă a acestor masive.

Studiul planelor cu incluziuni fluide din roci magmatische înlesnește explicarea mișcărilor diferențiale ale magmei, a direcției de intruziune, respectiv de curgere a magmei și determinarea principalelor stadii de consolidare ale rocilor magmatische.

În altă ordine de idei, și nu în ultimul rand, este necesar să se acorde atenția cuvenită determinării relațiilor planelor cu incluziunile fluide, de diferite generații, circulației fluidelor și alterării rocilor ca rezultat al proceselor pneumatolitice și hidrotermale ce au acționat după formarea rocilor și implicațiile acestor date în prospecție.

La semnificațiile cristalogenetice ale incluziunilor fluide trebuie să se inițieze cercetări asupra relațiilor dintre cristalele care conservă incluziuni și morfologia lor, pentru a se clarifica mecanismele de formare ale incluziunilor primare și secundare, care au deopotrivă forme de cristal negativ, sau sunt xenomorfe.

Perspectivile se deschid și în explicarea proceselor exogene care au generat formațiunile sedimentare: rocile detritice și evaporite.

În domeniul stratigrafiei cercetările efectuate până în prezent au fost orientate asupra determinării succesiunii de depunere a diferitelor strate de roci și concluziilor ce se desprind asupra evenimentelor de ordin tectonic, stratigrafic, litostratigrafic, paleontologic, etc., ce au acționat în trecutul geologic, fără a lua în considerare originea materialului detritic a acestor roci. Din acest motiv, posibilități mari de cercetare revin



stratigrafilor, pentru studiul incluziunilor fluide, considerate pe drept cuvant "amprente" de identificare a naturii de proveniență ale granulelor detritice din gresii, cuarțite și conglomerate.

Paralel cu studiile stratigrafice asupra gresiilor din partea nordică a platformei moldovenești sunt necesare și cercetări mineralogice pentru determinarea unor minerale, între care pirop violet și moissanit, minerale caracteristice paragenezei diamantifere.

Determinarea ocurenței, naturii, cantității, compoziției și comportării fluidelor din incluziunile din sare, este necesară pentru clarificarea proceselor initiale care au dus la formarea zăcămintelor de sare primără, a proceselor de recristalizare de lungă durată, care au avut loc ulterior, precum și la evitarea unor accidente (explozii) la locurile de muncă în subteran. Cunoașterea acestor factori deschide perspective și în vederea selectării și amplasării rezervoarelor de depozitare, pe termen lung, a rezuduurilor nucleare și la explorarea unor noi zone de sare și săruri de potasiu.

Dacă fiind faptul că zăcămintele de sare se află în apropierea zăcămintelor de gaze naturale și de petrol, cercetarea incluziunilor fluide din sare constituie, totodată, și o metodă suplimentară de prospectare și estimare ale rezervoarelor de gaze naturale și petrol.

În evaluarea condițiilor termodinamice ale mineralelor trebuie să se acorde o prudență deosebită incluziunilor bifazice preponderent gazoase (uneori numai monofazice gazoase) și celor preponderent lichide coexistente într-o succesiune din același cristal, sau chiar în același camp microscopic.

Ambele incluziuni pot lua naștere prin două mecanisme distincte: prin necking down unei incluziuni primare, ulterior formării mineralelor și prin fierberea soluțiilor concomitent cu formarea cristalelor.

Incluziunile provenind prin necking down a unei incluziuni mai mari și separarea lor în două incluziuni cu diferite grade de umplere, sunt secundare, dispuse pe o anumită direcție, în același plan și uneori comunică printr-un canal capilar (Cap. II, Pl. II, 2, Fig. 4). Cele care au luat naștere prin fierberea soluțiilor sunt primare, au o orientare nedefinită, uneori dispuse în plane diferite în interiorul cristalelor (Cap. V, Pl. V, 4, Fig. 5, 6).

Din cele menționate în această lucrare s-au arătat implicațiile studiului incluziunilor aproape în toate științele geologice și în unele domenii ale științelor fizico-chimice. De aici rezultă că obiectul incluziunilor fluide a depășit domeniul său zise "termobarogeochimic" și a devenit ca atare o știință de sine stătătoare, fundamentată pe principii termodinamice, geologice, tectonice și geochemice și care și-a ocupat locul de mult rezervat în programele universitare de profil geologic din multe țări.

Având în vedere realizările obținute este necesar înălțarea unor paradoxuri care mai persistă în acest domeniu. Dacă în tratatele vechi de petrografie și mineralogie (Zirkel 1893, Rosenbuch, Wulffing, 1924, etc.) s-au acordat spații largi problemei incluziunilor fluide, în acele contemporane, destul de diversificate, de ordin geologic, geochemical și geofizic, astfel de mențiuni aproape lipsesc cu desăvârșire.

Deși apar, zi de zi, în acest domeniu numeroase lucrări în diferite reviste de specialitate (petrografie, stratigrafie, mineralogie, geochemistry, etc) incluziunile fluide continuă să fie ignorate încă de mulți specialiști. Ele sunt tratate ca "impurități" și "accesorii" deși conțin în microcavitatele lor "martori" de soluții și topituri din care s-au format mineralele și rocile. Fără îndoială, timpul nu permite unui specialist dintr-o ramură restrânsă a științelor geologice, să se documenteze în mai multe domenii înrudite. În secțiunile microscopice obișnuite pe care el le studiază, numai într-o singură granulă de mineral se află milioane și milioane de incluziuni. Acestea, în calitate de mesagere, îi invită pe cercetători să le observe și să le asculte ce ele doresc să le comunice despre întreaga istorie a rocilor și a mineralelor de pe teritoriul țării noastre, de la formarea lor și până în prezent.

Un alt aspect paradoxal, în atenția chimistilor, este cel referitor la determinarea compoziției chimice a unui mineral dat. Analiza respectivă, oricât de minuțios ar fi executată, nu reflectă compoziția reală a acestuia, deoarece prin sfârșitarea probelor, pentru analiza mineralului respectiv, nu se ține seama de elementele volatile și de extractele apoase din incluziunile fluide care sunt eliminate. Din acest motiv analiza respectivă reflectă doar o analiză parțială și nu una globală a mineralului respectiv.

De asemenea, în programele analitice de chimie, fizică, cinetica gazelor, sau de termodinamică, la lucrări practice în experiențele referitoare la studiul mișcării browniene, se pot evita instalațiile complexe și greoaie, prin observarea în secțiuni microscopice a incluziunilor fluide de ordinul micronilor în care bulele de gaz sunt într-o continuă agitație termică.

Dacă luăm în considerare aspectele generale ale incluziunilor fluide din minerale, semnificațiile și perspectivele de dezvoltare ale cercetărilor din acest domeniu se recomandă introducerea și în facultățile de profil de la noi din țară a unui curs facultativ, în anii superioiri, referitor la incluziunile fluide.



Pentru a intregi cele cateva perspective referitoare la inclusiunile fluide, ca mesaje ale unui trecut îndepărtat de pe teritoriul ţării noastre, se cuvine și elaborarea unor modele mineralogice și pentru faciesurile metamorfice în scopul explicării și aprofundării unor probleme ale etapelor de metamorfism regional.

### Bibliografie

- Andersen, T., Whitehouse, M. J., Burke, E. A. J. (1997) Fluid inclusions in Scourian granulites from Lewisian complex of NW Scotland: evidence for CO<sub>2</sub>-rich fluid in Late Archaean high-grade metamorphism. *Litos*, 40/2-4, 93-104.
- Anderson, J. J. (1945) Deformation planes and crystallographic directions in quartz. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 56, 409-430.
- Anderson, A. J., Clark, A. H., Xin-Pei, Ma., Palmer, G. R., MacArthur, J. D., Roedder, E. (1989) Proton induced X-ray and gamma-ray emission analysis of unopened fluid inclusions. *Econ. Geol.*, 84, 924-939.
- Roedder, E., Campbell, J. J., Teesdale, W. J. (1991) Application on the high-resolution scanning proton microprobe to analysis of *in situ* fluid inclusions. *Plinius* nr. 5, ECROFI XI, 4-5, Milano.
- Akizuki, M. (1967) Electron microscope observations of liquid inclusions in fluorite from Mississippi valley type deposits of America. *Sci. Rept. Tohoku Univ.*, III series, 10, nr. 2, 49-54.
- Aurisicchio, C., De Vivo, B., Frezzotti, M. L., Scribano, V. (1989) Geobarometry of ultramafic nodules and xenocrysts from Etna Volcano on the basis of CO<sub>2</sub> inclusions, Sicily, Italy. ECROFI X, Abstract 6, London.
- Barbu, A. (1959) Analiza structural petrologică a masivului Iacobdeal-Turcoaia (Dobrogea de Nord). Autoreferat, teza de doctorat, Iași, 32 p.
- Barth, T. F. W. (1951) The feldspar geologic thermometer. *Neues Jahrbuch für Min. Abh.*, 82, 119-129.
- Barton, P. M., Roedder, E. (1977) Environment of one deposition in the in the Creede mining district, San Juan Mountains, Colorado; Part III, Progress toward interpretation of the chemistry of the ore-forming fluid for the OH vein. *Econ. Geol.*, 72, 1-24.
- Barton, P. B. Jr., Toulmin, P. (1961) Some mechanisms for cooling hydrothermal fluids. *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 424 D, 348-352.
- Behar, F., Pineau, F. (1979) Analyse de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, hidrocarbures des inclusions fluides par chromatographie en phase gazeuse: application aux fentes et aux roches métamorphiques. *Bull. Mineral.*, 102, 611-622.
- Bennett, B., Parry, S., Christoula, M. (1991) Determination of Cl, Br and Na in fluid inclusions by neutron activation analysis. *Plinius*, nr. 5, ECROFI XI, 23, Firenze.
- Benison, K. C., Goldstein, R. H., Wopenko, B., Burruss, R. C., Posteris, J. D. (1998) Extremely and Permian lakes and ground waters in North America. *Nature*, 392, 911-914.
- Berbeleac, I. (1988) Zăcămintele minereale și tectonica globală. Edit. tehnică globală, București, 327 p.
- Lazăr, C., Anastase, S. (1987) Gould occurrences from Voia, Metaliferi Mountains. Univ. București, v. special, 19-31.
- Berdnikov, N. V., Karsakov, L. P., Kosâghin, Iu. A. (1986) Termobarogeochemical aspects of metamorphism of granulitovoi facies. Termobarogeochemistry of endogenous protosov. *Sbornik nauchnâh trudov*, 20-24, Vladivostok.
- Bodinier, J. L., Dupuy, C., Dostal, J., Merlet, C. (1987) Distribution of trace transition elements in olivine and pyroxenes from ultramafic xenoliths. Application of microprobe analysis. *Amer. Miner.*, 72, 902-913.
- Bodnar, R. J. (1983) A method of calculating fluid inclusion volumes based on vapor bubble diameters and P-V-T-X properties of inclusion fluid. *Econ. Geol.*, 78, 535-542.
- Beane, R. E. (1980) Temporal and spatial variations in hydrothermal fluid characteristics during vein filling in pre-ore cover overlying deeply buried porphyry copper-type mineralization at Red Mountain, Arizona. *Econ. Geol.*, 75, 876-893.



- Boiron, M. C., Dubessy, J., Andre, N., Briand, J. L., Lacour, P., Mauchien, J. M., Mermet, J. M. (1991) Analysis of mono-atomic ions in individual fluid inclusions by laser-produced plasma emission spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 917-923.
- Bolgiu, O., Manilici, V. (1976) Aplicarea metodei dilatometrice la determinarea temperaturii de cristalizare a mineralelor și rocilor. *St. cerc. geol., geofiz., geograf., geologică*, T. 21.
- Borcoș, M. (1973) Unele observații privind semnificația relictelor magmatice din mineralele rocilor vulcanice. *Anal. Univ. București*, **XXII**, 23-30.
- , Dimitrescu, R. (1969) Contribuții la determinarea condițiilor fizice ale metamorfismului regional din Munții Apuseni. *Stud. și cerc. geol., geofiz., geograf., Seria Geologie*, T. **14**, nr. 2, 363-374.
- Borisenko, A. S. (1982) Analiz solevogo sostava rastvorov gazovojidkikh vklucenii v mineralah metodom kriometrii. V. knighe *Ispol'zovanie metodov termobarogheohimii*, 37-47. Moskva.
- Boyle, R. (1672) *Essay about the origine and virtues of gems*. Edit. William Cobdig, London, 185 p.
- Brewster, D. (1826) Über das Daseyn zweier neuen, miteinander nicht mischbaren und merkwürdige physikalische Eigenschaften zeigenden Flüssigkeiten in den Höhlungen gewisser Mineralien. *Ann. Phys. und Chem.*, **7**, 469-489.
- Burlinson, K. (1987) A practical decription instrument and its application in research and exploration. IX<sup>th</sup> Symposium on fluid inclusions. Univ. Porto, *Abstracts*, 17-18.
- Caron, J. P. (1961) Premiers données sur la composition de certains reliquets magmatiques. *Compt. rend. Acad. Sci., Paris*, **253**, 2016-2018.
- Castaing, R., Bizouard, H., Clochiatte, R., Havette, A. (1978) Quelques applications de la microsonde électronique et de l'analyseur ionique en mineralogie. *Bull. Minéral.*, **101**, 245-262.
- Cheney, S. R. N., Rankin, A. H. (1989) The use of laser ablation microprobe (LAMP) attached to an inductively coupled plasma spectrometer for the elemental analysis of individual fluid inclusions. *Abstracts, ECROFI X*, 21, London.
- Chivas, A. R., Wilkins, R. V. T. (1977) Fluid inclusions studies in relation to hydrothermal alteration and mineralization at the Kolonla porphyry copper prospect, Guadalcanal. *Econ. Geol.*, **72**, 153-169.
- Cioflica, G., Jude, R., Lupulescu, M., Calotă, C. (1996) Mineralizația "porphyry copper" de la Lăpușnicu Mare. *St. cerc. geol.*, **41**, 17-29.
- , Vlad, S. (1977) Outline on the present state of skarn knowledge in Romania. *Rev. Roum. géol. géophys. géogr.*, **21**, 11-17.
- (1970) Étude des inclusions vitreuses et de leur altérations: un exemple régional de Alpes dolomitiques (région de Bolzano, Italie). *Bull. Suisse de Min. et. Pétr.*, T. 0/1, 59-67.
- Clochiotti, R. (1975) Glassy inclusions in crystals of quartz: thermo-optical and chemical studies and petrological applications. *Soc. Géol. France, Mémoires, New Series*, **54**, 96 p.
- Cloke, P. L., Kesler, S. E. (1979) The halit trend in of hydrothermal solutions. *Econ. Geol.*, **74**, 1823-1831.
- Cobârzan, A., Căprăș, D. (1997) Mineralizații auro-argintifere asociate epimetamorfitelor din Apusenii nordici. *Rev. Minelor*, **72/3**, 6-9.
- Collins, P. I. F. (1979) Gas hydrates in CO<sub>2</sub> bearing fluid inclusions and use of freazing data for estimation of salinity. *Econ. Geol.*, **74/6**, 1435-1444.
- Costăchescu, N. (1905) *Gazurile cuprinse în sare și în vulcanii de găd din România*. Edit. "Dacia" Iași, 101 p.
- Coveney, R. M., Kelly, W. C. (1971) Dawsonite as a daughter mineral in hydrothermal fluid inclusions. *Contr. mineral. petrol.*, **32**, 334-342.
- Cuney, M., Pagel, M., Touret, J. (1976) L'analyse de gaz des inclusions fluides par chromatographie en phase gazeuse. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, **99**, 169-177.

- 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.
- Czamanske, G. K., Roedder, E., Burns, F. C. (1963)** Neutron activation analysis of fluid inclusions for copper, magnesite and zinc. *Science*, **140**, 401–403.
- Damman, A. H., Kars, S. M., Touret, J. L. R., Rieffe, E. C., Kramer, J. L. A. M., Vis, R. D., Pintea, I. (1996)** PIXE and SEM analysis the K-alteration zone of the Roșia Poieni porphyry Cu deposit, Apuseni Mountains, Romania. *Eur. J. Mineral.*, **8**, 1081–1096.
- Davy, Sir Humphry (1822)** Sur l'état où se trouvent l'eau et les matières aéiformes dans le cavites de certains cristaux. *Ann. Chim. et Phys.*, **21**, 132–143.
- Deicha, G. (1951)** Les phases fluides dans les phénomènes pétrogénétiques: le témoignage des inclusions liquides et gazeuses face ou thères. *Bull. Soc. Géol. de France*, 6-ème série, **I/7**, 597–610.
- Delhay, M., Dhamelincourt, P. (1975)** Raman microprobe and microscope with laser excitation. *Jour. Raman Spectroscopy*, **3**, 33–43.
- Dellwig, L. F. (1955)** Origin of the saline of Michigan. *Journal of sedimentary petrology*, **25/2**, 83–110.
- Demars, C., Pagel, M. (1994)** Paléotemperatures et paléosalinités dans les grès du Keuper du bassin Paris: Inclusions fluides dans les minéraux authigènes. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, **319**, série II, 427–434.
- . Deloule, E., Blanc, P. (1996) Cathodoluminescence of quartz from sandstones: Interpretation of the UV range by determination of trace element distribution and fluid inclusion P-T-X properties in authigenic quartz. *Am. Mineralogist*, **81**, 891–901.
- Demin, I. A. (1971)** Parametru oreola proparivaniia i kompleksnii harakteristiki dekrepetofoniceskikh i gheohimiceskikh anomalii. *Vestnik Moskovskovo Univ. Gheologhia*, Nr. 4, 83–91.
- Dhamelincourt, P., Beny, J. M., Dubessy, J., Poty, B. (1979)** Analyse d'inclusion fluides à la microsonde MOLE à effet Raman. *Bull. Minéral.*, **102**, 600–610.
- Diamond, L. W. (2001)** Review of systematics of CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O fluid inclusions. *Lithos*, **55**, 1–4, 69–99.
- Djuni, V. S., Kuznetsov, A. G. (1985)** Perimenimosti kompleksnovo dekrepitationno-termoluminescentnovo analiza pri mineralovo-petrograficskikh issledovaniyah mestorojdenii nerudnâh poleznâh iskopemâh. Termobarometriia i gheochimiia rudoobrazuiuchih fluidov. *Tezisâ dokladov VII vsesoiuznovo soveščaniia*, Abstract, 83–84.
- Dolgov, I. A., Simonov, V. A. (1975)** Issledovanie gazovo-jidkikh vklucenii pri nagrevanii više temperatur gomogenizaciji. *Termobarogeochimiia i gheneticskaia mineraloghiia*. Novosibirsc, 121–128.
- . Tomilenko, A. A. (1978) Tip vklucenii v metamorficskikh mineralov. Termobarogeochimiia v gheologii. (*Tezisi VI, V sesiuz. sovešci. po termobarogeochimia*), Vladivostok, 116–118.
- Doroфеева, В. А., Наумов, Г. Б. (1974)** Rasciot kislotnosti ghidrotermalinâh rastvorov. *Geochimiia*, **7**, 987–995.
- Dubessy, J., Boiron, M. C., Moissette, A. (1991)** New analytical possibilities of Micro-Raman spectrometry in fluid inclusions studies. *Plinius*, **5**, ECROFI XI, 62–63.
- . Burneau, A., Dhamelincourt, P. (1987) Control parameters of gas analysis in fluid inclusions by Micro-Raman spectroscopy. IX <sup>th</sup> Symposium on fluid inclusions, Univ. Porto, *Abstract*, 33–34.
- . Ramboz, C. (1987) The history of organic nitrogen from early diagenesis to amphibolite facies: mineralogical, chemical, mechanical and isotopic implication. IX <sup>th</sup> Symposium on fluid inclusions, Univ. Porto, *Abstract*, 31–32.
- En-Naciri, Barbanson, L., Touray, J. C. (1997)** Brine inclusions from the Co-As (Au) Bou Azzer district, Anti-Atlas Mountains, Morocco. *Econ. Geol.*, **92**, 360–365.
- Erniakov, N. P. (1944)** Opredelenie temperatur obrazovaniia ghidrotermalnâh mineralov putiom izuceniiia judkikh vklucenii. *D. A. N. SSSR*, **45**, nr. 5, 217–219.

- (1949) O pervicino-vtoricinâh vkliucenijah v mineralâh. *Min. sb. Livovsk. gheol.*, nr. **3**, 23-27.
- (1957 a) Vklicenija matocinâh rastvorov mineralâh i ih znacenje dlja teorii i praktikii. *Tr. VNIIP*, 1/2, 173-175.
- (1972 a) Gheochimiceskaia sistemâh vkliucenii v mineralâh. Izd-vo "Nedra" Moskva, 375 p.
- Erwood, R. J., Kesler, S. E., Cloke, P. L. (1979)** Compositionally distinct saline hydrothermal solutions. Naica Mine, Chihuahua, Mexico. *Econ. Geol.*, **74**, 95-108.
- Fernández-Caliani, J. C., Casquet, C., Galán, F. (1996)** Complex multiphase fluid inclusions in wollastonite from the Mérida contact-metamorphic deposit, Spain: evidence for rock/HCl-rich fluid interaction. *Eur. J. Mineral.*, **8**, 1015-1026.
- Filip, D. (1972)** Measuring device for temperature and acoustic oscillation parameters. *Anal. st. Univ. Iași, sect. I, b. Fizică*, T.XVIII, fasc. 1, 85-86.
- Gaál, G., Isohanni, M. (1979)** Characteristic of igneous intrusions and various wall rocks in some precambrian porphyry copper-molybdenum deposits in Poljjanmaa, Finland. *Econ. Geol.*, **74**, 1198-1210.
- Geguzin, Ia. E. (1975)** Mechanism i kinetika preobrazovaniâ formâh vkliucenii v kristallah. În carte : "Problemy sovremennoi kristallografi". Edit. "Nauka", 110-127.
- Goldstein, R. H. (2001)** Fluid inclusions in sedimentary and diagenetic systems. *Lithos*, **55**, 1-4, 159-193.
- Griggs, D. T. (1967)** Hydrolitic weakening of quartz and other silicates. *Geophys. J. Roy. Astron. Soc.*, **14**, 19-31.
- Grisina, S. N. (1985)** Opredelenie serovodoroda metodov kriometrii: Termobarometria igheochimiia rudoobrazuiu sah fluidov: Tezish Dokladov VIII Vecsoiuznovo sovescianiiia, Part I. **63**.
- Guilhaumou, N., Cordon, S., Durand, C., Sommer, F. (1998)** P-T conditions of sandstones silicification from Brent group (Dunbar, North Sea). *Eur. J. Mineral.*, **10**, 355-366. Stuttgart.
- , Dhamelincourt, P., Touray, J. C., Touret, J. (1981) Étude des inclusions fluides du système  $N_2$ - $CO_2$  de dolomites et de quartz de Tunisie septentrionale. Données de la microcryoscopie et de l'analyse à la microsonde à effet Raman. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 657-673.
- , Szydlowski, N., Pradier, B. (1989) Characterization of hydrocarbon fluid inclusions by infrared and fluorescence microspectrometry. ECROFI X, London. *Abstract*, 40.
- Henley, R. W., McNabb, A. (1978)** Magmatic vapor plumes and ground-water intercation in porphyry copper emplacement. *Econ. Geol.*, **73**, 1-20.
- Heyen, G., Dubessy, J., Ramboz, C. (1982 a)** Simulation des équilibres de phase dans le système  $CO_2$ - $CH_4$ - $C_2H_6$  en dessous de 50 °C et de 100 bar. Application aux inclusions fluides. *C. R. Acad. Sc. Paris, t. 294, Sér. II*, 261-264.
- , Ramboz, C., Dubessy, J. (1982 b) Simulation des équilibres de phase dans le système  $CO_2$ - $CH_4$  en dessous de 50°C et de 100 bar. Application aux inclusions fluides. *C. R. Acad. Sc. Paris, T. 294, Sér. II*, 303-306.
- Hitarov, D. N., Malinin, S. D. (1956)** Eksperimental'naia harakteristika ciasti sistem  $H_2O$ - $CO_2$ . *Gheochimiia*, nr. **3**, 18-27.
- , Rengarten, E. V., Lebedeva, N. E. (1958) Chimiceskii sostav jidkikh vkliucenii islandskovo spat i voporosâ ghenezisa. *Gheochimiia*, nr. **3**, 214-221.
- , Vovk, N. P. (1963) Usoversenyvanii konduktometriceskii metod opredelenii mikrokolicestv uglekisloto v gazovo-jidkikh vkliucenijah. *Trud. Inst. mineral., geochim. i kristalochim. red. elementov*, **18**, 142-146.
- Hollister, L. S., Burrus, R. C., Henry, D. L., Hendel, E. M. (1979)** Physical conditions during uplift of metamorphic terranes, as recorded by fluid inclusions. *Bull. Mineral.*, **102**, 562-568.
- Horn, E. E., Traxel, K. (1985)** Fluid inclusion investigations with the proton microprobe (PIXE). Symposium european current research on fluid inclusions (ECROFI), VIII, Göttingen. *Abstract*, **76**.

- Ianovici, V., Vlad, ș., Borcoș, M., Boștinescu, S. (1977) Alpine porphyry copper mineralisation of west Romania. *Miner. Dep.*, **12**, 307-317.
- Idriceanu, Tr., Erhan, V., Iorga, N. (1965) Considerații cristalogenetice și geotermometrice asupra cristalelor de cuart din riolitul de la Roșia Montană. *Anal. Șt. Univ. "Al. I. Cuza"*, Iași, seria geol.-geogr., **XI**, 1-6.
- Ingerson, E. (1947) Liquid inclusions in geologic thermometry. *Amer. Mineral.*, **32**, 375-388.
- Ioanid, G., Ruscior, R., Pomârleanu, V. (1984) Aparat pentru prospectuți de crepitofonice. *Brevet Inv. nr. 85217*, OSIM, București, 5.
- Imai, H. (1978) Geological studies of the mineral deposits in Japan and East Asia. Univ. of Tokio-Press.
- , Tachenouchi, S. (1971) Report of the Japanese Committee on the inclusions in minerals. *Jour. Mining Metall.*, Inst. Japan, **87**, nr. 1001, 546-560.
- Istrate, C. I. (1894) *Sarea din sarmițele din România*, Edit. Gjobl., București, 100 p.
- Întorsureanu, I., Pomârleanu, V., Neguț, Gh., Serafimovici, V., Ștreangă, V., Anastasie, Ș., Ștefănescu, A., Voicu, M. (1985) Contributions à la connaissance de la minéralisation aurifère de la Slătinic-Bozovici (Banat). *D. S. Inst. Geol. Geof.*, **LXIX**, (1982), 41-59.
- , Pomârleanu, V., Neguț, Gh. (1984) Contribuții la cunoașterea mineralizației porphyry copper de la Lăpușnicu Mare. *D. S. Inst. Geol. Geof.*, **XLVIII/2**, 39-56.
- Kalinjnjai, V. A. (1954) Izmerenie pokazatelei prelomlenija svobodnâh jidkostei i matocinâh rastvorov, zaključennâh v mineralah na stolike Fedorova. *Min. sb. Livovsk. geol. ob-va*, nr. **7**, 315-344.
- (1957) K rezulitatam onpedeleniia pH rastvorov jidkikh vkliucenii. *Geochimiia*, nr. **1**, 77-79.
- (1958) Usoveršenstvovannaja mikrotermokamera dlja analiza jidkikh vkliucenii. *Trudh VNIIP T.II/2*, Issledovaniia mineraloobrazujuščih rastvorov, 43-47.
- (1971) Perenopolnenie jidkikh vkliucenii v mineralah i evo gheneticeskoe znacenie. *Mineral. sb. Livov Univ.*, **25/2**, 124-131.
- (1975) Stadijnosti pegmatitovogo proçessa i voprosi ghenezisa akτessornâh redkometalinâh mineralov. *Geol. Jurnal.*, **36/1**, 71-81.
- (1982) Osnovs ucenija o mineraloobrazuiuščiâh fliudah. Kiev Naukova Dumka, 238 p.
- Kamilli, R. J., Ohmoto, H. (1977) Paragenesis, zoning, fluid inclusion and isotopic studies of Finlandia vein, Colqui district, Central Peru. *Econ. Geol.*, **72**, 950-982.
- Kavalieris, I., Walshe, J. L., Halley, S., Harrold, B. P. (1990) Dome-related gold-mineralization in the Pani volcanic complex, North Sulawesi Indonesia: A study of geologic relations, fluid inclusions and chlorite compositions. *Econ. Geol.*, **83/6**, 1208-1225.
- Kelly, W. C., Burgio, P. A. (1983) Cryogenic scanning electron microscopy of fluid inclusions in ore and gangue minerals. *Econ. Geol.*, **78**, 1262-1267.
- Keevil, N. B. (1942) Vapor pressures of aqueous solution at high temperatures. *Am. Chem. Soc. J.*, **64**, 841-850.
- Kissling, Al., Pomârleanu, V. (1971) On the formation temperature of minerals from Ocna de Fier-Dognecea skarn, Romania. (Abstract) in collected Abstract IMA-IGOD meetings, Tokio.
- Königsberger, J., Müller, W. J. (1906) Über die Flüssigkeitseinschlüsse in Quartz alpiner Mineralklüfte. *Centralbl. Mineral., Geol. u Paleontol.*, 72-77.
- Konnerup-Madsen, J. (1979) Fluid inclusions in quartz from deep-seated granitic intrusions, south Norway. *Lithos*, **12**, 13-23.
- , Dubessy, J., Rose-Hansen, J. (1985) Combined Ramon microprobe spectrometry and microthermometry of fluid inclusions in minerals from igneous rocks of the Gardar province (south Greenland). *Lithos*, **18**, 271-280.



- Kormusin, V. A. (1981) Metodika issledovaniia gazovo-jidkikh vkliucenii v mineralah. Iz-vo "Nauka". Alma Ata, 152 p.
- , Polâviannâi, E. Ia. (1976) K metodike opredeleniiia absoluitnovo vozrasta orudeniiia po gazovo-jidkim vkliuceniam. Inf. sb. IGN im K.I. Satpaeva. Alma Ata "Nauka" Kaz SSR, 231-236.
- Krasov, N. F., Clochiatte, R. (1979) Licuațiia silicotnovo rasplava i ee vozmojnaia petroghenetceskaia roli po dumnnîm izuceniiia rasplavnih vkliucenii. Dok. Akad. Nauk SSSR, 248/1, 201-204.
- Kreulen, R. (1977) CO<sub>2</sub>-rich fluids during regional metamorphism on Naxos, a study on fluid inclusions and stable isotopes. Thesis Univ., Utrecht, 83 p.
- (1980) CO<sub>2</sub>-rich fluids during regional metamorphism on Naxos (Greece), carbon isotopes and fluid inclusions. Am. Jour. Sci., 280, 745-771.
- , Schuiling, R. D. (1982) N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> fluids during formation of the Dome de l'Agout, France. Geochim. Cosmochim. Acta, 46/2, 193-203.
- Kvenvolden, K. A., Roedder, E. (1971) Fluid inclusions in quartz crystals from South west Africa. Geochim. Cosmochim. Acta, 35, 1209-1229.
- Kunitz, W. (1929) Die Mischungsreihen in der Turmalingruppe und die genetischen Beziehungen zwischen Turmalinen und Glimern. Chem. d. Erde, Jena, 4, 208-251.
- Küster, M., Stöckert, B. (1997) Density changes of fluid inclusions in high-pressure, low-temperature metamorphic rocks from Crete: A thermobarometric based on the creep strength of host minerals. Lithos, 41/1-3, 151-167.
- Laspinasse, M. (1987) Relations between fluid inclusions trails, fluid circulation and rock alteration in granitic environment:a tool for fluid chronology, Abstract, IX Symposium on fluid inclusions. Univ. Porto, 147-149.
- Lemmlein, G. G. (1952) Peremešcenie jidkovo vkliuceniiia v kristalle v napravlenii k istocnik tepla. Dok. Akad. Nauk SSSR, 85, nr. 2, 325-328.
- (1953) K teorii zalecivaniia trećin v kristalle i o ravnovesnoi forme otričatel'novo kristalla. Dok. Akad. Nauk SSSR, 89, nr. 2, 283-286.
- (1959) Klassifikacija jidkikh vkliucenii v mineralah. Zap. Vceoiz. Mineralog. ob-va, 88/2.c, 137-143.
- (1973) Morfologhia i ghenezis kristallov. Akad. Nauk SSSR. Moskva, 327 p.
- , Kliia, M. O. (1954) Izmeneniiia jidkikh vkliucenii pod vliianiem vremennovo peregreva kristalla. Dok. AN SSSR, 94, nr. 2, 233-236.
- , Kliia, M. O. (1958) Preobrazovanie form jidkikh vkliucenii pri izmenenii temperaturi. Kristallografia, T. 3/2, 206-208.
- Lézier, J. C. (1966) Inclusions dans quelques nodules de périidotites d'Auvergne. C. R. Acad. Sc., Paris, T. 263, 209-211.
- London, D., Burt, D. M. (1982) Lithium aluminosilicate occurrence in pegmatites and the lithium aluminosilicate phase diagram. Amer. Mineral., 67, 483-493.
- Lowell, J. D., Gilbert, J. M. (1970) Lateral and vertical alteration mineralization zoning in porphyry ore deposits. Econ. Geol., 65, 373-408.
- Macovei, V., Pomârleanu, V. (1980) Studiul spectrelor infraroșii ale apatitelor din România. St. cerc. geol., geofiz., geogr., ser. geol., 25, 51-54, București.
- Malinin, S. D. (1959) Sistem H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>. pri visokih teperaturah i davleniia. Geochimiia, 3, 234-235.
- Manilici, V., Dumitrescu, A. (1978) Temperaturile proceselor de metamorfism hidrotermal ale vulcanitelor din România. St. cerc. geol., geofiz., geogr., Geologie, 23/1, 43-48.
- , Kalmar, I. (1992) Asupra compoziției mineralogice și a temperaturilor de cristalizare a mineralelor din zăcăminte Băiuț, Vărătec și Cizma. St. cerc., Geologie, 37, 17-28.

- Marias, Z. F. (1996) The  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  isotopic ratios in minerals and hydrothermal fluids from the Cavnic epithermal system (Baia Mare, Romania). Effects of the boiling on the isotopic composition, salinity and metal deposition in the ore body. *An. Inst. Geol. Rom.*, 69, Suppl. 1, 118–121.
- , Plantone, P., Nehlig, P. (2000) Thermal and chemical evolution on the Cavnic hydrothermal system, Baia Mare mining district, the origin of the mineralisation fluides. *Rom. Journal mineral deposits. Abstr.*, 79, Suppl. 1, 53–56.
- Maslova, I. N. (1961) Ultramikrochimiceskoe issledovanie sostava jidkoi i gazovoi faz dvuhfazovâh vkliucenii kvartev Volâni. *Gheochimiia*, nr. 2, 169–173.
- (1968) razvitiye ultramicrochimiceskovo metoda issledovaniî rastvorov individualnâh jidkikh vkliucenii v mineralah. Autoreferat, Moskva, 19 p.
- Matö, J., Bebej, J. (1993) Auriferous shear-zone of the Udrenia District, Central Slovakia. *Rom. J. Min.*, 76, Suppl. 1, 30–31.
- Mavrogenes, J. A., Berry, H. J., Newville, M., Sutton, S. R. (2002) Copper speciation in vapor phase fluid incluzions from the Mole Granite, Australia. *Amer. Mineralogist*, 87, 1360–1864.
- Mârza, I. (1977) Prezența unor pegmatite cu ilmenit în regiunea Baia de Arieș, Munții Apuseni. *Studia Univ. Babeș-Bolyai. Geol. Geogr.*, XXII, nr. 1, Cluj-Napoca, 3–11.
- (1985) Geneza zăcăminetelor de origine magmatică. II. *Metalogenia ortomagmatică și pegmatitică*, Edit. "Dacia", Cluj-Napoca, 331 p.
- (1986) Signification de la fréquence et de la taille des nodules périclithiques dans l'établissement des centres d'éruption des basaltes alcalins porteurs de nodules (nodulifères). *St. Univ. Babeș-Bolyai. (Geol.-Geogr.)*, XXXI, 2, 13–18.
- , Ghergari, L., Mânzăraru, L. (1968) Considerations sur la genèse et la composition des bentonites de Răzoare (R. S. de Roumanie). *Bull. Serv. Carte géol. Als. Lorr.*, 19, nr. 3–4, Strassburg, 213–220.
- , Pomârleanu, V., Pomârleanu, E. (1986) Le quartz filonien compris dans les argiles bariolées éocenes de Luna de Sus (Département de Cluj). *Studia Univ. Babeș-Bolyai. Geol.-Geogr.*, XXXI/1, Cluj-Napoca, 3–8.
- , Pomârleanu-Neagu, E., Pomârleanu, V. (1988) Beryl in some pegmatites in the Bonduresca Valley (Apuseni Mountains). *Studia Univ. Babeș-Bolyai. Geol.-Geogr.*, XXIII, nr. 1, Cluj-Napoca, 69–76.
- , Sântimbreanu, A., Moțiu, A., Palfi, S., Mârza, L., Ciura, A. (1973) Pegmatitele cu molibdenit de la Vința (Munții Apuseni). *St. cerc. geol., geof., geogr., ser. Geologie*, 18, nr. 2, Cluj-Napoca, 317–327.
- , Znamirovschi, V., Sălăgean, M., Pantelică, A., Bartha, Z., Bothaza, A. (1986) Analiza prin activare cu neutroni a olivinului nodulilor de la Hoghiz (jud. Brașov). *Anal. St. Univ. Iași*, XXXII, sect. II.b, Geol.-Geogr., 8–10.
- Măldărescu, I. (1977) Une possibilité d'estimer la profondeur de formation des gisements hydrothermaux filonien. *Anal. Univ. Buc.*, XXV, 27–44.
- , Popescu, C. Gh. (1981) Controlul fizic și structural al formării zăcămintelor hidrotermale din partea estică a districtului metalogenetic Baia mare. *St. cerc. geol., geof., geogr., ser. Geologie*, T. 26/2, 241–248.
- McDougal, D. J. (1970) Relative conception of lattice defects as an index of the temperature of formation of fluorite. *Econ. Geol.*, 65, 856–861.
- Melinkov, F. P. (1982) Perspektivnye razvitiya kriometricheskikh issledovaniy mineraloobrazuyushchikh rastvorov. *Ispol'zov. metodov termobarogheochimii*, Moskva, 31–36.
- Metger, F. W., Kelly, W. C., Nesbitt, B. F., Essene, E. J. (1977) Scanning electron microscopy of daughter minerals in fluid inclusions. *Econ. Geol.*, 72, 141–152.
- Metz, P., Winkler, H. C. F. (1964) Experimentelle Untersuchung der Diopsidbildung aus Tremolit, Calcit und Quarz. *Die Naturwissenschaften*, 19, 111–114.

- Mikhailov, M. Ju., Shaskii, V. S. (1974) Selekovâi nagrevateli dlja vâsokotemperurnoi microtermocamera. Mineral endogennâh obruzovanii Novosibirsk Nauka, 109-110.
- Mironova, O. F., Savelieva, N. I., Ikorskii, S. V., Vasiuta, Iu. V. (1985) Sopostavlenie rezulta tov valovo analiza fluidnâh pri paznâh metodah izvlechenii gazovoi fazh. Termobarometrija i gheochimia rudoobrazuiuscich fluidov. *Tezis Dokladov VII Vsesoiuznovo sevesniiia*, 64-65.
- Miyazawa, T., Tokunaga, M., Okamura, S., Enjoji, M. (1971) Formation temperatures of veins in japan. Soc. Mining Geol. Japan, Spec. Issue, 3. (proc. IMA-IAGOD Meetings' 70, *IAGOD vol.*), Tokio, 340-344.
- Molnar, F., Wartkinson, D. H., Jones, P. C., Gatter, I. (1997) Fluid inclusion evidence for hydrothermal enrichment of magmatite ore at the contact zone of Ni-Cu-platinum group element 4b deposit, Lindsley mine, Sudbury, Canada. *Econ. Geol.*, **92**, 674-683.
- Mullis, J. (1976) das Wachstumsmilieu der Quartzcristalle im Val d'Illiez (Wallis, Schweiz). *Schweiz. mineral petrogr. Mitt.*, **56**, 219-268.
- (1979) The system methane-water a geologic thermometer and barometer from the external part of the Central Alpi. *Bull. Mineral.*, **102**, 256-236.
- , Poty, B., Leroy, J. (1973) Nouvelle observations sur les inclusions à méthane des quartz du Val d'Illiez, Valais (Suisse). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **277**, 813-816.
- Mureşan, I. (1980) *Geologia și petrografia bordurii de nord-est a Munților Gilău*. Edit. Acad. R. S. România, 127 p., București.
- Murgoci, Gh. M. (1905) Nașterea riebeckitei și consolidarea rocilor cu riebeckita. *Bul. Soc. de științe. Anul XIV*, 474-490.
- Nacken, R. (1921) Welche Folgerungen ergheben nach aus dem Auftreten von Flüssigkeitseinschlüssen in Mineralien? *Centralblat f. Mineral.*, **1-2**, 12-20, 35-43.
- Naidenov, B. M., Polivianîi, E. Ia., Bogolenov, V. G. (1978) Sostoianie izuchenosti i perspektiv issledovaniia variatii izotopnovo sostava argona gazovo-jidkikh vkliucenii mineralov. *Geochimia* **12**, 1877-1882.
- Naumov, V. B., Nikitin, A. A., Salazkin, A. N. (1976) Termometricheskoe issledovanie vkliucenii rasplava vo vkrapleniakh kvarta kislâh efusivovo vostocinovo Zabaikaliia. *Geochimia* **2**, 215-298.
- Neagu, E., Mârza, I. (1987) Les inclusions fluides et la géothermométrie du quartz hydrothermal de la colonne de brèche d'Afinet à Tarna Mare (Depart. de Maramureş). *Studia Univ. Babeş-Bolyai Cluj-Napoca, Géol.-Géogr.*, **T. XXXII**, nr. 1, 45-51.
- Newhouse, W. H. (1932) The composition of vein solutions as shown by liquid inclusions in minerals. *Econ. Geol.*, **27**, 419-436.
- Nichita, O. (1934) Studiul petrografic și chimic al regiunii văilor Neagra și Haita din masivul Munților Călimani, jud. Câmpulung. *Teză de doctorat*. Tipografia "Opinia", Iași, 314 p.
- Nițoi, E. (1987) Observations sur l'andésite de Pietricelu, Monts Călimani du Nord, district Suceava. *D. S. Inst. Geol. Geofiz.*, **71-73/1** (1985, 1986), 121-123.
- Norton, F. H. (1941) Hydrothermal formation of clay minerals in the laboratory. Part. II, *Am. Mineral.*, **26**, 1-17.
- Norton, J. J., Page, L. R., Brobst, D. A. (1962) Geology of the Hugo Pegmatite Keystone, South Dakota. *Geological Survey Professional Paper*, 297-B, 1-126.
- Oftedal, I. (1943) Scandium in biotites as a geologic thermometer. *Norsk geol. Tidssk.*, **23**, 202-213.
- Pasteris, J. D., Kuehn, C. A., Bodnar, R. J. (1986) Applications of the laser Raman microprobe RAMA-NOUR U-1000 to hydrothermal ore deposits: Carlinas an exemple. *Econ. Geol.*, **81/4**, 915-930.
- Pavlishin, V. I., Voznak, D. K. (1992) Mineralogy of the "Marmaroch Diamonds". *Rom. J. Mineralogy*, **75**, suppl. 1, Abstr. vol., București, 32.
- Peltz, S. (1969) Studiul petrografic al părții de sud-est a Munților Călimani. *St. tehn. și econ., seria I, Mineralogie-Petrografie*, nr. 4, 206 p.

- , Stanciu, C., Balla, Z., Gheorghiu, A., Nițulescu, I., Pomârleanu, V., Udrescu, C., Anastase, S. (1982) Date noi privind mineralizația hidrotermală de la Stânceni (M-jii Călimani de Sud). *D. S. Inst. Geol. Geofiz.*, LXVII/2 (1979-1980), 113-158.
- Petricenko, O. I., Šaidečkaia, V. S. (1973) Opredelenie Eh i chimiceskovo sostava rastvorov individualină vliucenii. *Tezish dokl. IV regional'no sovešcianija po termobarogeohimii protsessov mineraloobrazovaniija*, 315-316.
- , Šaidečkaia, V. S. (1976) Vkljuchenija v halite iz jil v diabaze. Vsesoiuznoe sovešcianie po termobarogeo-himii (*Tezish dokl.*), 59.
- Philpotts, A. R. (1981) Liquid immiscibility in silicate melt inclusions in plagioclase phenocrysts. *Bull. Minéral.*, 104/4, 317-324.
- Phillips, J. A. (1875) The rocks of the mining district of Cornwall and their relation to metalliferous deposits. *Geol. Soc. London, Quart. Jour.*, 31, 319-345.
- Pichavant, M., Ramboz, C., Weisbrod, A. (1982) Fluid immiscibility in natural processes: use and misuse of fluid inclusions data. I Phase equilibria analysis a theoretical a geometrical approach. *Chem. Geol.*, 37, 1-27.
- Pintea, I. (1986) Morphologie et remplissage des inclusions vitreuses piégées dans les phenocristaux de quartz du dacite macroporphyrigue du col de Gutin (Carrière "Laleau Albă" - departement de Maramureş). Significations petrogenetique. *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Géol.-Géogr.*, XXXI, nr. 2, Cluj, 21-25.
- (1991 a) Hypersaline fluid inclusions in miarolitic quartz crystals of the Vlădeasa granite (Apuseni Mountains, România). ECROFI XI. European Current Research on Fluid Inclusions. Firenze, 10-12 Aprilie 1991 (Abstract), 176.
- (1991 b) Fluid inclusions studies on quartz crystals associated in the REE and sulphide ore body from the Jolotca, NW-Ditrău massif, Transilvania, România. ECROFI XI. European Current Research on Fluid Inclusions. Firenze, 10-12 Aprilie 1991 (Abstract), 175.
- (1993) Fluid inclusions in anhydrite crystals of some tertiary porphyry copper systems from Apuseni Mountains, Romania. *Rom. J. Mineralogy*, 76, supp. nr. 1, Abs., vol. 39.
- (1995) Fluid inclusions microthermometry: some typical examples. *Rom. J. Mineralogy*, 76/2, Bucureşti, 25-36.
- (1999) Studiul incluziunilor fluide, cu privire asupra imiscibilității fazelor fluide asociate genezei zăcămintelor porphyry copper din Munții Metaliferi. *Teza de doctorat*, 1996, 154 p.
- , Cherebețiu, T., Iurian, D., Hirită, A., Manoilă, L. (1992) Termoinc-01, a microtermometric stage for fluid inclusion studies. *Rom. J. Mineralogy*, 75, supp. nr. 1, Abs., vol. 34.
- , Mărza, I. (1989) Preliminary observations on the CO<sub>2</sub> bearing fluid inclusions in the olivine and pyroxene péridotite nodules at Hoghiz (Perașani Mountains). *D. S. Inst. Geol. Geofiz.*, 74/1, 107-115.
- Pironon, J., Barres, O. (1990) Semi-quantitative FT-IR microanalysis limits: Evidence from synthetic hydrocarbon fluid inclusions in sylvite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 509-518.
- Polikovskii, V. S., Merculov, E. L., Bojko, M. T. (1968) Mineralogicheskie karakteristiki orelov propagravaniia, vñavleniñ dekrepitații porod okolo krustalenosnoi jili na Pamire. *Mineral. term. i barom.*, T. I, 204-214.
- Pomârleanu, V. (1959 a) Termometrul geologic și aplicarea lui la unele minerale din România. Autoreferat teză de doctorat, Iași, 34 p.
- (1959 b) Dispozitiv pentru determinarea temperaturii de omogenizare a incluziunilor fluide din minerale. *Anal. Univ. Iași* (seria nouă), sect. II, T.V, 119-124.
- (1968) Die Bedeutung der Flüssigkeits einschlusse aus den Scheelitkristallen in geologischen Thermometrie. *Chem. Erde*, Bd. XXVII, 178-186, Jena.
- (1969) Les inclusions fluides dans les cristaux de beryl des pegmatites de Roumanie. *Rev. roum. géol., géophys., géogr.-série Géologie*, T. 12, nr. 2, 117-121.

- (1971) Geotermometria și aplicarea ei la unele minerale din România. Edit. Acad. R.S.R., 158 p.
- (1975) Decrepitometria și aplicarea ei în prospecția zăcămintelor de minereuri. Ed. tehnică, București, 180 p.
- (1978) Studiul condițiilor termodynamice și geo chimice ale soluțiilor mineralizante din sectorul Baia Sprie-Suior. Arhiva IGG, București.
- (1986) The significance of fluid inclusions in mineral paragenesis. *Mineral Paragenesis*. Thephhratus - publications S.A., 290-299, Athens.
- (1987) Glass and fluid inclusions in some basic volcanics in the Călimani Mountains. *D. S., Inst. Geol. Geofiz.*, **72** 73/1, (1985, 1986), 339-344.
- (1989 a) Glass and fluid inclusions in some banatites from the Gilău Mountains (Romania). *D. S. Inst. Geol. Geofiz.*, 74/2, (1987), 2. Zăcăminte-Geo chimie, 81-88.
- (1989 b) Aspecte fizio grafice ale incluziunilor sticloase în unele riolite din Dobrogea de Nord. *D. S., Inst. Geol. Geofiz.*, **74**/1, (1987), 117-122.
- (1998) Incluziuni fluide din minerale alogene (cuarț, feldspați, etc.) ale unor gresii din Sarmăjanul inferior (NE Platformnei Moldovenești. Ses. Șt. din 24-25 oct. Univ. Iași.
- (2001) Perspective în cercetarea incluziunilor fluide din minerale. Simpozion "Mircea Savul" 26 oct. Univ. Iași
- (2002 a) Necking down and boiling processes: implication to study of fluid inclusions. Simpozion Șt. "Mircea Savul" 27 oct., 2002, Univ. Iași.
- (2002 b) Fluid inclusions in Badenian limestones from North Moldavians Platform. *Acta Paleontologica Romaniae*, **3**, 359-363.
- (2002 c) Significance of fluid inclusions in petrogenesis. Abstract. *Rom. Journ. Min. deposits*, **80**, 61-62.
- (2002 d) Changes of fluid inclusions after trapping in minerals. Sesiunea Șt. Anuală a Soc. Geol. a României. Abstract, 42-43.
- (2003) Significances of fluid inclusions in porphyry copper deposits. Aniversary Symposium. Petrology - Global context. Abstract, 42-43.
- Barbu, A.I. (1969) Contribuții la studiul ivirilor de diopsid dintre v. Rebra și v. Cormaia (Munții Rodnei). *Comunicări științifice*, Inst. Pedagogic, 331-340, Iași.
- Barbu, A., Apostoloiu, A., Prunescu, Șt. (1967) Contribuții asupra genezei spodumenuului din unele pegmatite din Munții Lotru-Cibin. *Anal. Univ. Iași*, sect. II.b, *Geologie-Geografie*, **T. XIII**, 1-6, Iași.
- Filip, D. (1976) Contribution to the method of thermoacoustic research of inclusions from minerals. *Rev. roum. géol., géophys. et géogr., Géologie*, **T. 20**, nr. 2, 299-306.
- Gatter, I. (1992) Determinări criometricice asupra incluziunilor fluide din cuarțul filonian asociat mineraizației de baritină de la Marca-Malcoci (Dobrogea de Nord). *Rom. J. Mineral Deposits*, **75**, 93-95.
- Grădinaru, E. (1988) Fluid inclusions and genetic significance of quartz veins from Alba Beds (Upper Triassic). Cartal hill, North Dobrogea. *Anal. Univ. București*, an XXXVII, 9-16, București.
- Imreh, J. (1993) L'occurrence de célestine d'Ivăncăuți (la perte septentrionale de la plateforme Moldave). *Rom. J. Mineralogy*, **76**, I, 47-51, București.
- 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 (1979), 117-125.
- Întorsureanu, I. (1985) Salinity of fluid inclusions of porphyry copper ore deposits and their significance in geobarometry and prospecting (the Lăpușnicu Mare ore deposit Banat). *D. S. Inst. Geol. Geofiz.*, **70** 71/2, 83-95.

- . Ioanid, G., Ruscior, R. (1985) New contributions to the technique of decrepitation and its application to prospecting. Proceeding reports of the XIII<sup>th</sup> Congress of KBGA (Additionally received reports), 157–159, Cracow.
- . Ioanid, G., Ruscior, R. (1986) Noi aspecte ale decrepitării incluziunilor fluide cu implicații în prospecție, *St. cerc. geol., geofiz., Geologie*, **T. 13**, 39–42.
- . Lazăr, C., Întorsureanu, I. (1988) Fluid inclusions in the mineralizations from Valea Lita-Băișoara-Cacova Ierii area (Apuseni Mountains). *D. S. Inst. Geol. Geofiz.*, **72–73/2**, (1985–1986), 127–143.
- . Mânzăraru-Jude, L. (1970) Sur les inclusions présents dans les cristaux d'apatite de quelques pegmatites de Roumanie. *Acta geol. Acad. Sci. Hungaricae*, **T. 14**, 63–70, Budapest.
- . Mârza, I. (2002) Implication resulting from the study of inclusions fluids in the shear zone-type gold mineralization from Bozovici (Banat) and Someșul Rece (Gilău Mountains). *Studia Univ., Babeș-Bolyai, Geologica*, **XLII/1**, 105–116.
- . Mârza, I. (2003) Fluid inclusions in salt chemistry and originality. Al VI-lea Simpozion International de Mineralogie, 18–21 sept. 2003, Cluj-Napoca.
- . Mirăuță, E., Neagu, E. (1988) Contributions concernant les mineralisations de Bogza (Dobrogea de Nord). *D. S. Inst. Geol. Geofiz.*, **72–73/2**, (1985–1986), 145–155.
- . Movileanu, A. (1968) Temperatura de cristalizare a muscovitului din diverse pegmatite. *Rev. Minelor*, **XIX**, nr. 10, 111–113, București.
- . Movileanu, A. (1971) Geothermometry of some pegmatites in Romania. Soc. Mining Geol., Japan, IMA-IAGOD Meetings '70, Joint Symp., **2**, 171–177, Tokyo.
- . Movileanu, A. (1977) Lithium in biotites as a geothermometer. *Rev. roum. géol., géophys. et géogr. sér. Géologie*, **21**, 51–54.
- . Movileanu, A. (1980) Contribuții la geochemia biotitelor din România. *D. S. IGG*, LXV (1977–1978), 1. Mineral.-petrogr.-geochem., 101–120, București.
- . Movileanu, A., Mihálka, Št. (1972) Beitrag zum Studium der hydrothermalen Erzlagerstätte Vărătec (Baia Mare). *Chem. Erde*, **31/3–4**, 275–285, Jena.
- . Murariu, T. (1970) Beitrag zum Studium von Turmalinen aus Pegmatiten der SR Rumänien. *Ber. deutsh. Ges. geol. Wiss. B. Mineral. Lagerstättenf.*, **T. 15**, nr. 2, 175–186, Berlin.
- . Murariu, T. (1975) Contributions à l'étude des grenats de Roumanie. Proceedings of the X Congres CBGA, sect. IV 1973, 196–213, Bratislava.
- . Murariu, T., Movileanu, A., Dumitrescu, M. (1974) Contribuții la geochemia și geotermometria permatitelor din România. I. Pegmatitele de la Răzoare (Munții Preluci Lăpuș). Raport, Arhiva IGG, București.
- . Neagu, E. (1983) Contribuții asupra temperaturii de formare a laumontitului din masivul Tibleș. Lucrările primului simpozion tehnico-științific "Zeoliți și tehnologia modernă", 395–401, Iași.
- . Neagu, E. (1984) Fluid inclusions from hydrothermal calcite and their significance in crystallogenesis. Al XXVII-lea Congres Intern. Geol. Moscova, 4–14 august 1984, *An. Inst. Geol. Geofiz.*, **64**, 77–84.
- . Neagu, E. (1987) Significance of fluid inclusions for determining the temperature gradients of hydrothermal solutions and their application to metallogenesis. *Chem. Geol.*, **61**, 147–151, Amsterdam.
- . Neagu, E. (1988) Fluid inclusions in the mineralizations from Tibleș: implications in mineralogenesis. *D. S. Inst. Geol. Geofiz.*, **72–73/2**, (1985–1986), 157–167, București.
- . Neagu, E., Cristea, C. (1992) Celestina de la Ivăncăuți (Nordul Platformei Moldovenesci). *Rom. J. Min.*, **74**, 107–111, București.
- . Neagu, E., Mârza, I. (1987) Les inclusions fluides et la géothermométrie du quartz de la colonne de brèche d'Afinet, à Tarna Mare (Depart. de Maramureș). *St. Univ. Cluj. Geol. Geogr.*, XXXII, nr. 1, 45–51, Cluj-Napoca.

- . Nedelcu, L. (1985) La barytine de la Valée de la Ruda Mică (Șinca Nouă, les Monts Făgăraș d'Est). *D. S. Inst. Geol. Geofiz.*, 70-71/2, (1983-1984), 97-106, București.
- . Negrea, E. (1988) Preliminary data on the distribution of fluid inclusions from the Upper Paleozoic sedimentary rocks from the Lupac Region (Reșița zone). *D. S. Inst. Geol. Geofiz.*, 72-73/5, (1985-1986), 5. Tectonică și geol. regională, 179-185, București.
- . Negrea, E. (1989) Fluid inclusions in igneous and sedimentary rocks in Northern Dobrogea. Abstract. *Lucr. Congr. Carpato-Balcanic*, Sofia.
- . Peltz, S., Balla, Z. (1981) Studiu incluziunilor fluide în aria mineralizației hidrotermale asociate structurii eruptive Zebrac-Mermezeu (Stânceni, Munții Călimani). *Stud. cerc. geol., geof., geogr., ser. Geologie*. T. 26, nr. 2, 233-240, București.
- . Petreus, I. (1967 a) Contribuții asupra genezei mineralizației de sulfuri din Valea Rebra (Munții Rodnei). *Bul. Geol.*, nr. 2, 34-51, București.
- . Petreus, I. (1967 b) Noi date asupra geotermometriei zăcământului hidrotermal de la Herja, Baia Mare. *Rev. Min.*, 7, 320-324.
- . Pintea, I., Neagu, E. (1984) Date preliminare referitoare la studiul incluziunilor fluide din cuarțul filonian al masivului Ditrău: I. Mineralizația de la Jolotca, comunicată la Simpozionul de la Gheorghieni, noiembrie 1984, 14 p.
- . Pomârleanu, E. (1979) Asupra condițiilor termodinamice de formare ale mineralelor nemetalifere din pegmatite și din unele șisturi cristaline. Lucrările Simpozionului "Valorificarea substanțelor nemetalifere", 1, 1-24, Cluj-Napoca.
- . Pomârleanu, E. (1981) Carbon dioxide in fluid inclusions of pegmatites minerals. *Rev. Roum. Géol. Géophys.*, sér. Géologie. T. 25, 101-108, București.
- . Pomârleanu, E. (1982) Fluid inclusions in calcite of some ore deposits in Romania. *Chem. Geol.*, 37, 165-172, Amsterdam.
- . Pomârleanu, E. (1983) Fluid inclusions and their significance in the thermobarogeochimistry and genesis of pegmatites in Roumania. *An. Inst. Geol. Geofiz.*, LXII, 143-149. Travaux du XII-eme Congrès de l'As. Géol. Carpatho-Balk.
- . Răduț, M., Neagu, E. (1985) Studiu incluziunilor fluide din zona Baia Sprie-Șuier (Maramureș): implicații privind regimul termodinamic al soluțiilor hidrotermale. *St. și cerc. geol., geofiz., geogr., secț. Geologie*, T. 30, 102-110, București.
- . Udubaşa, G., Neagu, E. (1985) Magnesian skarns from Tibileş: mineralogical and geochemical data 1. Fluorphlogopite. *D. S. Inst. Geol. Geofiz.*, 70-71/1, 41-51, București.
- Popescu, Gh., Sava, G. (1994)** The studies of fluid inclusions from shear zones in the North Sebeș Mts: estimating level of erosion. *An. Univ. București. (Suppl. Abstract. volume)*. XLIII, 26-67, București.
- Potter, H. R. W., Cynne, A. M., Brown, L. D. (1978)** Freezing point depression of aqueous sodium chloride solutions. *Econ. Geol.*, 78/2, 284-285.
- Poty, B., Dereppe, J. M., Landais, P., Pironon, J. (1987)** Use of  $^1\text{H}$ NMR for discrimination of solutions having different proton concentrations. Application to fluid inclusions. IX Symposium on fluid inclusions, Univ. Porto, 101-102.
- . Leroy, J., Jachimowicz, L. (1976) Un nouvel appareil pour la mesure des températures sous le microscope: l'installation de microthermométrie Chaimeca. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, 99, 182-186.
- Predețeanu, D., Popescu Gh. C. (2000)** Chemical analyses of fluid inclusions by SEM/EDA in the gold veins, Leaota Mts., *Rom. J. Min. Deposits*, 79, suppl. 1, 89-91.
- Puchner, H. F., Holland, H. D. (1966)** Studies in the Providencia area, Mexico; III: Neutron activation analyses of fluid inclusions from Noche Buena. *Econ. Geol.*, 61, 1390-1398.
- Pugin, V. A., Kitarov, N. I. (1968)** P-T schema metamorficeskâh fatii pelitovâh porod po eksperimentalinâm dannâm. *Geochimia*, 9, 1019-1032.

- Radu, D. M., Mais, A., Cook, N. J. (1997) Geothermobarometry of metapelitic rocks from the western part of Preluca crystalline complex, Maramureş. *Rom. J. Mineralogy*, **78**, 21-30.
- Rambroz, C. (1980) Géochimie et étude des inclusions fluides de gisements et indices d'étain-tungstène de sud du Massif Central (France). Thesis, National Politechnical Institute of Lorraine (I.N.P.L.), Nancy, 278 p.
- Pichavant, M., Weisbrod, A. (1982) Fluid immiscibility in natural processes: use and misuse of fluid inclusions data. II. Interpretation of fluid inclusion data in terms of immiscibility. *Chem. Geol.*, **37**, 29-48, Amsterdam.
  - Schnopper, D., Dubessy, J. (1985) The P-V-T-X-fO<sub>2</sub> evolution of H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-bearing fluid in wolframite veins: Reconstruction from fluid inclusion studies. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 205-219.
- Rankama, K., Sahama, Th. G. (1949) *Geochemistry*. Univ. Chicago pres, 912 p.
- Renov, B. I. (1968) Relation of biotite and muscovite in pegmatite veins. *Mater. Mineral. Kol'sk. Polistrova*, **6**, 189-203.
- Roedder, E. (1962) Studies of fluid inclusions I: Low temperature application of a dual-purpose freezing and heating stage. *Econ. Geol.*, **57**, 1045-1061.
- (1965) Liquid CO<sub>2</sub> inclusions in olivine-bearing nodules and phenocrysts from basalt. *Amer. Mineral.*, **50**, 1746-1782.
  - (1969) Varvelike banding of possible annual origin in celestite crystals from Clay Center, Ohio, and in other minerals. *Amer. Mineral.*, **54**, 796-810.
  - (1971 a) Metastability in fluid inclusions. Soc. Minning. Geol. Japan. Spec. Issue, 3, Proc. IMA-IGOD Meetings '70, *IGOD*, 327-334.
  - (1971 b) Fluid inclusion studies on the porphyry type ore deposits at Bingham, Utah, Butte, Montana and Climax, Colorado. *Econ. Geol.*, **66**, 98-120.
  - (1972 a) Composition of fluid inclusions. *U. S. Geol. Survey Prof. Paper* 440 JJ, 164 p.
  - (1972 b) Fluid inclusions. *Encyclopedia of earth science series*, IV, 373-377.
  - (1979) Origin and significance of magmatic inclusions. *Bull. Minéral.*, **102**, 487-510, Paris.
  - (1981) Origin of inclusions fluides and changes that occur after trapping. *Mineral. Assoc. Canada*, Short course handbook, 8, 101-137.
  - (1984 a) Fluid inclusions. *Reviews Mineralogy*, **12**, 644 p. Edit. J.P. H. Ribbe, Mineralogical Society of America.
  - (1984 b) The fluids in salt. *Amer. Mineralogist*, **69**, 413-439.
  - Bodnar, R. J. (1980) Geologic pressure determinations from fluid inclusions studies. *Ann. Rev. Earth planetary Sci.*, **8**, p. 263-301.
  - Coombs, D. S. (1967) Immiscibility in granitic melts, indicated by fluid inclusions in ejected granitic blocks from Ascension Island. *Jour. Petrology*, **8/3**, 417-451.
  - Heyl, A. V., Creel, J. P. (1968) Environment of ore deposition at the Mex-Tex deposits, Hansonburg district, New Mexico, from studies of fluid inclusions. *Econ. Geol.*, **63**, 336-348.
  - Ingram, B., Hall, W. E. (1963) Studies of fluid inclusions III: Extraction and quantitative analysis of inclusions in the milligram range. *Econ. Geol.*, **58**, 353-374.
- Rosasco, G. I., Roedder, E., Simons, J. H. (1975) Laser excited Raman spectroscopy for nondestructive partial analysis of individual phases in fluid inclusions in minerals. *Science*, **190**, 557-560.
- Rosenbuch, H., Wülfing, E. A. (1924) Mikroskopische Physiographie der Mineralien und Gestein. I. Die petrographisch wichtigen Mineralien. Untersuchungsmethoden. Stuttgart, 776-796.
- Sabourand-Rosset, C., Macquart, J. C., Rouvier (1980) The fluid inclusions, evidence and false evidence of the conditions of deposition. Some examples in the Pb-Zn-Ba-F mineralization from the southern Massif Central of France. *Mineral Deposita*, **15**, 211-230.

- Salvi, S., Williams-Jones, A. E. (1997) Fluid inclusions volatile analysis by gas chromatography: application of a wide-bore porous-polymer capillary column to the separation of anorganic and inorganic compounds. *Canadian Mineralogist*, **35**, part 6, 1391–1414.
- Samson, I. M., Bas, B., Holm, P. E. (1997) Hydrothermal evolution of auriferous shear zones, Wawa, Ontario. *Econ. Geol.*, **92**, 325–342.
- Sasda, M., Sawaki, T., Takeno, N. (1991) Analysis of fluid inclusion gases from geothermal fields using a rapid-scanning quadrupole mass spectrometer. *Plinius nr. 5, ECROFI XI, Firenze, Abstract*, 193–194.
- Savul, M. (1948) Les inclusions fluides comme facteur important dans l'analyse pétrologique structurale. (Petro-fabric analysis). *Bul. Sci. Acad. Roum.*, T.XXX/4, 234–243.
- (1956) Contribuții la petrologia Dobrogei de Nord. I. Masivul granitoidic de la Greci. *Anal. St. Univ. Iași*, sect. II (St. naturale), T. 1, fasc. 1, 243–285.
- , Barbu, A. (1959) Semnificația petrotectonică a suprafețelor cu incluziuni fluide din cristalele de cuart de origine magmatică. *St. cerc. geol. Acad. Română*, IV/2, 225–242.
- , Pomârleanu, V. (1957 a) Temperatura de formare a cuarțului în siloanele hidrotermale din diabazele submarine de la Niculițel. *Bul. științific, sect. geol., geogr.*, T. II/2, Acad. Română, 311–328.
- , Pomârleanu, V. (1957 b) Sur les conditions géothermiques de formation du quartz secondaire dans les grès werféniens de la Dobrogea du Nord. *Anal. St. Univ. "Al. I. Cuza" Iași*, sect. II, T. III, fasc. 1–2, 1–9.
- , Pomârleanu, V. (1960) Paleogeothermometrische Profil in den Ostkarpathen den differenzierten Quartz der kristallinen Schiefer betreffend. *Anal. St. Univ. "Al. I. Cuza" Iași*, IV/2, 335–344.
- , Pomârleanu, V. (1961 b) Cercetări paleogeotermometrice asupra zăcămintelor de sulfuri complexe localizate în șisturi cristaline din Carpații Orientali. I. Mineralizările de la Leșu Ursului. *Anal. St. Univ. "Al. I. Cuza" Iași*, St. nat., VII, fasc. 1, 149–154.
- , Pomârleanu, V. (1962) Cercetări paleogeotermometrice asupra zăcămintelor de sulfuri complexe localizate în șisturile cristaline din Carpații Orientali. II. Mineralizările de la Fundul Moldovei. *Anal. St. Univ. "Al. I. Cuza" Iași*, St. nat., VIII, fasc. 2, 1–6.
- , Pomârleanu, V. (1963) Cercetări paleogeotermometrice asupra zăcămintelor de sulfuri complexe localizate în șisturile cristaline din Carpații Orientali. III. Mineralizările de la nord-vestul localității Fundul Moldovei. *Anal. St. Univ. "Al. I. Cuza" Iași*, sec. II, b-Geol., Geogr., IX, 1–6.
- , Pomârleanu, V., Erhan, V. (1960) Determinări paleogeotermice în câteva ocurențe de cristale de cuart din Dobrogea de Nord. *Anal. St. Univ. "Al. I. Cuza" Iași*, sect. II, T.VI/1, 165–180.
- Scambelluri, M., Pennacchioni, G., Philippot, P. (1998) Salt-rich aqueous fluids formed during eclogitization of metabasites in the Alpine continental crust (Australoalpine Mt. Emilius unit, Italian western Alps). *Lithos*, **43/3**, 151–157.
- Schröcke, H. (1973) Grundlagen der magmatogenen Lagerstätten, 239 p.
- Seghedi, L., Pomârleanu, V. (1983) Zeoliții din caldera vulcanică Călimani. Lucrările primului simpozion tehnico-științific "Zeoliții în tehnologia modernă", Iași, 402–409.
- Shepherd, T. J. (1981) Temperature-programmable, heating-freezing stage for microthermometric analysis of fluid inclusions. *Econ. Geol.*, **76**, 1244–1247.
- Shearman, B. J. (1970) Recent halite rock, Baja California, Mexico. *Trans. Inst. Mining. Metall.*, nr. 879, 155–162.
- Simionescu, I. (1902) Constituția geologică a țărmului Prutului în Nordul Moldovei. *Eond. V. Adamache*, VII, 27–54.
- Smith, F. G. (1953) Historical development of inclusions thermometry. *Univ. Toronto Press*, 149 p.
- Sobolev, A. V., Dumitriev, L. V., Barkusov, V. N., Slutsky, A. V. (1980) The formation conditions of high-magnesium olivines from monomineralic fraction of Luna 24 regoliths. *Proc. 11<sup>th</sup> Lunar Sci. Conf.*, 105–116.

- Sorby, H. C. (1858)** On the microscopic structure of crystals, indicating the origin of minerals and rocks. *The Quarterly Journal of the Geol. Soc. London*, **14**, Part. I, 453–500.
- Sourirajan, S., Kennedy, G. C. (1962)** The system  $H_2O$ -NaCl at elevated temperatures and pressures. *Amer. Jour. Sci.*, **260**, 115–141.
- Stanciu, C. (1963)** Procese de transformare hidrotermală în zăcăminte Herja și Baia Sprie, Munții Gutâi. *St. Econ. 1/9. Mineralogie-petrografie*, 73–79.
- Stanciu, V. (1955)** Contribuții la tectonica cristalinului Preluca (Munții Lăpuș). *D. S. Comit. Geol.*, **XXIX** (1951–1952), 204–208.
- Stoliarov, I. M. (1990)** Microvklisenija anghidrita kak svidetelstovo prisustvija i vysokoi aktivnosti  $SO_2$  v magmaticeskom fluide. *Dok. Akad. Nauk SSSR*, **310/5**, 1224–1227.
- Sușcevskaia, T. M. (1987)** The main peculiarities of chemical composition of tin-bearing fluids. IX Symposium of fluid inclusions, Univ. Porto, 127–128.
- Sușcevskaia, T. M., Dorofeeva, V. A., Kaniazeva, S. H. (1977)** Sravnenie dvuh metodov rasceta pH po dannim analiza sostava vklisenij. *Geochimija*, **6**, 939–942.
- , Rîjenko, B. N., Kniazeva, S. H., Malahov, V. V., Barsukov, V. L. (1978). Okislitelno-vosstanovitel'nyi potențial olovonosnykh hidrotermalnykh pastvorov. *Geochimija*, **8**, 1129–1138.
- , Siniakova, S. I., Markova, I. V. (1970) Experimental'nâe dannâe o kontentrații nekolopâh rudnâh elementov v hidrotermalnâh rastvorah. *Geochimija*, **6**, 603–700.
- Swanenberg, H. E. C. (1979)** Phase equilibria in carbonic systems and their application to freezing studies of fluid inclusions. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **68**, 303–306.
- (1980) Fluid inclusions in high-grade metamorphic rocks from SW Norway. *Thesis Univ. Utrecht*, 147 p.
- Ștefan, A. (1980)** Petrographic study of the eastern part of the Vlădeasa eruptive massif. *An. Inst. Geol. Geofiz.*, LV, 207–325.
- Takenouchi, S. (1971)** Study of  $CO_2$ -bearing fluid inclusions by means of the freezing stage microscope. *Mining Geology*, **21**, 286–300.
- (1975) Fluid inclusions study of the Jishokuyama and Kognetsubo ore deposits and acidic igneous rocks at the Akagane mine, Iwate prefecture. *Mining Geology*, **25**, 247–259.
- , Imai, H. (1971) Fluid inclusions study of some tungstenquartz veins in Japan. Proc. IMA-IGOD Meetings'70, IAGOD, Tokyo, 345–350.
- , Imai, H. (1975) Glass and fluid inclusions in acidic rocks from some mining areas in Japan. *Econ. Geol.*, **70**, 750–769.
- , Kennedy, G. C. (1965 a) Dissociation pressures of the phase  $CO_2$  in  $3/4 H_2O$ . *Journ. Geol.*, **73**, 383–390.
- , Kennedy, G. C. (1965 b) The solubility of carbon dioxide in NaCl solutions at high temperatures and pressures. *Amer. Jour. Sci.*, **263**, 445–454.
- Thomson, M. (1981)** Prospects for the use of inductively coupled plasma (ICP) in fluid inclusion analysis. Abstr. Symp. on current research on fluid inclusions, Univ. Utrecht (nepaginat).
- , Rankin, A. H., Walton, S. J., Halls, Ch., Foo, B. N. (1980) The analysis of fluid inclusion decrepitate by inductively-coupled plasma atomic emission spectroscopy: an exploratory study. *Chem. Geol.*, **30**, 121–133.
- Todheide, K., Franck, E. U. (1963)** Das Zweiphasengebiet und die kritische Kurve im System Kohlendioxid-Wasser bis zum Drucken von 3500 bar. *Zeitschr. Physik. Chem., Neu Folge*, **37**, 387–401.
- Tomilenko, A. A., Ciupin, V. P. (1983)** Termobarogeochimia metamorficeskikh complexkov. Izd. "Nauka", Sibir. otdel., 100 p.

- Touray, J. C. (1976) Activation analysis for liquid inclusion studies: a brief review. *Bull. Soc. Franc. Minéral. Cristallogr.*, **99**, 162–164.
- . Guilhaumou (1984) Characterization of H<sub>2</sub>O bearing fluid inclusions. *Bull. Minéral.*, **107**, 181–182.
- Touret, J. (1977) The significance of fluid inclusions in metamorphic rocks. *Thermodynamics in Geology*, 203–227.
- Tövissi, I. (1972) Contribuții biostratigrafice de vîrstă erupțiilor de bazalte din regiunea Com. Hoghiz (Perșani central-vestici). Muzeul Sf. Gheorghe, Aluta, 209–217.
- Tsui, Tien-Fung, Holland, H. D. (1979) The analysis of fluid inclusions by laser microprobe. *Econ. Geol.*, **14/7**, 1647–1653.
- Tugarinov, A. I., Naumov, V. B. (1973) Fiziko-chimiceskie parametry ghidrotermalnykh mineraloobrazovaniia. Ghidrotermalniye protsessy. I. Mejdunorodnyi geochemicheskii Kongress SSSR, Moskva, 20–25 iulie 1971, T. II, 7–19.
- Tuttle, O. F. (1949) Structural petrology of planes of liquid inclusions. *Journal of Geol.*, **57/4**, 331–355.
- Uciamoisvili, N. E., Rijenko, B. N., Savelieva, N. I. (1971) Metod opredelenija pH ghidrotermalnykh rastvorov. Issled mineraloobrazujuščih rastvorov i rasplava po vkluceniam v mineralah. T. XIV, 106–109.
- Udubaşa, G., Hann, P. H. (1988) A shear-zone related Cu-Au ore occurrence: Valea lui Stan, South Carpathian. *D. S. Inst. Geol. Geofiz.*, **72–73/2**, (1985–1986), 259–283, Bucureşti.
- . Edelstein, O., Pop, N., Istrate, G., Kovacs, M., Istvan, D., Bogancsik, V., Roman, L. (1982) Magnesian skarns from Tibles: Preliminary data. *D. S. Inst. Geol. Geofiz.*, **LXVI/2**, 139–156.
- Van't Hoff, J. H. (1903) Physical chemistry in the science. *Univ. Dec. Pub.* 2<sup>nd</sup> Ser. 18, Chicago, 97–127.
- Vapnik, E. A. (1988) Dinamika razvitiia granitov ladojskogo kompleksa po rezul'tatam issledovaniia vklucenii CO<sub>2</sub>. *Zap. Vce. Min. Obščestava*, **3**, 305–318.
- Vlad, S. (1983) *Geologia zăcămintelor porphyry copper*. Edit. Acad. R.S.R., Bucureşti, 156 p.
- Vogelsand, H., Geissler, H. (1869) Über die Nature der Flüssigkeitseinschlüsse in gewissen Mineralien. *Ann. Phys. und Chem.*, **137**, 56–75.
- Wahler, W. (1956) Über die in Kristallen eingeschlossenen Flüssigkeiten und Gase. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **9**, 105–135.
- Ward, J. C. (1875) On the granitic, granitoid and associated metamorphic rocks of Lake-district. *Journ. Geol. Soc. London*, **31**, partea I, 568–589.
- Weisbrod, A., Poty, B., Touret, J. (1975) Les inclusions fluides en géochimie-pétrologie: tendances actuelles. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, **99**, 140–152.
- Wells, P. R. A. (1977) Pyroxene thermometry in simple and complex systems. *Contr. Mineral. Petrol.*, **62**, 129–136.
- Werre, Jr. R. W., Bodnar, R. J., Bethke, P. M., Barton, P. B. (1979) A novel gas-flow fluid inclusions heating/freezing stage. *Geol. Soc. Am., Abstr. Program*, **11**, 539 p.
- Wiebe, R., Gaddy, V. L. (1939) The solubility in water of carbon dioxide at 50, 75, 100°C at pressures of 700 atm. *Am. Chem. Soc. Journ.*, **61**, 315–318.
- Wilkins, R. V. T., Barkas, J. P. (1978) Fluid inclusions, deformation and recrystallization in granite tectonite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **65**, 293–299.
- Wilkinson, J. J. (2001) Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits. *Lithos*, **55**, 1–4, 229–272.
- Winkler, H. G. F., Nitsch, K. H. (1963) Bildung von Epidot. *Naturwissenschaften*, **19**, 612–613.
- Wones, D. R., Eugster, H. P. (1965) Stability of biotite: experiment, theory and application. *Am. Mineral.*, **50**, 1228–1272.
- Zaharcenko, A. I. (1950) Rezultath izuceniiia jidkâh vklucenii v gornom hrustale Pamira. *Mineral. sb. Liv. gheol. o-vo*, **4**, 167–187.

- Zirkel, F. (1870) Mikromineralogische Mittheilungen. *Neues. Jahrb. Mineral., Geol. u Paläontologie*, 801-832.
- (1893) *Lehrbuch der Petrographie*, 1. Leipzig, 166-192.



**ANEXE**  
**Impresii ale specialiștilor despre lucrările Dr. V. Pomârleanu**

I am sure that you have written a good paper on the apatite from pegmatites in your country. As you know very well the study of the mineral apatite is important and also of the liquid inclusions.

Keiichi Omori  
 Professor of Mineralogy  
 Tohoku University, Japan  
 June 1970

Thank you very much indeed for your most interesting paper entitled "Geotermometria și aplicarea ei la unele minerale din România". I'll read it thoroughly and hope that I can cite your methods and results in my teaching and investigations.

Heikki Papunen  
 University of Turku, Finland  
 November 1971

I was pleased to receive the many and very useful reprints of your papers containing data on inclusions in minerals. I would appreciate receiving any future reprints from you on the same subject. I hope some day to republish any history of inclusion studies, and your contributions are important ones to be included.

F. G. Smith  
 Professor  
 University of Toronto, Canada  
 April 1971

I want to thank you for sending me the copy of your book "Geothermometry and its applications to some minerals from Romania". This is very extensive study indeed, and I shall place the entire English summary in the next issue of COFFI (vol. 4, 1971).

Edwin Roedder  
 U.S. Geological Survey  
 Washington, D.C., USA  
 August 1973

I think that your book will be very useful by applying the method of decrepitometry by prospecting of mineral resources. Such book is necessary also in our country.

Prof. B. Bogdanov  
 Director of the Geological Institute, Sofia, Bulgaria  
 March 1976



## PROSPECTIUNI S.A.

PROSPECTIUNI S.A. este o companie cu capital integral privat, ce face parte din Grupul de firme **TENDER**.

Are o experiență de peste 50 de ani în domeniul cercetării geologice și geofizice. Departamentele specializate ale PROSPECTIUNI au realizat lucrări geologice și geofizice atât pe uscat (în țară și străinătate) cât și pe Platforma Continentală a Mării Negre. S-au executat lucrări de prospecții geologice, geo chimice, hidrogeologice, geotehnice și de prospecții geofizice (seismice, electrice, gravimetrice, magnetometrice) pentru hidrocarburi și substanțe minerale solide (cărbuni, minereuri feroase, cupru, aur, argint, bauxită, săruri, etc.).

Este singura companie de servicii geologice și geofizice din România care dispune de specialiști și echipamente adecvate pentru executarea de lucrări la standarde internaționale.

Pe baza excelentelor rezultate obținute, compania este atestată de Agenția Națională pentru Reurse Minerale să realizeze lucrări geologice și geofizice de orice tip. Înținând seama de performanțele tehnice și economice ale companiei, Camera de Industrie și Comerț din București a inclus PROSPECTIUNI în catalogul "Lideri în economia românească".

Compania, prin cele două componente de bază, Divizia Prospecții pentru Hidrocarburi și Divizia Prospecții pentru Substanțe Minerale Solide, oferă clienților săi o gamă largă de servicii:

- modelare și proiectare seismică 2D și 3D
- achiziție de date seismice 2D și 3D
- procesare de date seismice 2D și 3D
- interpretare de date seismice 2D și 3D

Servicii geologice și geofizice pentru substanțe minerale solide și ape subterane:

- prospecții și explorări geologice
- prospecții geochimice
- prospecții hidrogeologice
- lucrări de geologie tehnică
- prospecții geofizice
- analize de laborator

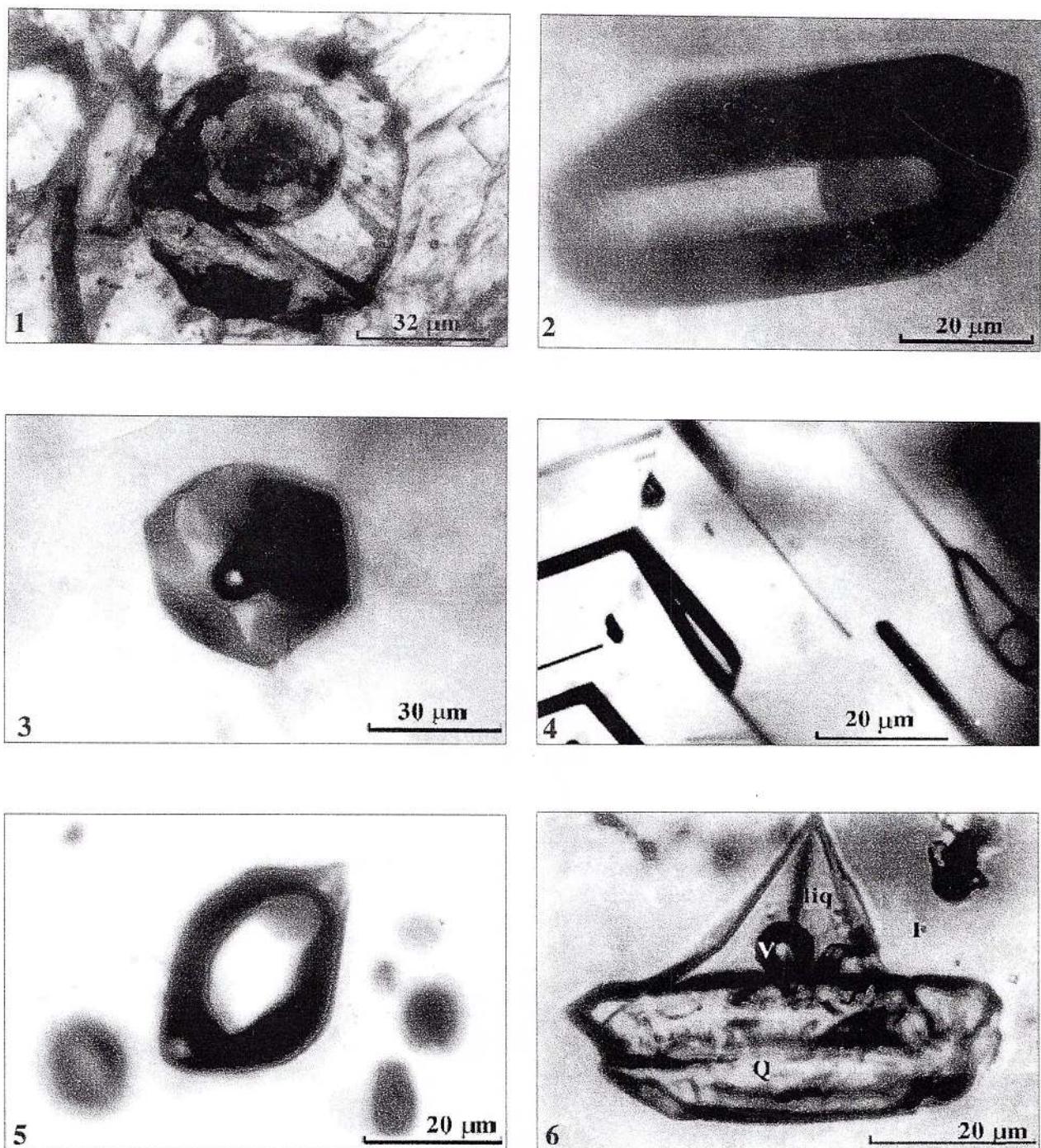
Echipa managerială a demarat un program intensiv de modernizare și retehnologizare a societății.

Dotarea cu echipamente de multă performanță, care respectă cele mai exigeante standarde internaționale în domeniul, a permis diversificarea serviciilor oferte și creșterea eficienței procesului de producție.

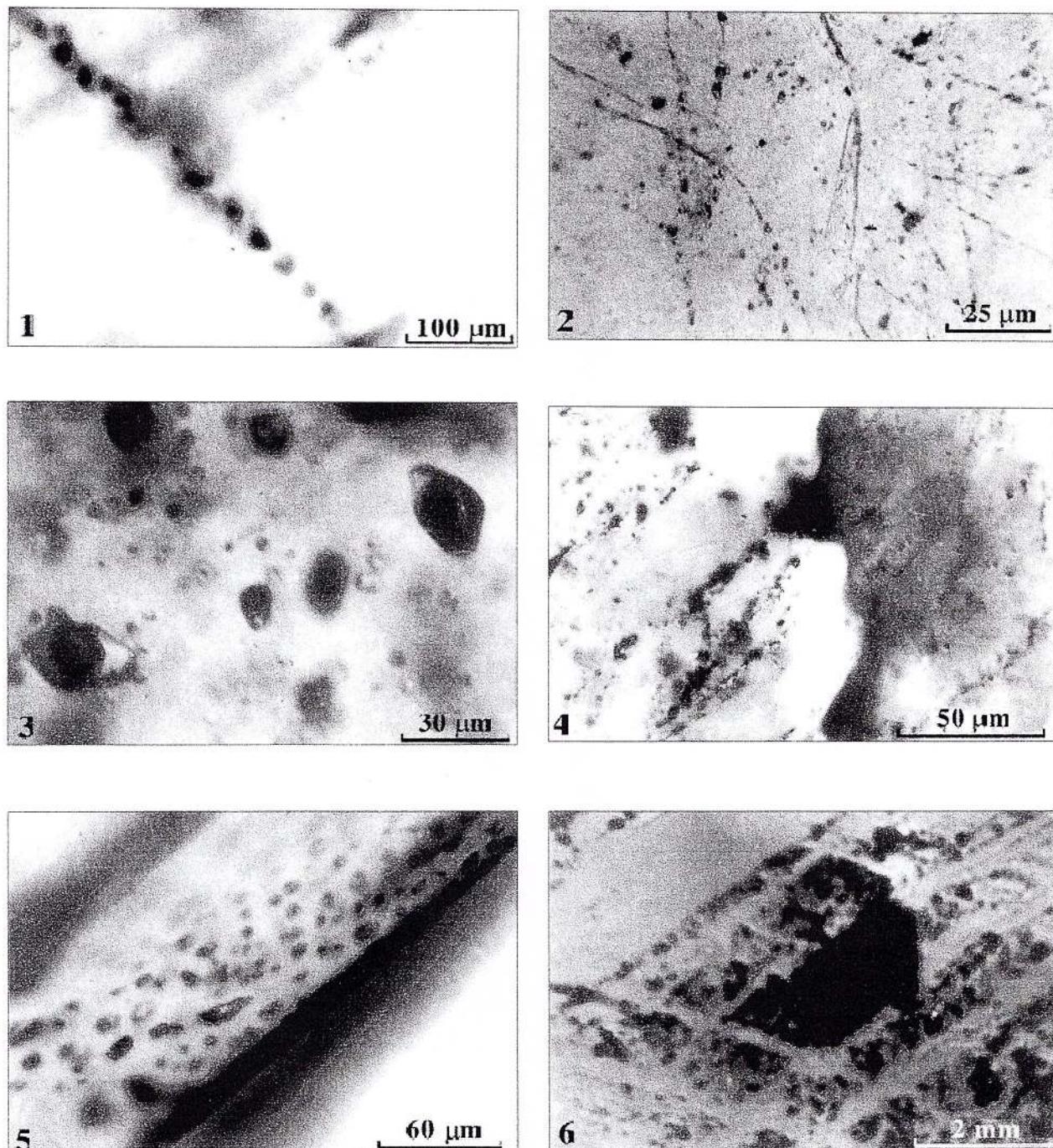
In plus, introducerea tehnologiei 3D pentru achiziția și prelucrarea datelor seismice a poziționat compania drept una din cele mai puternice pe plan național și internațional în domeniul său de activitate.

Acest fapt a dus la creșterea volumului de lucrări executate de PROSPECTIUNI pentru mari companii românești și străine care au concesionat blocuri cu potențial de hidrocarburi în România.

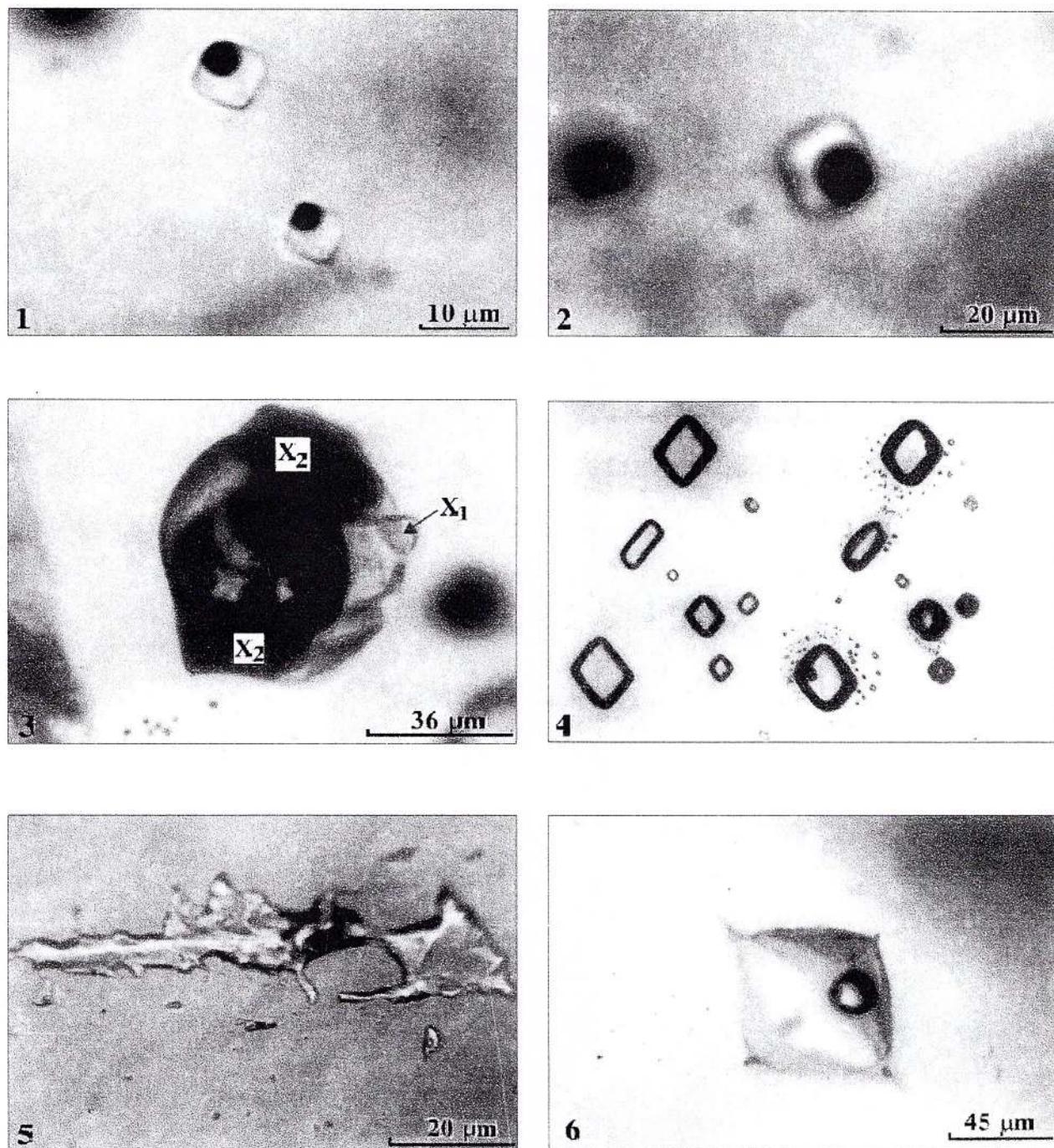




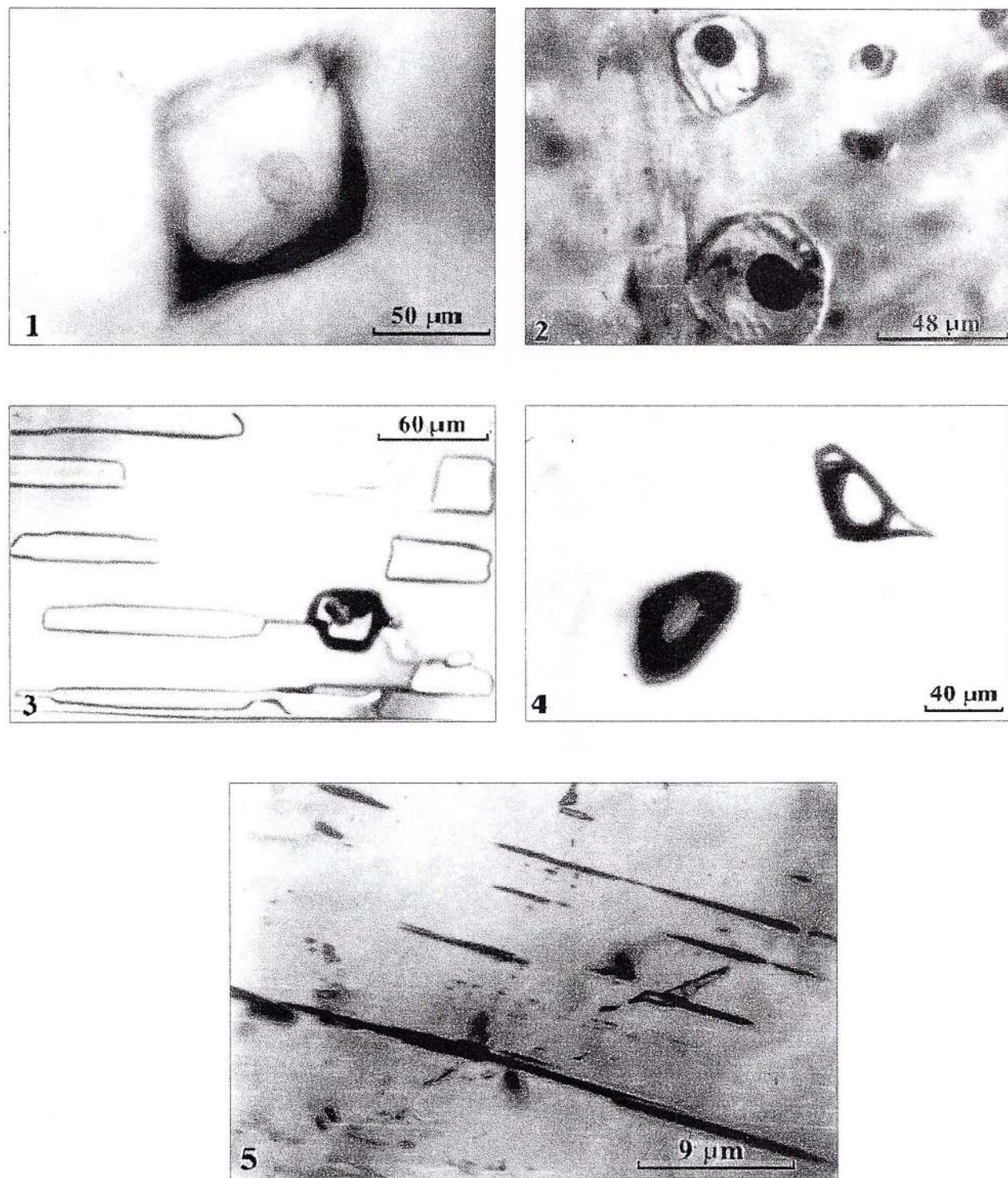
**PI. I. 1.** Incluziune sticloasă în olivina din bazalt - andezitele de la Deluț, Călimani (Fig. 1); incluziune cu soluție apoasă (L) + gaz (G) în sfaleritul de la Cavnic (Fig. 2); incluziune fluidă în quartul de la Jolotca (Ditrău), dispusă pe un plan perpendicular axei c a cristalului (Fig. 3); incluziuni situate pe un plan de macă în sfaleritul de la Cavnic (Fig. 4); incluziuni esențial gazoase distribuite neplanar în quartul mineralizației de la Zebrac, Călimani (Fig. 5); incluziune bifazică (lichid + gaz), ce repauzează pe un fragment de quart prismatic (Q), alipit de fluorină (F), Roedder (1968) (Fig. 6).



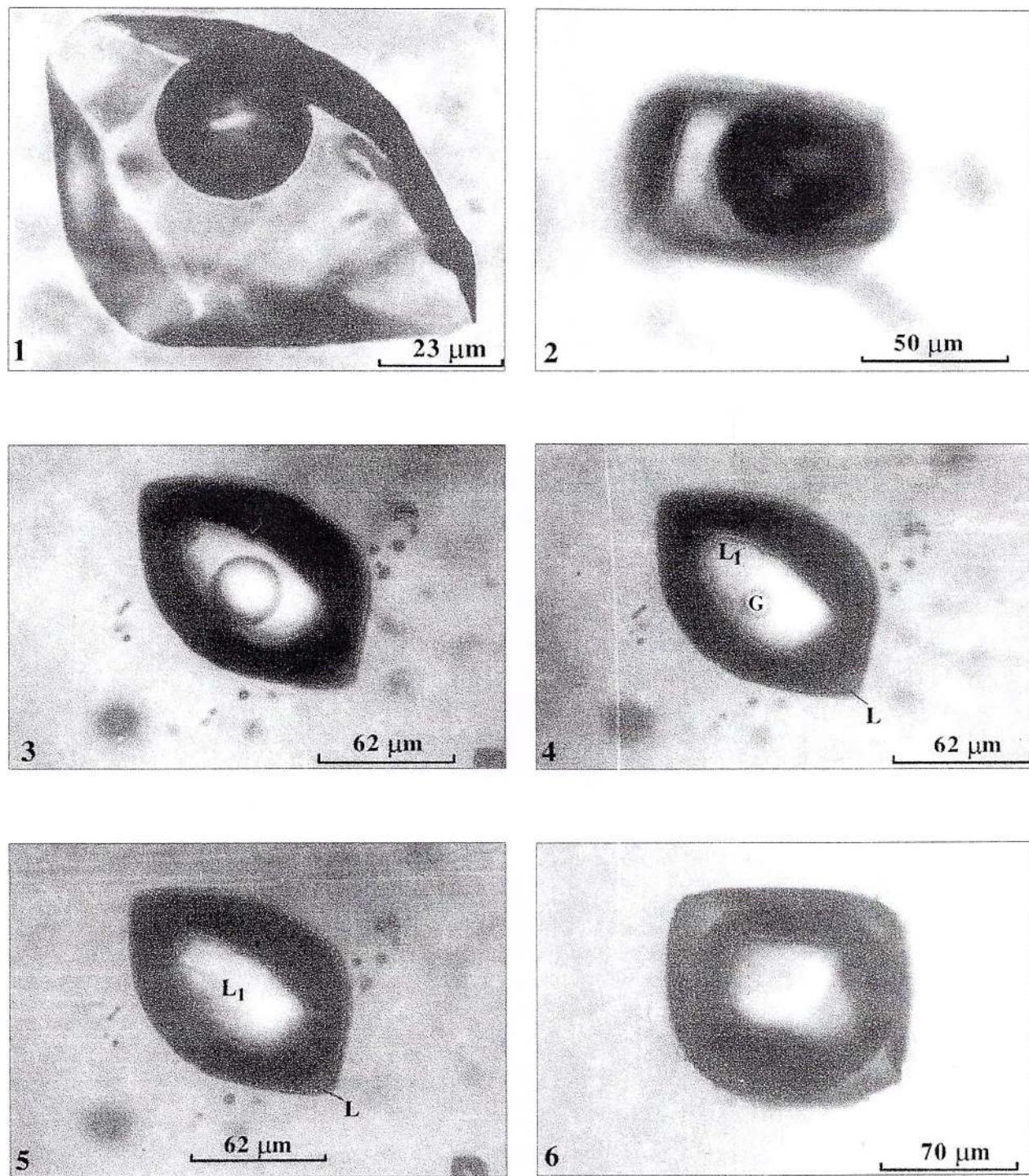
**Pl. I. 2.** Incluziuni fluide secundare în calcitul de la Zebrac, galeria XI, Călimani (Fig. 1); intersecții de plane cu incluziuni fluide secundare, de vîrstă diferită, într-un cristal de cuarț din granodioritele de la Ocna de Fier (Fig. 2); incluziuni secundare, preponderent gazoase, în cuarțul din dacitul de la Valea Caselor, Păniceni, Gilău (Fig. 3); plane cu incluziuni secundare ce intersectează două granule de cuarț din gresile werfeniene de la Malcoci, Dobrogea de Nord (Fig. 4); incluziuni fluide pseudosecondare într-un cristal de calcit de la Stânceni, Călimani (Fig. 5); particule solide, însotite și de incluziuni fluide, dispuse după zonele de romboedru ale calcitului, Zebrac, Călimani (Fig. 6).



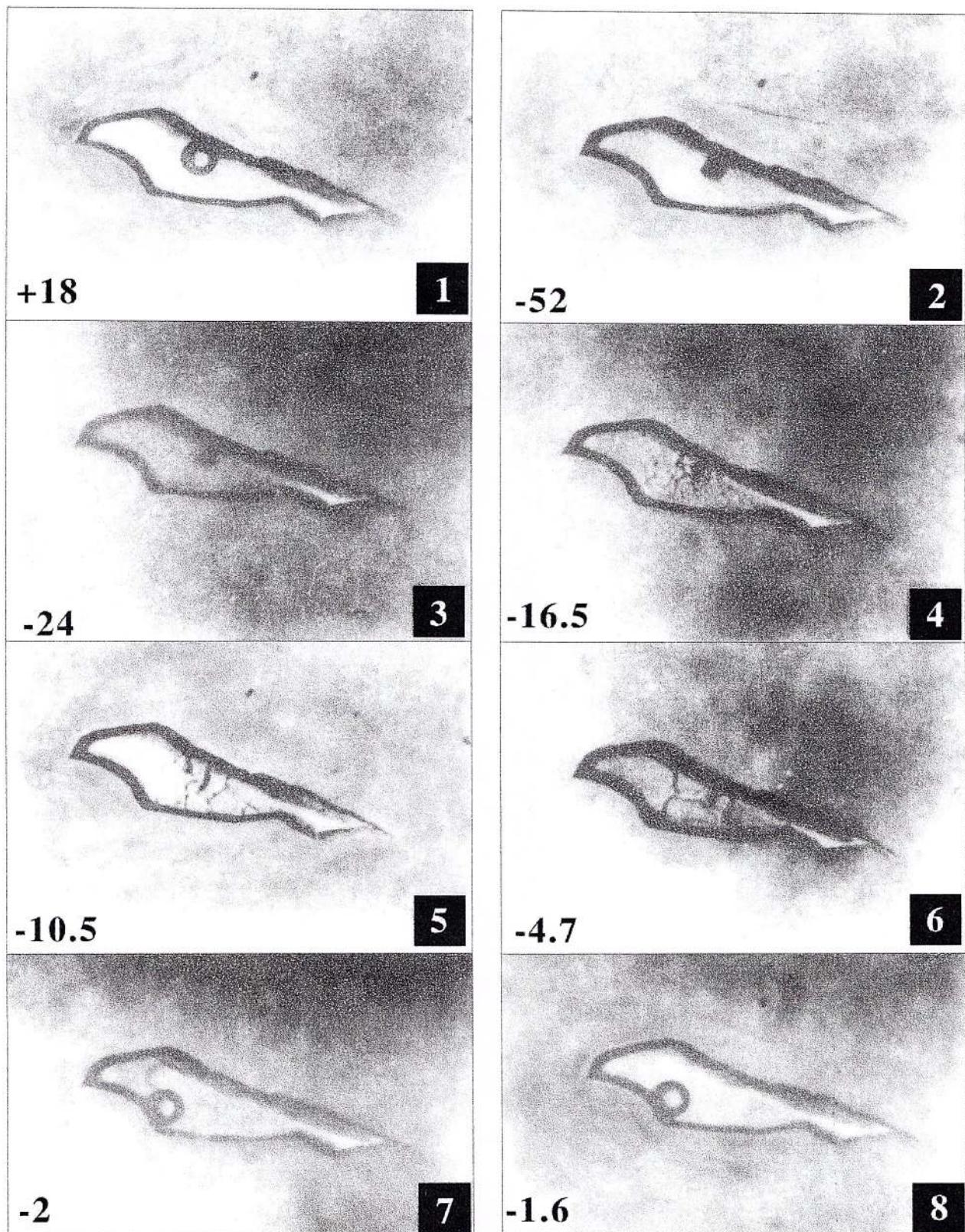
**Pl. II. 1.** Incluziuni sticloase (St + V), sub formă de cristal negativ în cuarțul din dacitele de la Baia Sprie (Fig. 1) și de la Păniceni, Gilău (Fig. 2); incluziune polifazică într-un cristal de olivină bazalt - andezitele de la Deluț, Călimani (Fig. 3); incluziuni cu soluții parentale într-un cristal sintetic de  $\text{NaNO}_3$ ; înainte (a) și după decrepitare parțială, cu formarea unor aureole de incluziuni secundare (Fig. 4), Lemlein și Klia (1958); incluziune dezermetizată parțial prin decrepitare naturală, aureolată de incluziuni mici în cuarțul din zăcământul de la Văratec (Fig. 5); incluziune sticloasă în cuarțul din dacitele banatitice de pe Valea Iara, Gilău (Fig. 6)



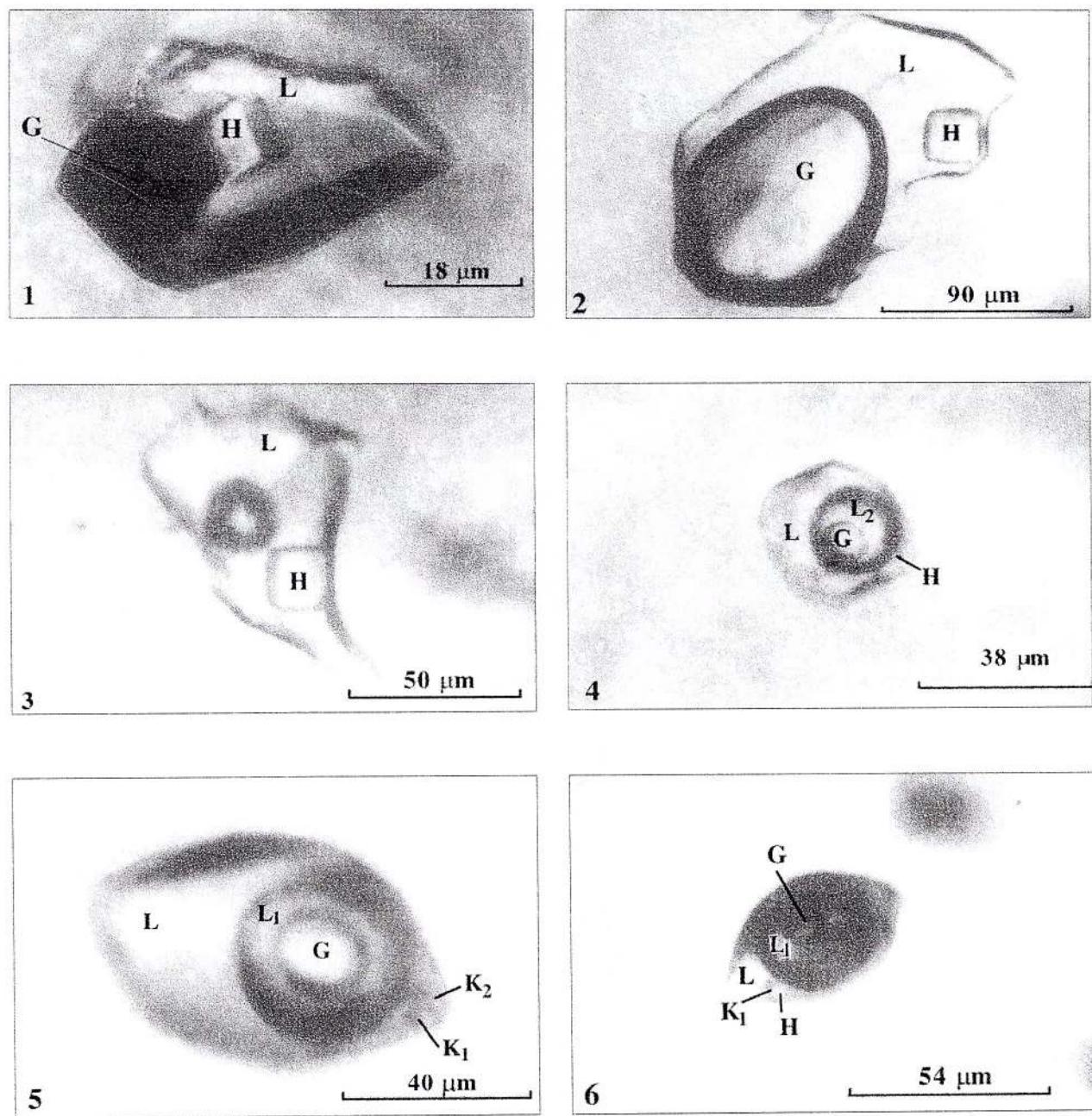
Pl. II. 2. Incluziune sticloasă + bulă sticloasă piroxenică într-un fenocrystal de cuarț din dacitele de pe Valea Iara (Fig. 1); sticlose bifazice și trifazice într-un fenocrystal de plagioclaz din aceleași dacite (Fig. 2); incluziuni monofazice lichide, însotite de o incluziune supusă procesului de necking down, în gipsul de la Ivăncăuți (Fig. 3); incluziuni rezultate prin necking down, ce comunică printr-o capilară abia vizibilă într-un cristal de cuarț din filonul Cremenea, Șuior (Fig. 4); intersecții de plane cu incluziuni fluide de reumplere în cuartul de la filonul principal, Baia Sprie (Fig. 5).



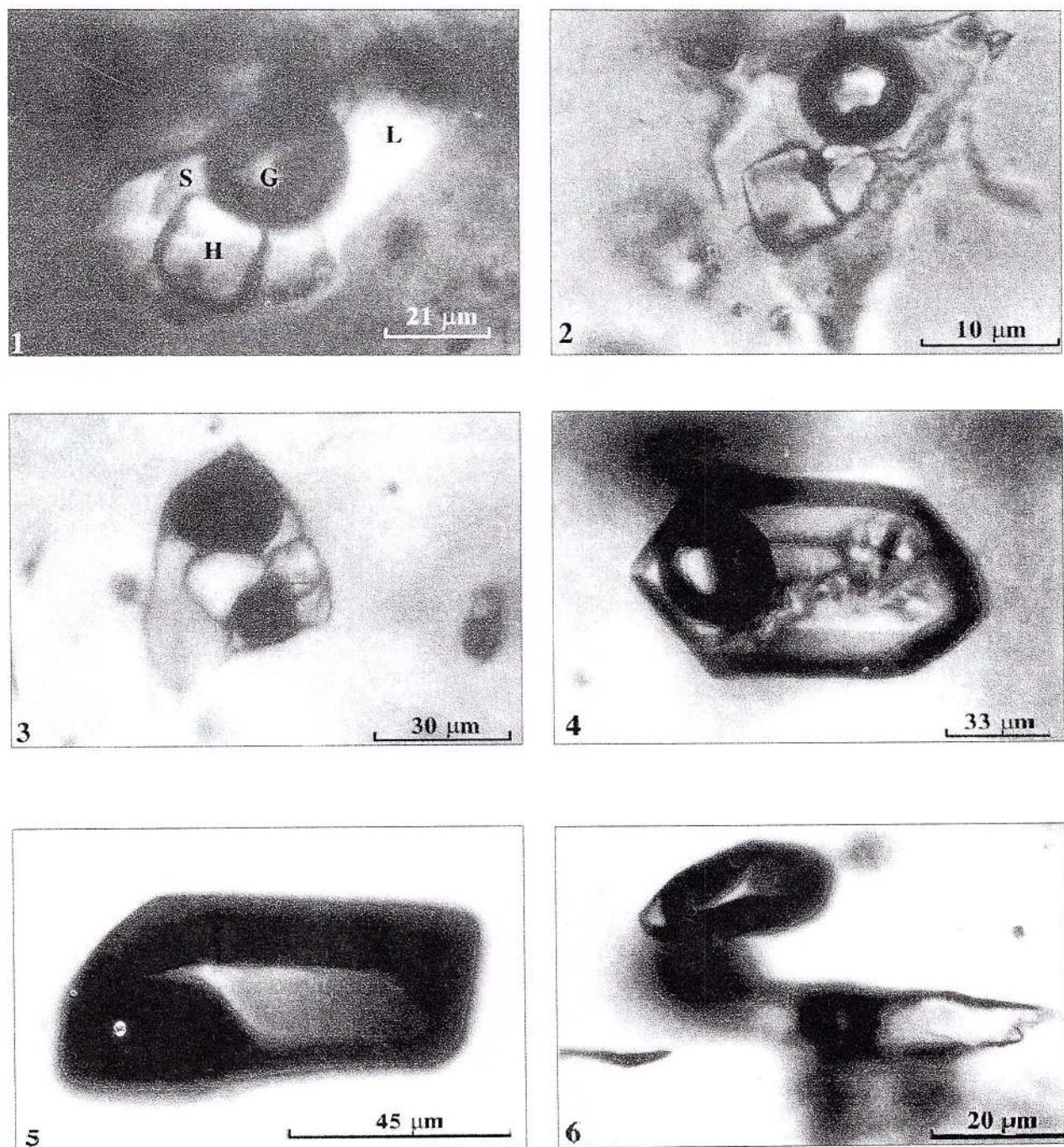
Pl. III. 1. Incluziune fluidă în sistemul  $H_2O$  din cuartul hidrotermal filonian în andezitele din Valea Neagră, Călimani (Fig. 1); incluziune fluidă într-un cristal de calcit din cuprinsul mineralizației polimetale de la Zebrac, Călimani (Fig. 2); comportarea unei incluziuni fluide în sistemul  $CO_2 - H_2O$ , sub formă de cristal negativ, paralelă cu axa **c**, dintr-un cristal de cuart din mineralizația de la Jolotca (Ditrău), la +18 °C (Fig. 3), la +23 °C (Fig. 4) și la +29 °C (Fig. 5); incluziune de  $CO_2$  cu puțină apă din aceeași ocurență (Fig. 6).



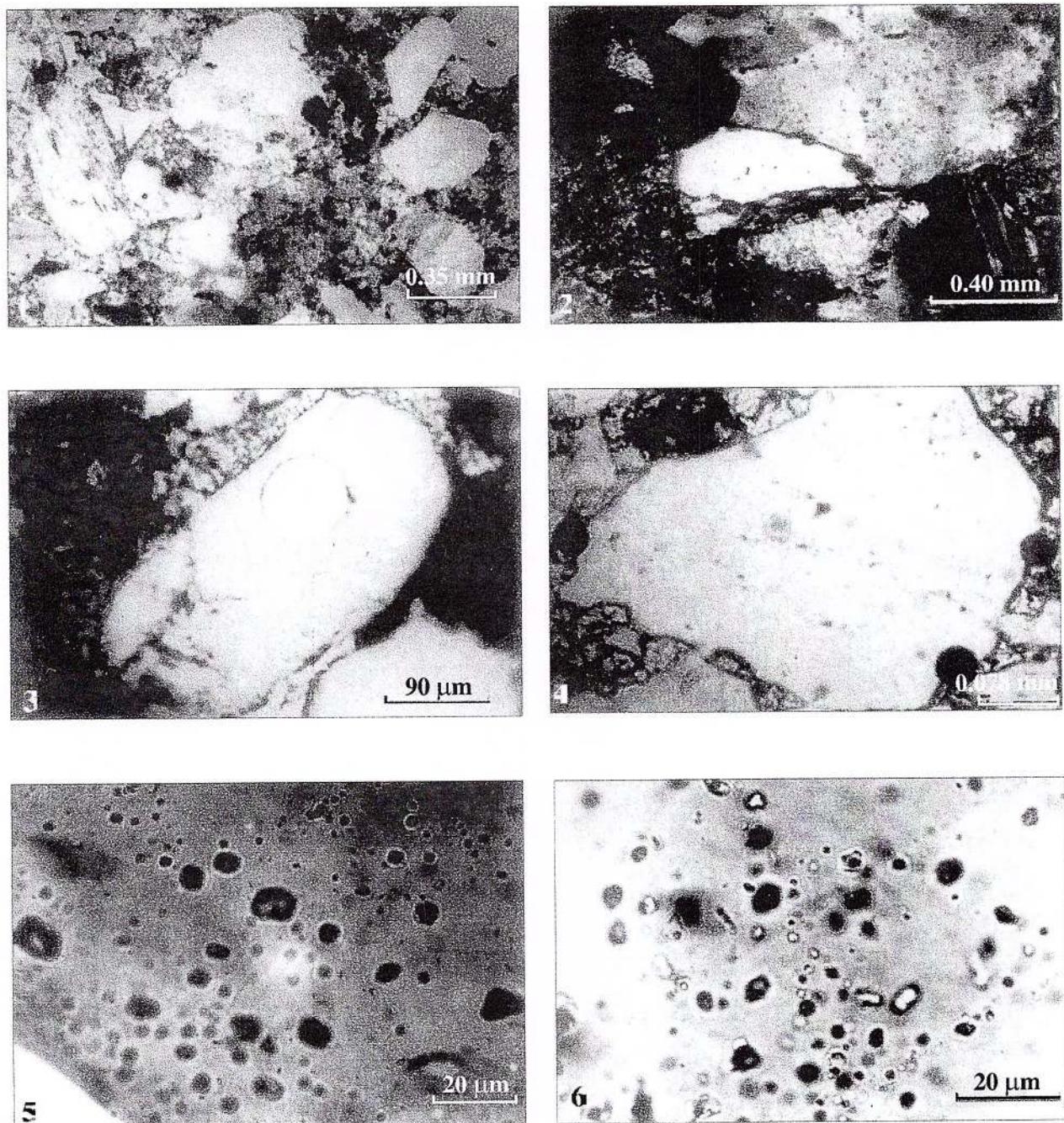
Pl. V. 2. Transformări de faze, prin răcire și ușoară încălzire, într-o incluziune dintr-un cristal de cuarț hidrotermal asociat cu baritină, de la Marca-Malcoci, Dobrogea de Nord (Pomârleanu, Gatter, 1992). Temperaturile în °C în colțul din stânga jos al fiecărei imagini.



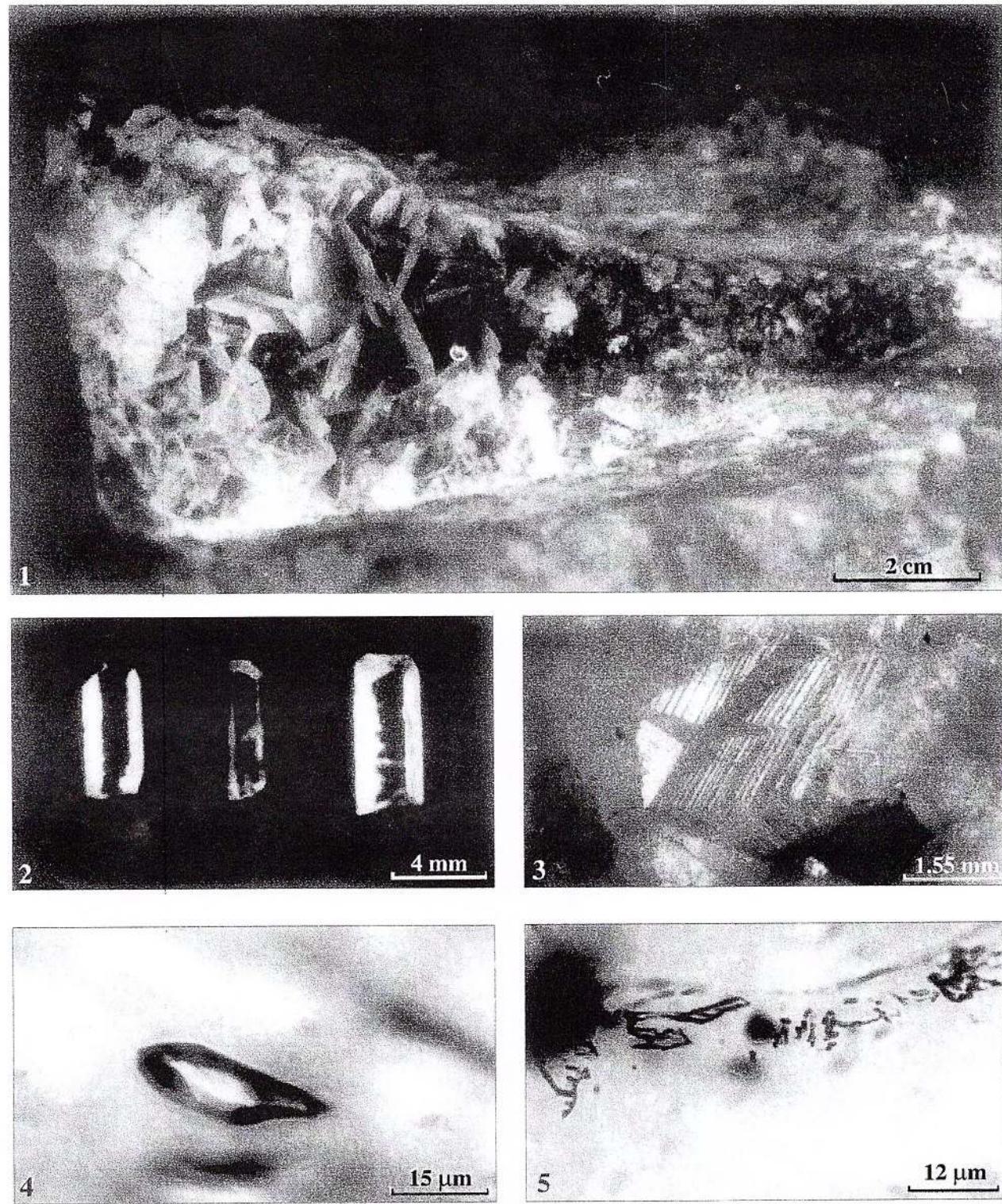
Pl. III. 3. Incluziuni fluide în sistemul  $\text{H}_2\text{O}$  - NaCl: într-un cristal de calcit, din mineralizația de skarn, de la Țibleș (Fig. 1); din cuartul de la Jolotca (Ditrău): L - soluție apoasă, G - gaz și H - NaCl (Fig. 2, 3); incluziuni fluide în sistemul  $\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{CO}_2$  - NaCl în cuartul de la Jolotca (Fig. 4), și cu mai multe microcristale (Fig. 5 și 6): L - soluție apoasă,  $\text{L}_1$  -  $\text{CO}_2$  lichid, G -  $\text{CO}_2$  gaz, H - halit,  $\text{K}_1$  și  $\text{K}_2$  - alte microcristale.



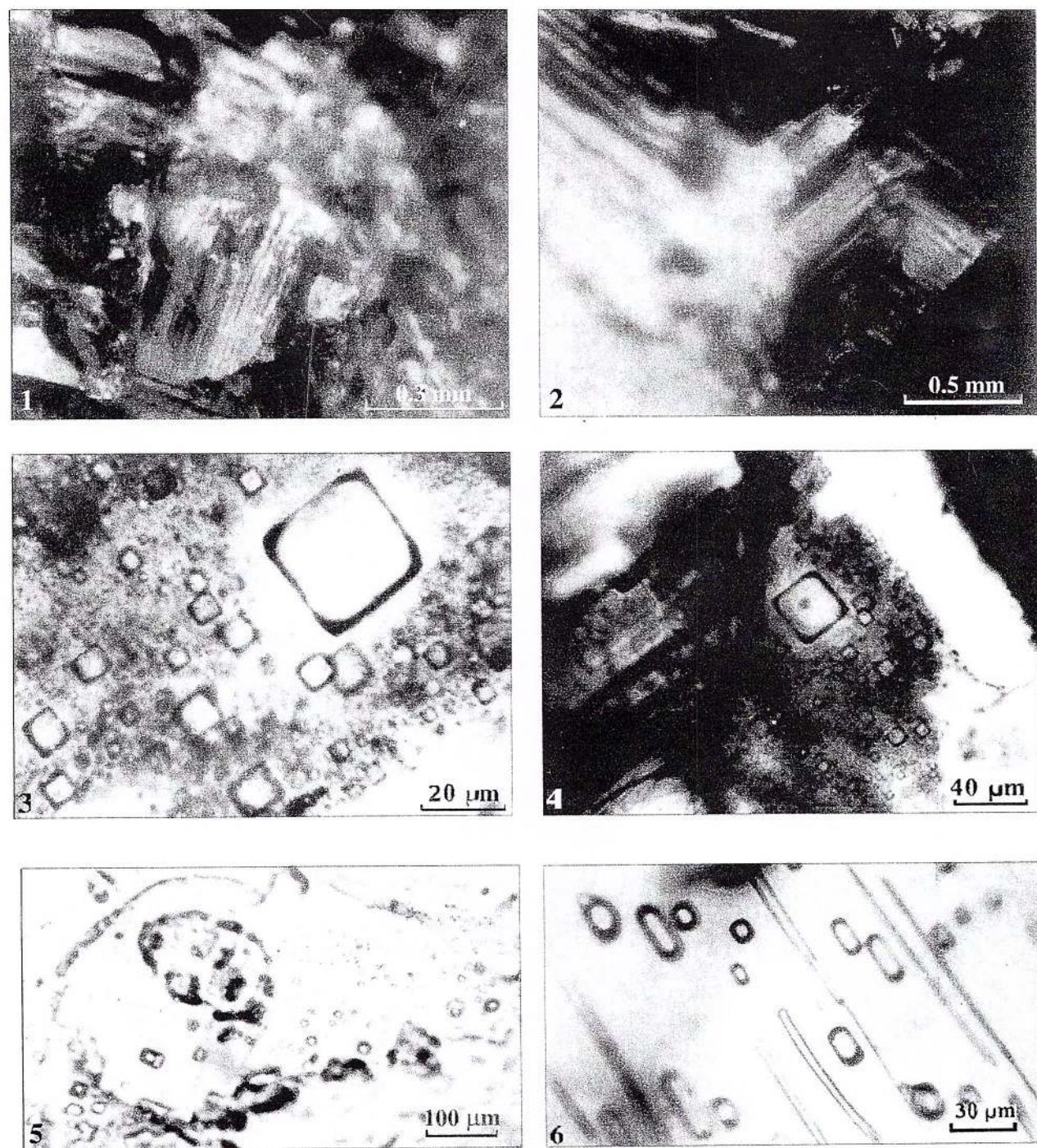
Pl. III. 4. Incluziuni fluide în sistemul  $H_2O - NaCl - KCl$ : în cuarțul din mineralizația porphyry copper de la Lăpușnicu Mare (Fig. 1, 2); dintr-o lentilă de cuarț recristalizat, intercalată în metamorfite la contact cu granodioritele din mineralizația de skarn de la Cacova - Băișoara (Fig. 3): L - lichid, G - gaz, H - halit, S - silvină și K - mineral metalic neidentificat; incluziune trifazică, de tipul L + G + K, în cuarțul de la Baia Sprie, filonul principal, orizontul XIV; cristale K sub formă de eflorescență (dawsonit), (Fig. 4); monofazică gazoasă (Fig. 5); preponderent gazoasă, însorită de una preponderent lichidă (Fig. 6), în cuarțul de la Tarna.



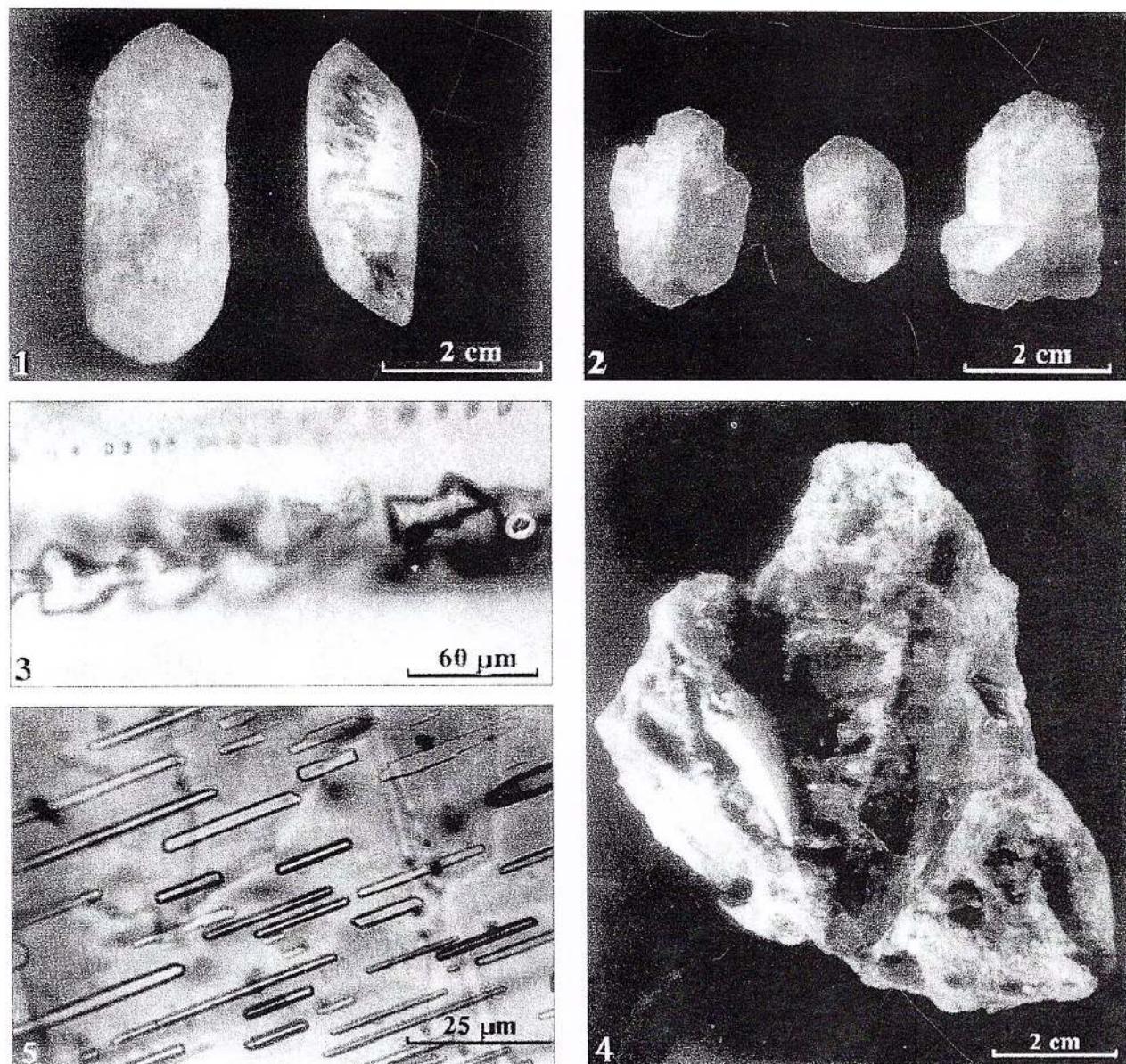
Pl. VI. 1. Gresie de la Dealul Grumazu (Ivăncăuți) cu perthit, cuarț angular și muscovit (Fig. 1); contactele între granulele de cuarț sunt conturate pe deplin (Fig. 2); incluziune stilicolasă monofazică în feldspat potasic (Fig. 3); intersecții de plane cu incluziuni fluide secundare în cuarț (Fig. 4); grupe de incluziuni monofazice și bifazice bioxid carbonice (Fig. 5) și bifazice (lichid + gaz) ce atestă originea metamorfică a cuarțului (Fig. 6).



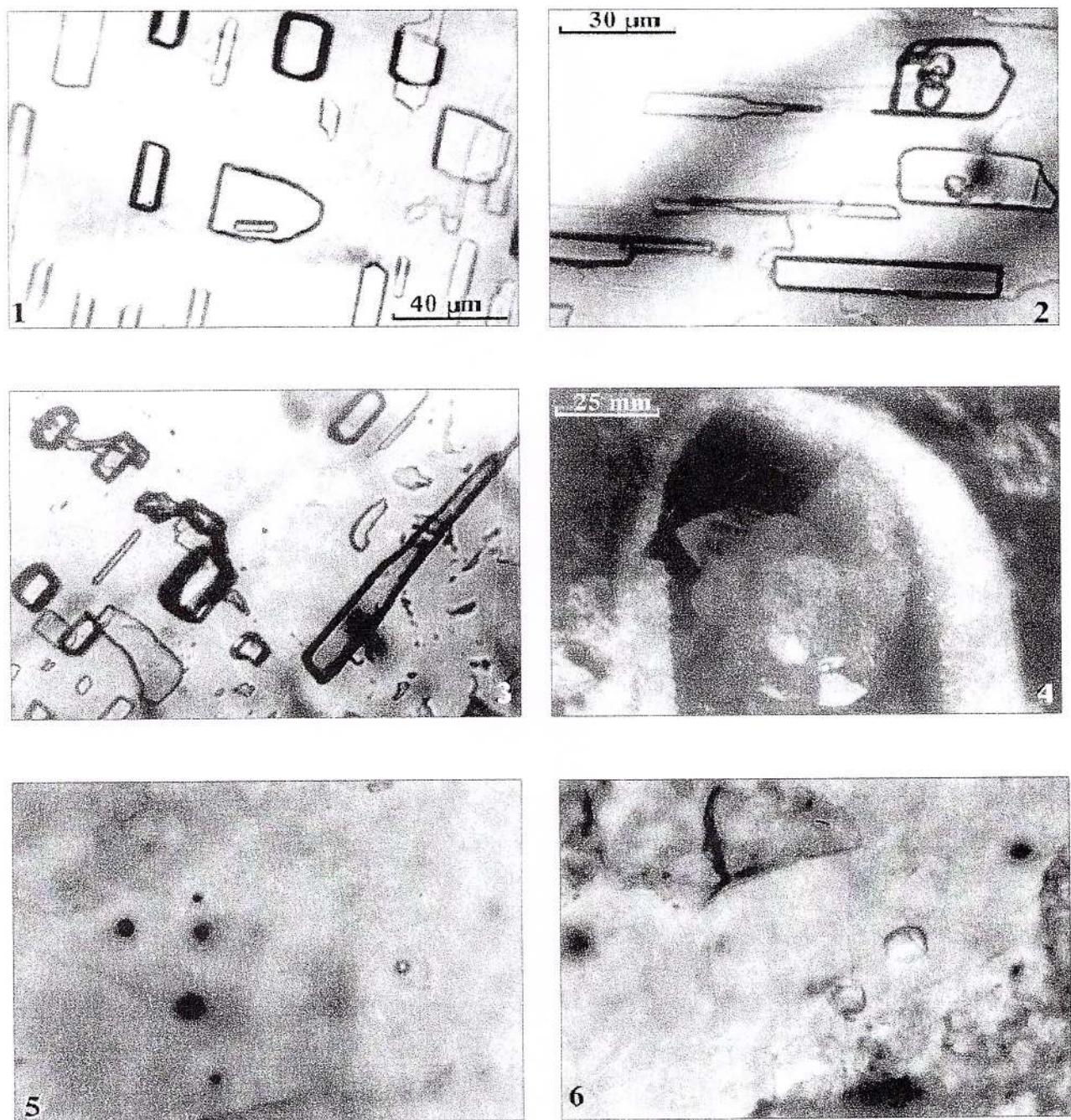
Pl. IV. 2. Geodă cu cristale de celestină tabulare de la Dealul Grumazu (Fig. 1) și cristale columnare (Fig. 2); zone de creștere într-un cristal de celestină (Fig. 3) conținând incluziuni primare lichide monofazice (Fig. 4) și secundare (Fig. 5).



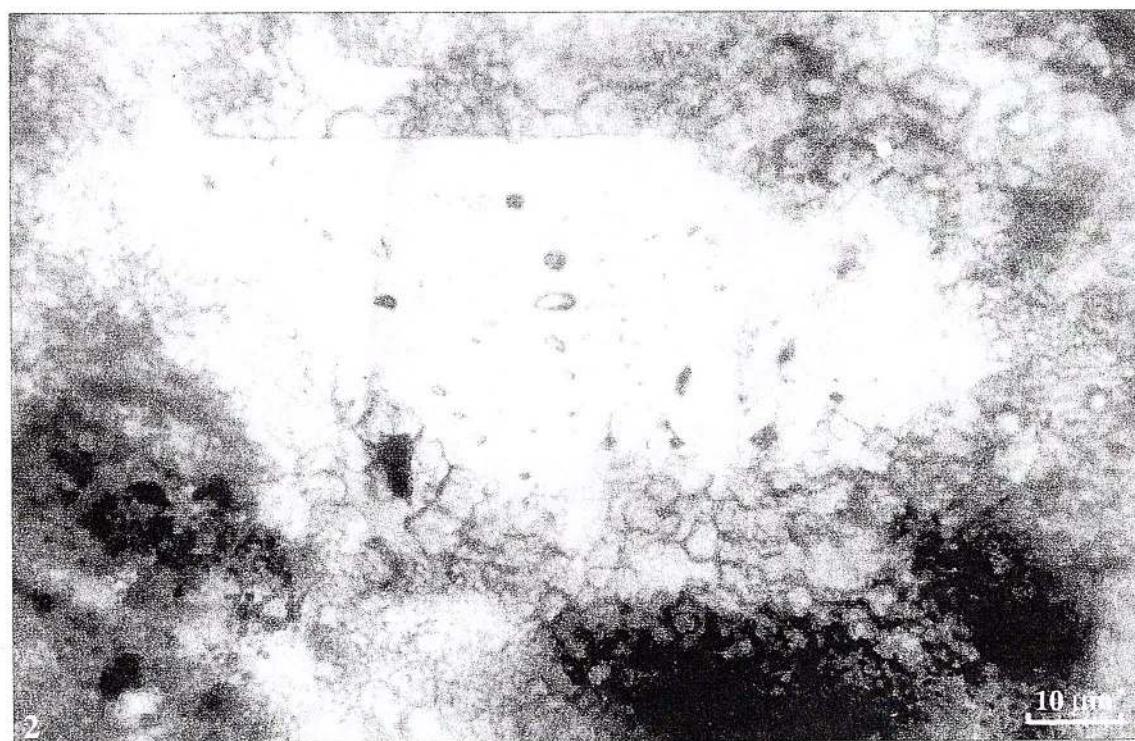
Pl. IV. 3. Cristale de halit sub formă de tremii ("hopper crystals") în sarea de la Ocna Dej (Fig. 1); formate prin creștere competitivă, sub formă piramidală, după fețele de octaedru, de la Slănic Prahova (Fig. 2); incluziuni fluide primare în sarea de la Ocna Dej: sub formă de cristal negativ (Fig. 3) și tubularare (Fig. 4 și 6); relict de sare cu incluziuni în centrul microfotografic, într-o sare recristalizată, de la la Ocna Dej (Fig. 4) și de la Slănic Prahova (Fig. 5).



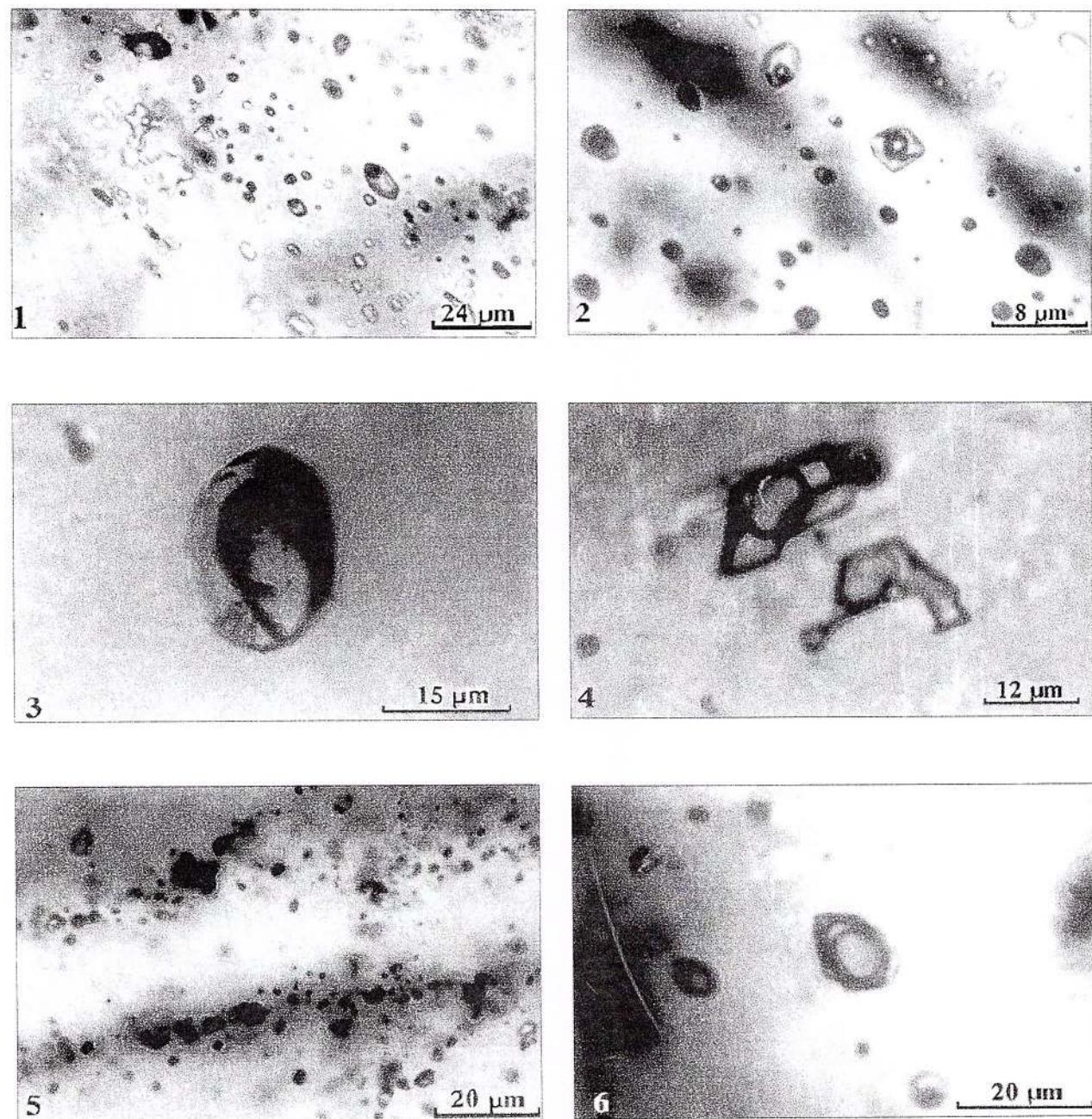
Pl. IV. 4. Cristale de gips în marnele bergloviene de la Ivăncăuți (Fig. 1 și 2), precum și microcavități de incluziuni după zonele de creștere ale acestora (Fig. 3); cristale de gips distribuite radial în formațiunea badeniană gipso - anhidritică, situată sub orizontul celestinifer (Fig. 4), de la Dealul Grumazu și incluziuni fluide monofazice primare (Fig. 5).



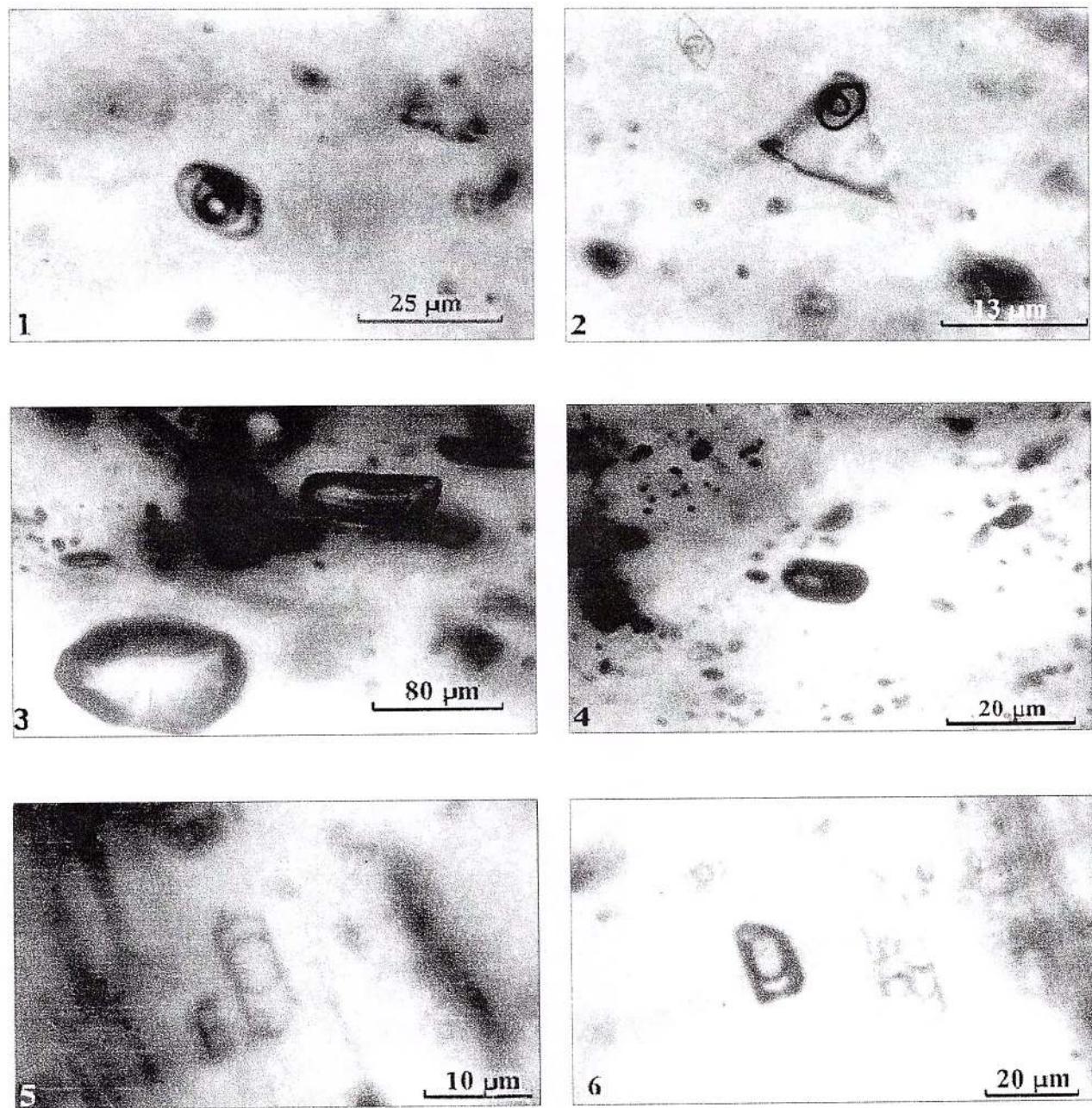
Pl. IV. 5. Incluziuni fluide în formațiunea gipso - anhidritică de la Dealul Grumazu: monofazice lichide după forma de cristal negativ, una în centru, prevăzută cu un microlit inclus preexistent (Fig. 1); incluziuni rezultate prin necking down ale unor incluziuni mai mari (Fig. 2), precum și incluziuni într-un cristal de anhidrit (Fig. 3); cristale de cuarț în interiorul unei cochilii din familia lucinide, în calcarile cu foraminifere de la Ivăncăuți (Fig. 4); incluziuni fluide sticloase bifazice (Fig. 5) și monofazice (Fig. 6), în fragmente de cuarț din aceleași calcare.



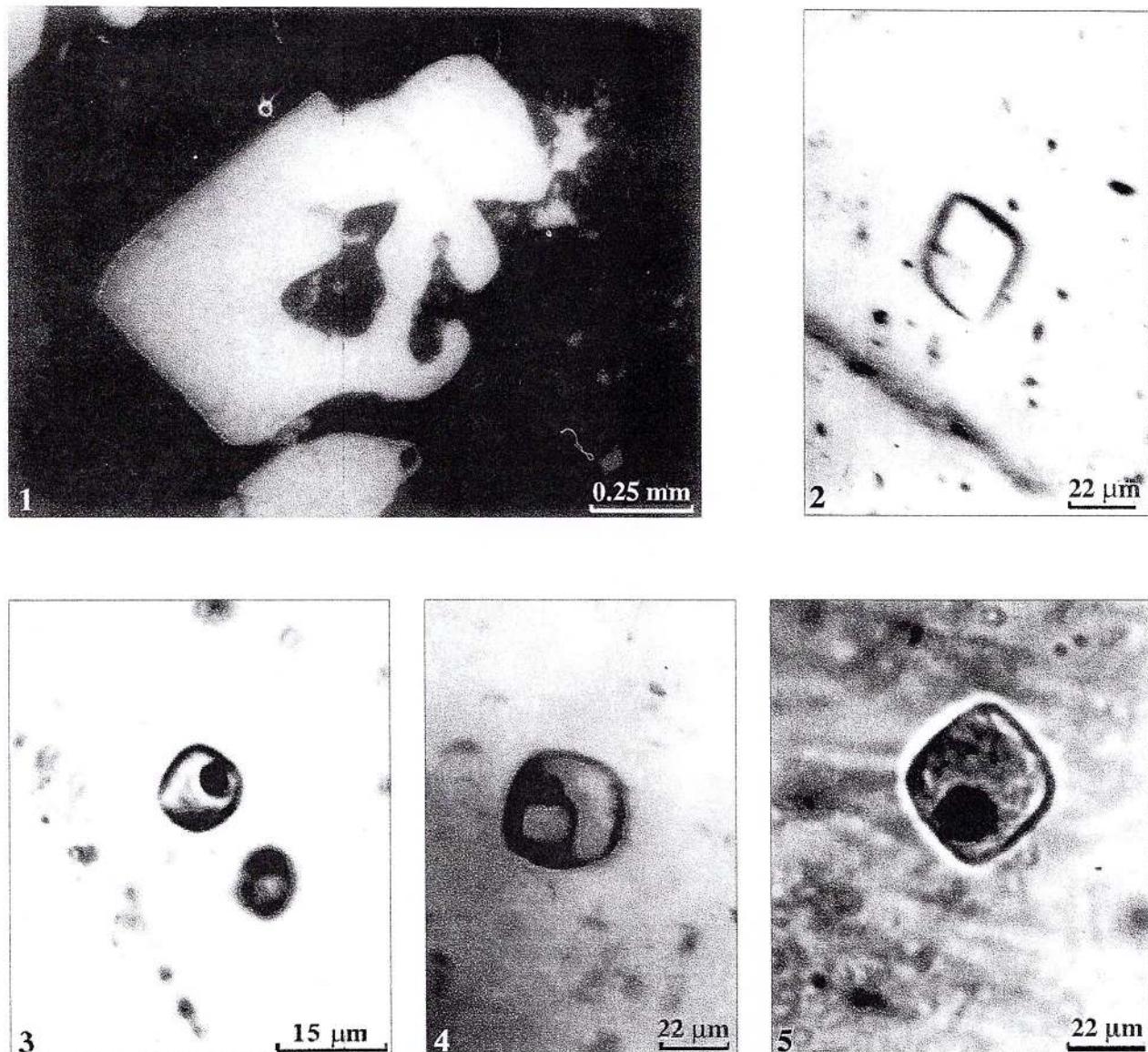
Pl. IV. 6. Intersecții de plane cu incluziuni fluide bifazice (lichid + gaz) într-un fragment de cuarț metamorfic (Fig. 1) și bifazice (lichid + gaz) într-un monocristal hidrotermal (Fig. 2). Ambele tipuri de cuarț provin din calcarile cu foraminifere de la Grumazu (Ivăncăuți).



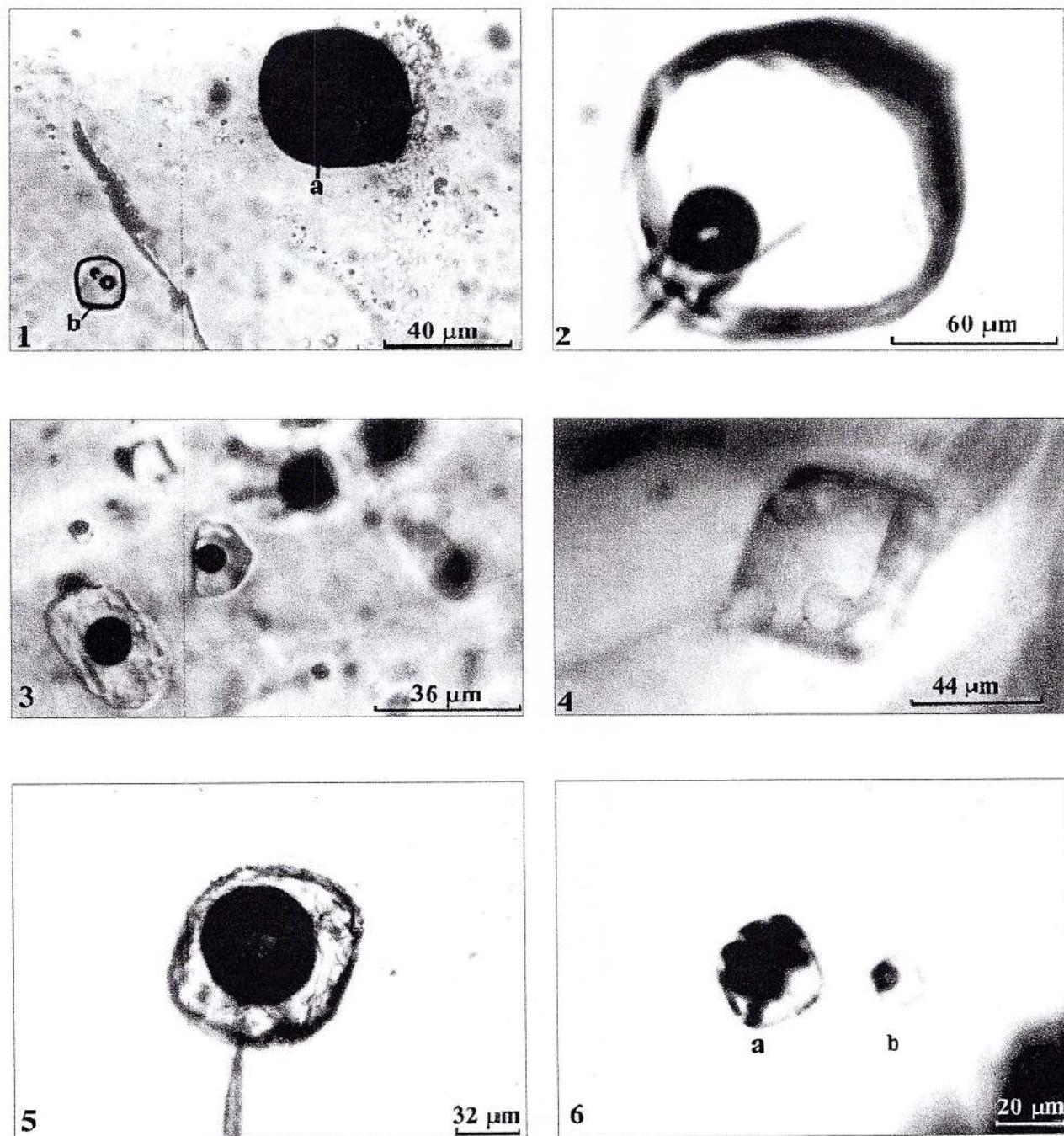
Pl. V. 1. Incluziuni fluide în cuarțul lenticular, Valea Lighidia, Bozovici (Fig. 1), Valea Bălosului, Gilău (Fig. 2), Valea Nergăniță, Bozovici (Fig. 3), în cuarțul recristalizat de pe versantul stâng al Văii Vadului, Gilău (Fig. 4); incluziuni monofazice, bifazice și trifazice în cuarțul aurifer de pe Valea Slătinic, Bozovici (Fig. 5 și 6).



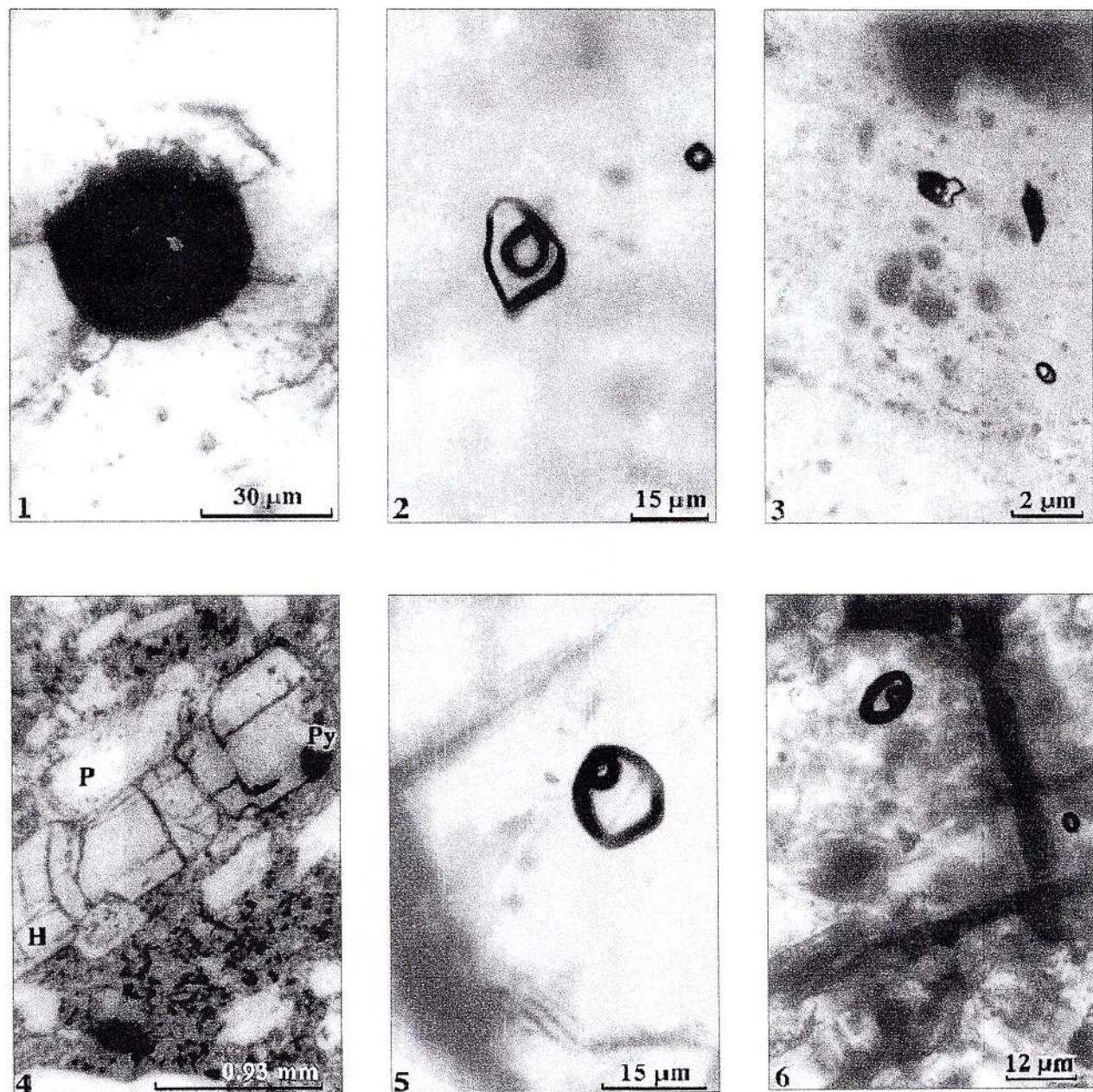
Pl. V. 2. Incluziuni fluide secundare (bifazice) și primare (trifazice) în cuarțul aurifer de pe Valea Seacă, Gilău (Fig. 1 și 2); în granătii asociați cu distenit și biotit în metamorfitele de la Negovanu (Cibin), primare, cu microcristale aciculare depuse pe pereți (Fig. 3) și secundare (Fig. 4); incluziuni fluide tri- și polifazice bioxid carbonic în cristalele de disten din aceeași ocurență (Fig. 5 și 6).



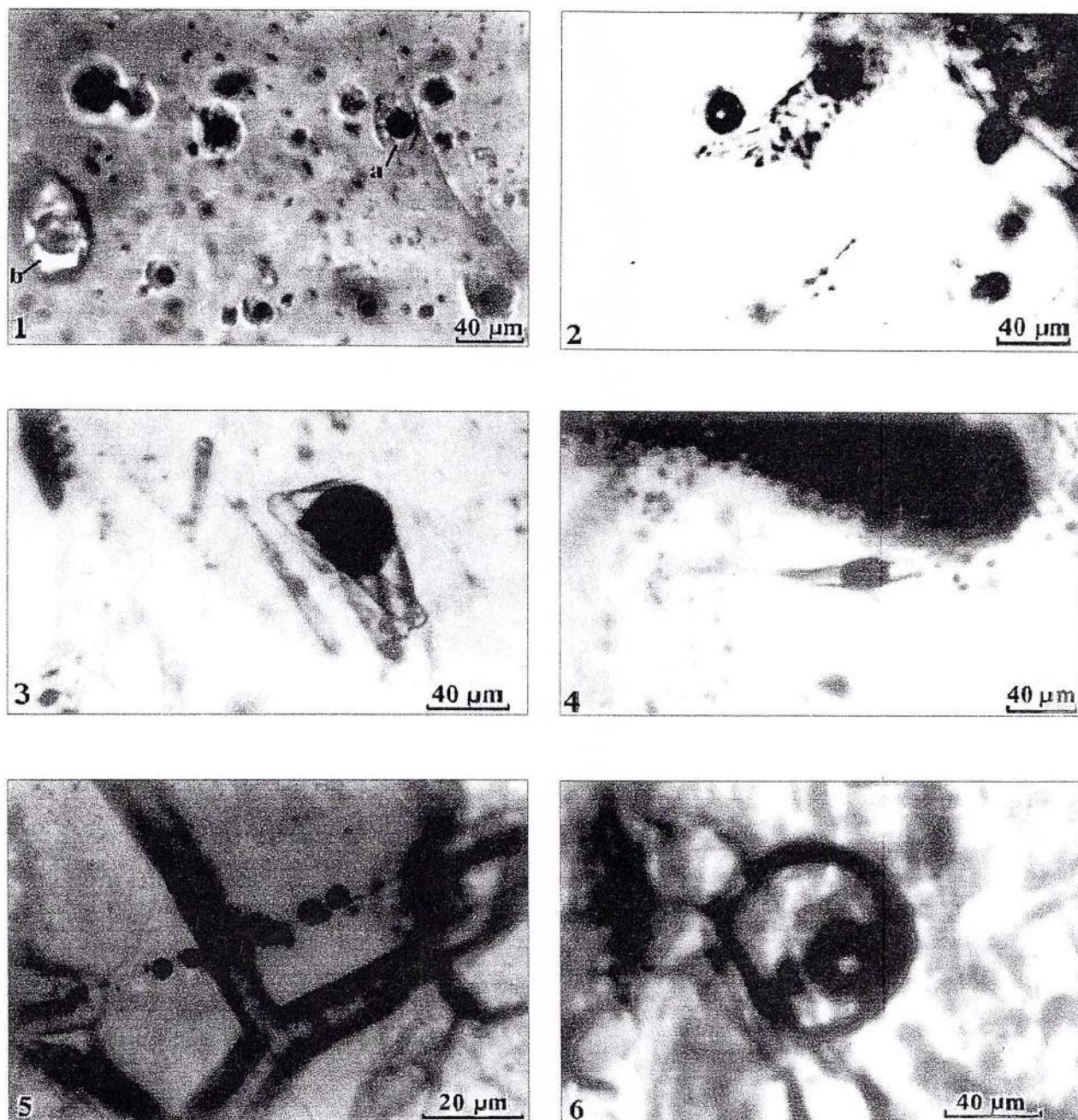
Pl. VI. 1. Fenocristal de cuarț corodat magmatic de la Camena (Fig. 1); incluziune monofazică sticloasă de la Dealul Holdurni, Camena (Fig. 2); grupe de incluziuni bifazice (sticlă + gaz) în diferite plane și un plan cu incluziuni fluide secundare de la Dealul Consul (Fig. 3); incluziune trifazică (sticlă + gaz + cristal opac) de la Movila Goală, Camena (Fig. 4); incluziune sub formă de cristal negativ, parțial devitrificată (Dealul Consul) (Fig. 5).



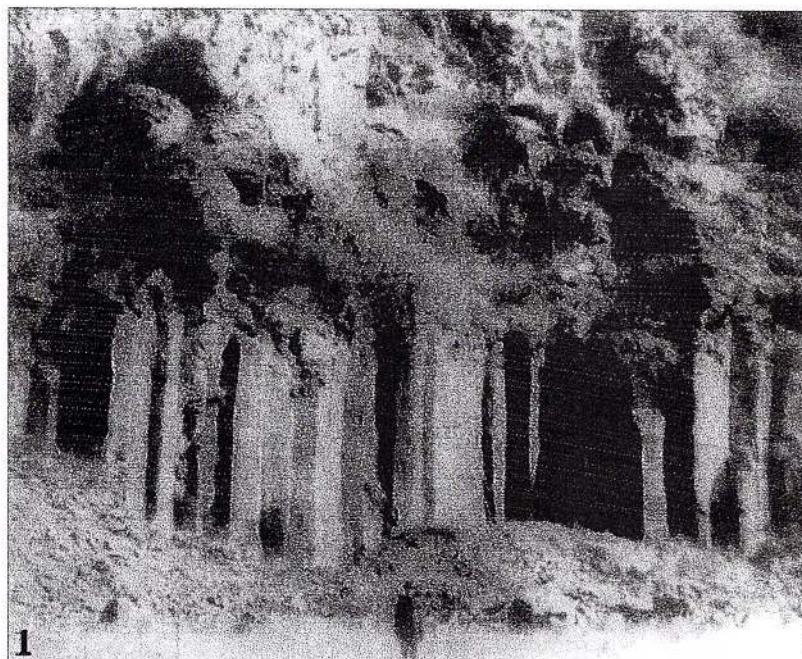
Pl. VI. 2. Incluziune sticloasă, devitrificată în întregime (a), însotită în partea stângă (jos) de o incluziune polifazică, sub formă de cristal negativ (b), separate de un plan cu incluziuni secundare (Fig. 1); incluziuni sticloase, sub formă de cristal negativ: în cuarț (Fig. 2) și în feldspați (Fig. 3), din dacitele banatitice de la Gilău; incluziune sticloasă din dacitele de la Gilău, constituită din două topituri: matrice + globule sticloase ce tapisează pereții interioiri (Fig. 4); incluziune trifazică(sticlă + gaz + cristale aciculare), prevăzută cu o fisură și două incluziuni mici (sticlă + gaz), în partea dreaptă de la Someșul Rece (Fig. 5); incluziuni sticloase: cu agregate de cristale opace și bifazică (sticlă + gaz), în fenocristalele de cuarț din dacitele de la Valea Iara (Fig. 6).



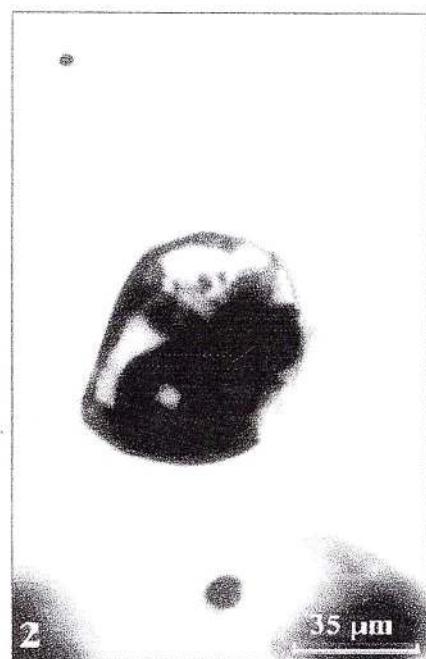
Pl. VI. 3. Incluziune complet devitrificată aureolată de incluziuni mici, de la Valea Caselor, de lângă Păniceni (Fig. 1); incluziuni fluide secundare (lichid + gaz), în cuartul din dacitele de la Valea Vadului, Gilău (Fig. 2) și din andezitele din vecinătatea zonei de mineralizație de la Zebrac, Călimani (Fig. 3); fenocristal de hipersten (H), asociat cu plagioclazi (P) și substituit marginal de pirită (Py). Plagioclazii conțin incluziuni sticloase distribuite zonar, din Valea Săcuriței, Călimani (Fig. 4). În hipersten s-au observat incluziuni primare sticloase și secundare (apoase) (Fig. 5 și 6).



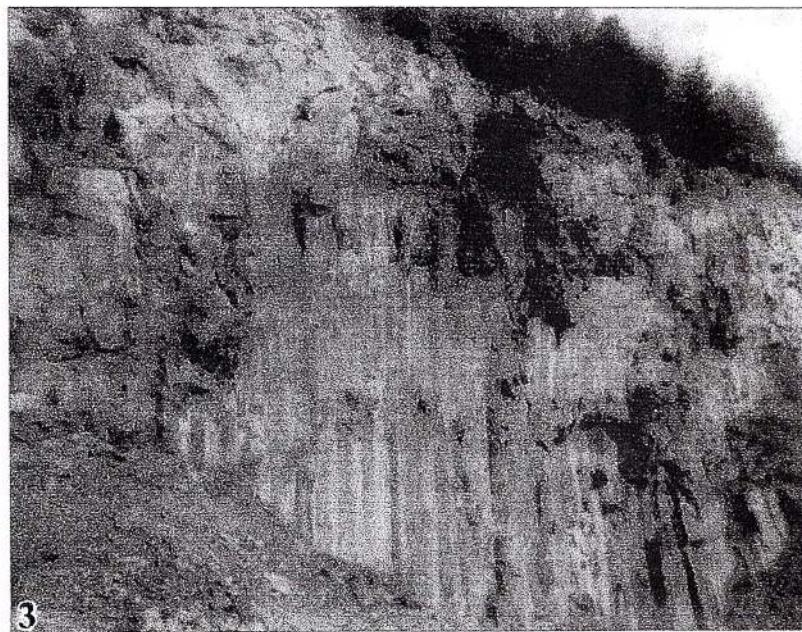
PI. VI. 4. Incluziuni sticloase cu bule de gaz (a) și cu două topituri silicate imiscibile (b) (Fig. 1); incluziune sticloasă în care bula de gaz ocupă peste 2/3 din volumul microcavității, dovedă că a fost inclusă în mod preexistent (Fig. 2); incluziune fluidă trifazică secundară (lichid + gaz + un microlit). Faza de gaz și microlitul au fost incluse în mod preexistent (Fig. 3). Incluziune fluidă secundară (lichid + gaz) (Fig. 4). Incluziunile din Fig. 1, 2, 3 și 4 sunt plagioclazii andezitul tip Pietricelu (Călimani); incluziuni fluide în olivina din bazalt - andezitele de la Deluț, Călimani: monofazice bioxid carbonice, intersectate de plane de separație (Fig. 5), bifazică (sticlă + gaz) (Fig. 6).



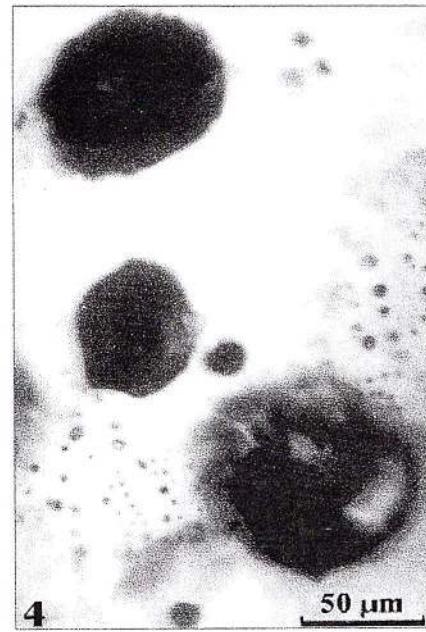
1



2

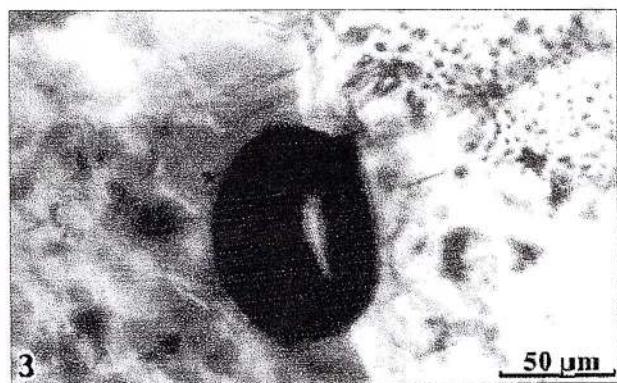
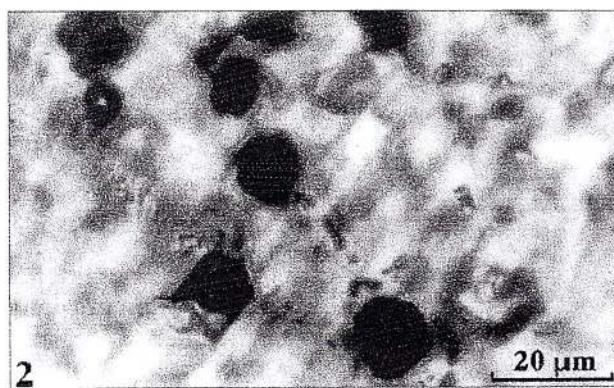
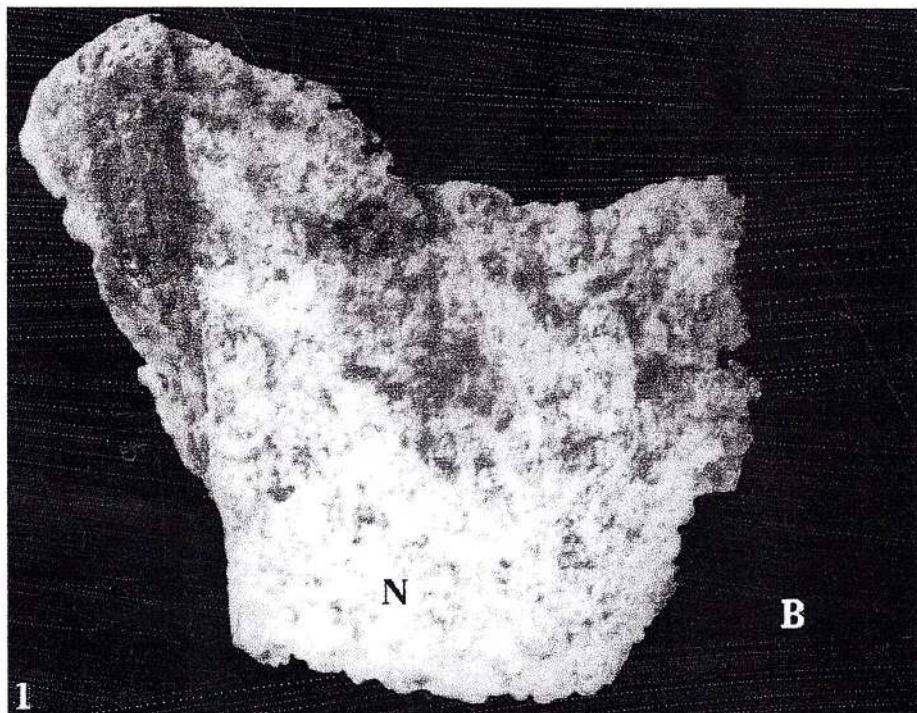


3

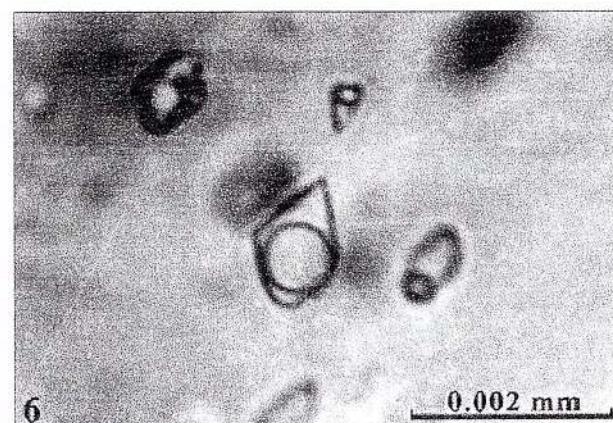
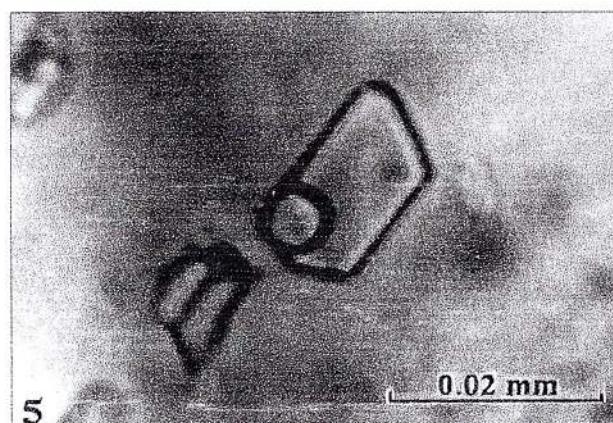
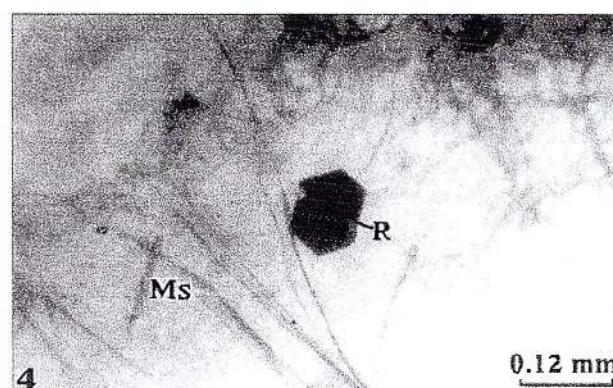
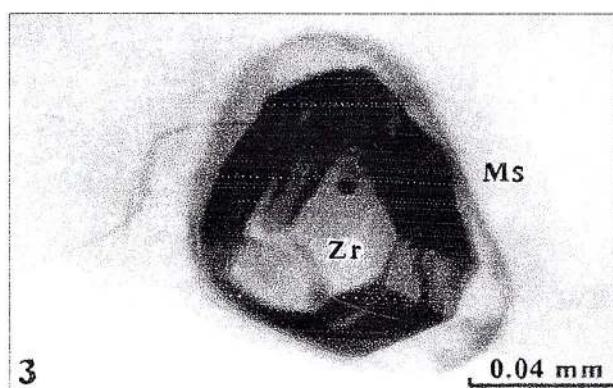
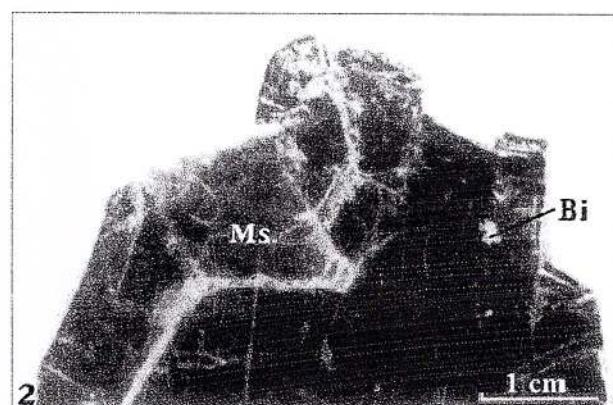
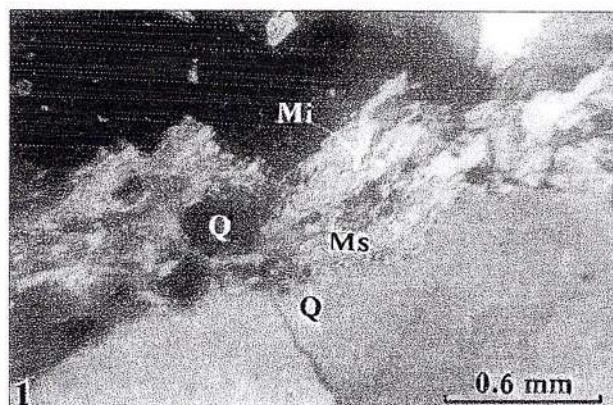


4

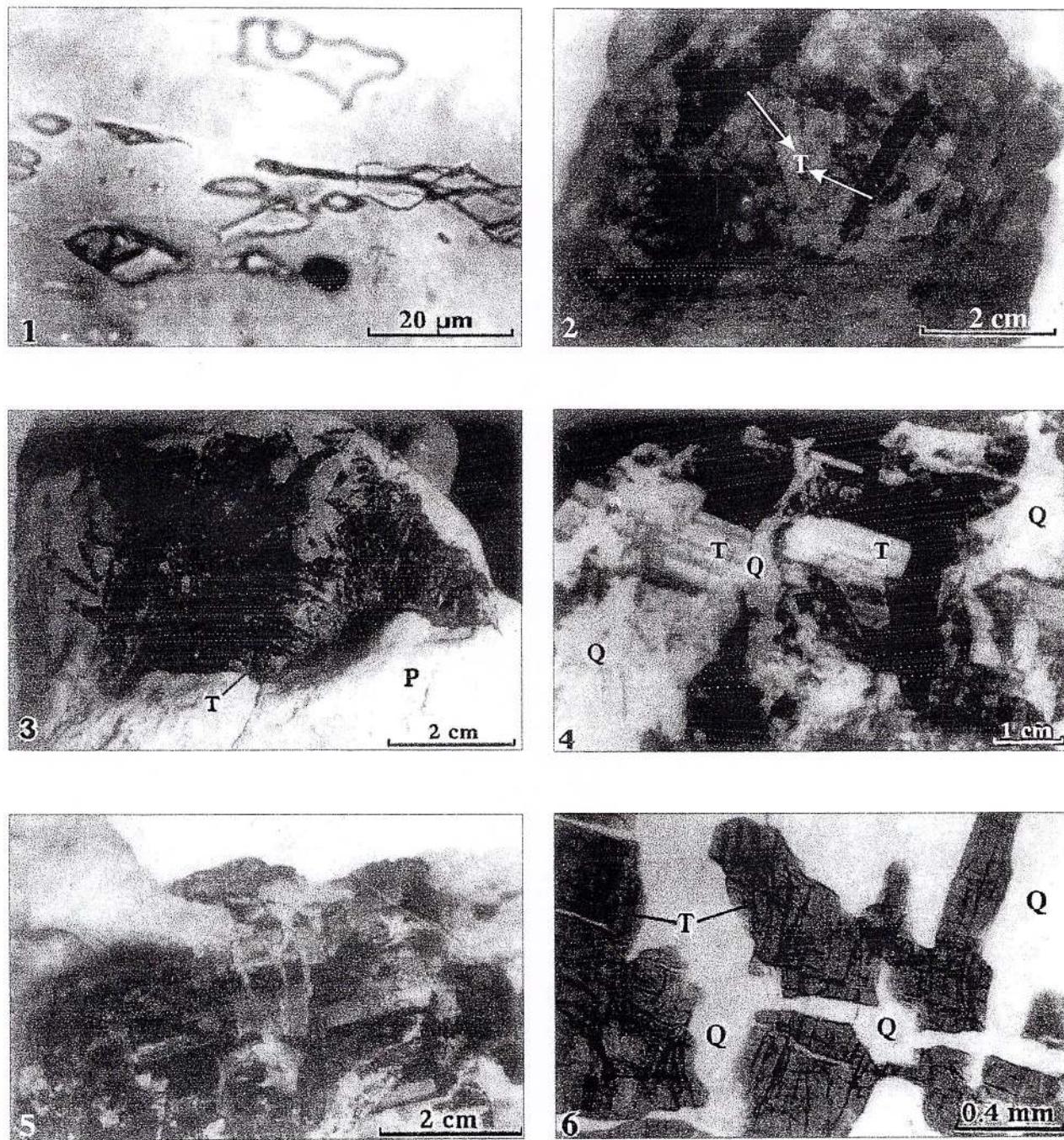
Pl. VI. 5. Incluziune polifazică: sticlă + gaz + mai multe cristale opace și semitransparente (Fig. 2); bifazice + polifazice, parțial și total devitrificate (Fig. 4); separații columnare de andezit - bazalte de la Deluț: scurt prismatice (Fig. 1), înguste și înalte (Fig. 3).



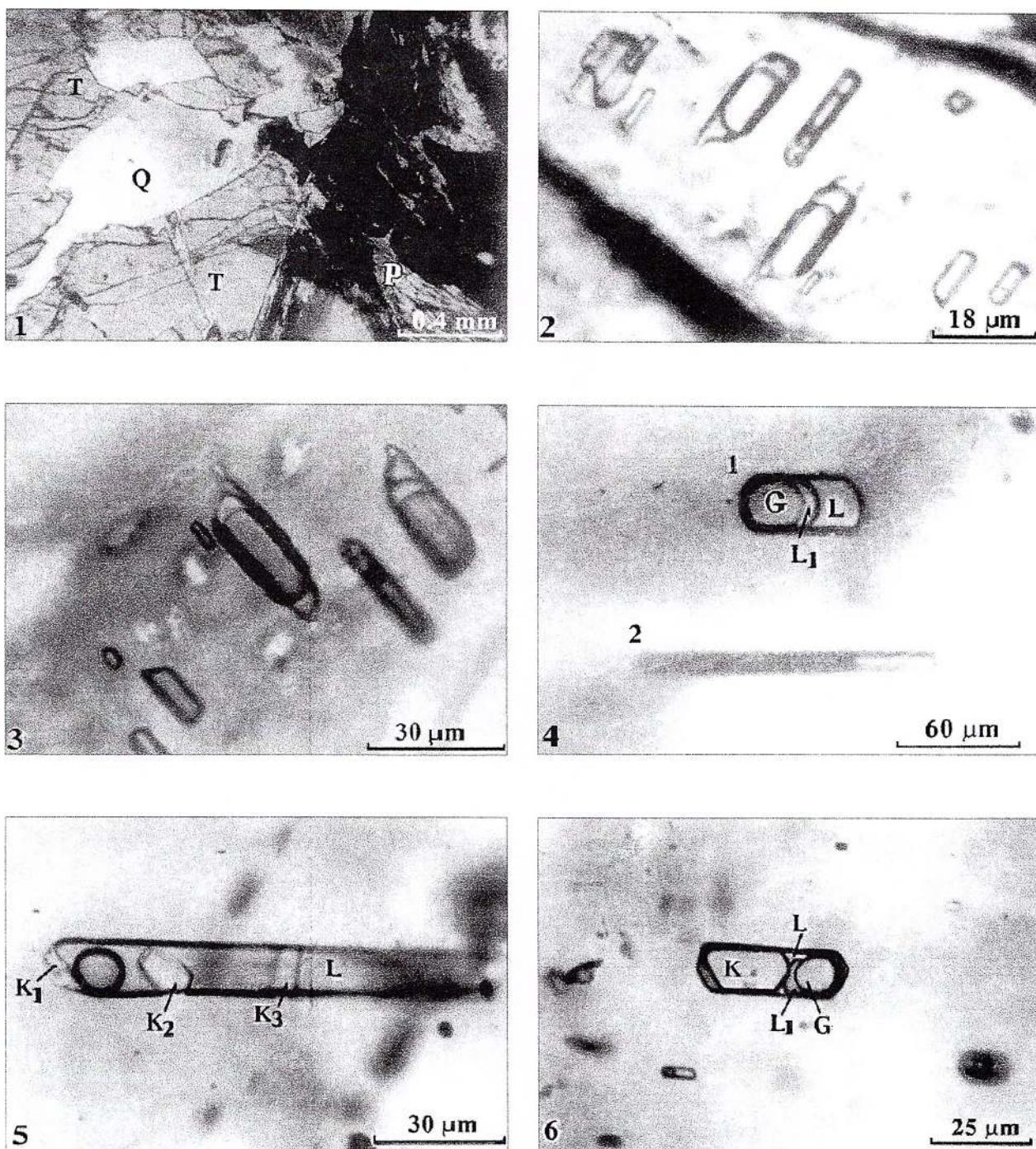
PI. VI. 6. Fragment dintr-un nodul peridotitic (N) în bazaltele alcaline (B), Valea Cândii (Perşani), mărime naturală (Fig. 1); incluziuni fluide pseudorombice și monofazice bioxid carbonice sferice, intersectate de plane cu incluziuni secundare (Fig. 2); incluziune bioxid carbonică, însotită, în partea dreaptă sus, de numeroase incluziuni submicronice (Fig. 3).



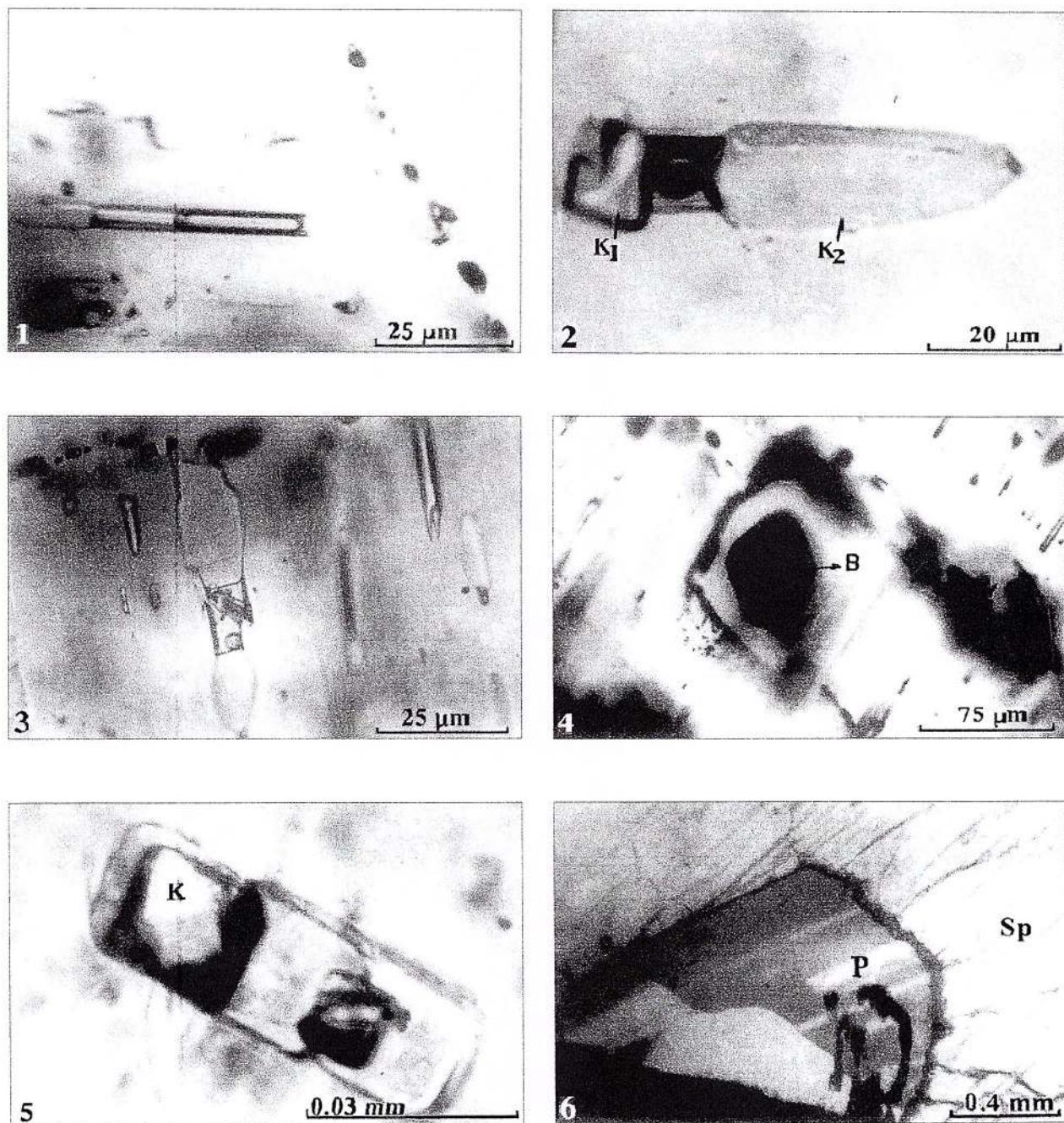
Pl. VII. Microclin (Mi) și cuarț (Q) separați printr-un filonaș de muscovit (Ms) cu relicte de cuarț (Q) din Valea Seacă (Apuseni) (Fig. 1); muscovit (Ms) pseudorombic inclus în biotit (Bi), într-un pegmatit de la Marga, Țarcu (Fig. 2); cristal de zircon (Zr) inclus în muscovit (Ms), Valea Pogoniș, Semenic (Fig. 3); rutil (R) în muscovit, Valea Vinței, Apuseni (Fig. 4); incluziuni fluide primare, forme de cristal negativ cu diferite grade de umplere, Valea Sașa, Apuseni (Fig. 5 și 6).



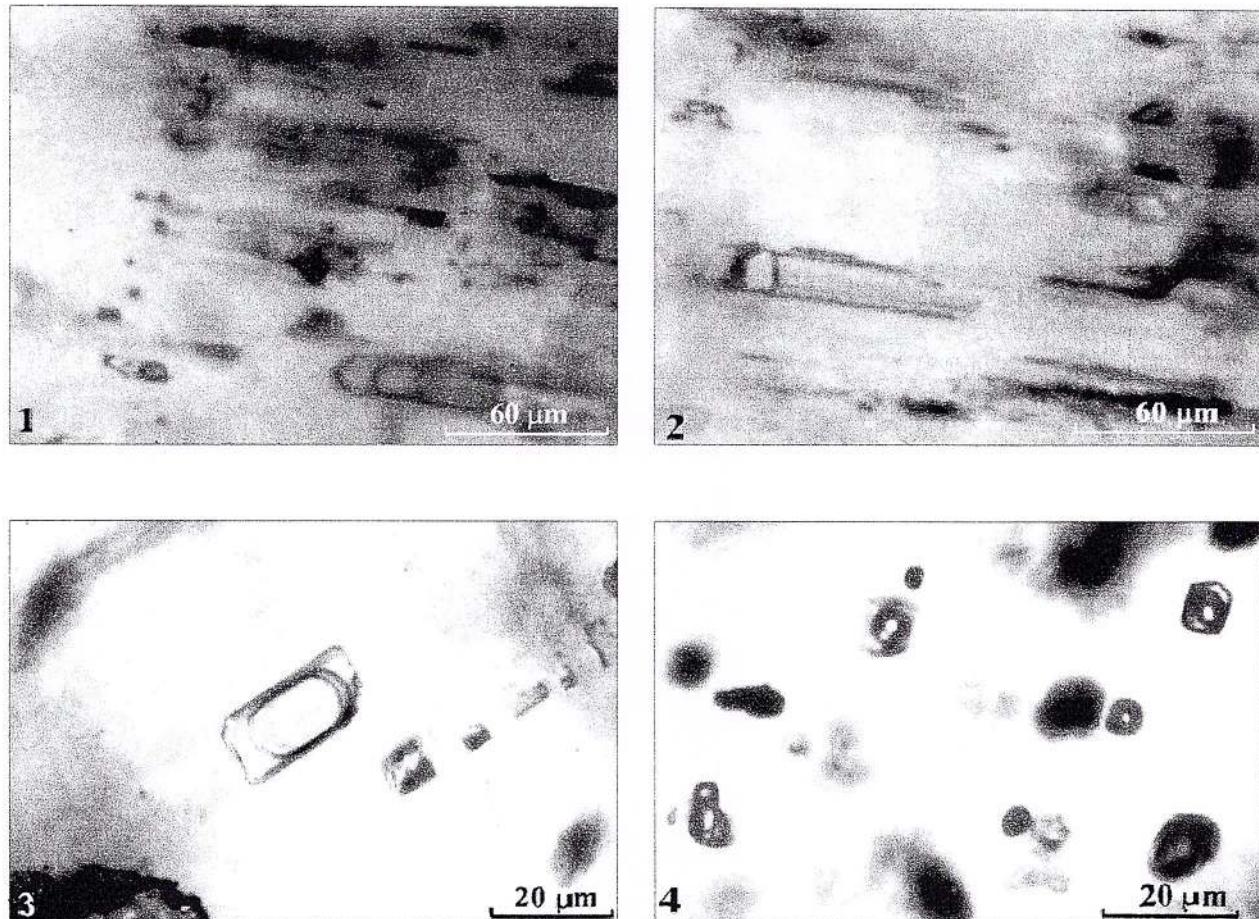
Pl. VII. 2. Incluziuni fluide secundare în muscovit, Valea Saşa, Apuseni (Fig. 1); cristale de turmalină (T), într-un pegmatit de la Copalnic, Preluca (Fig. 2); agregate fibroradiare de turmalină pe plagioclazi (P), Valea Rebra (Fig. 3); cristal de turmalină (T), deformat ruptural, iar spațiile sunt umplute prin cuarț (Q), Tâlva, Semenic (Fig. 4); cristale de turmalină cu fisuri umplute cu cuarț, Tâlva, Semenic (Fig. 5); relicte dintr-un cristal de turmalină (T) într-o masă de cuarț (Q), Pietrele Albe (Fig. 6).



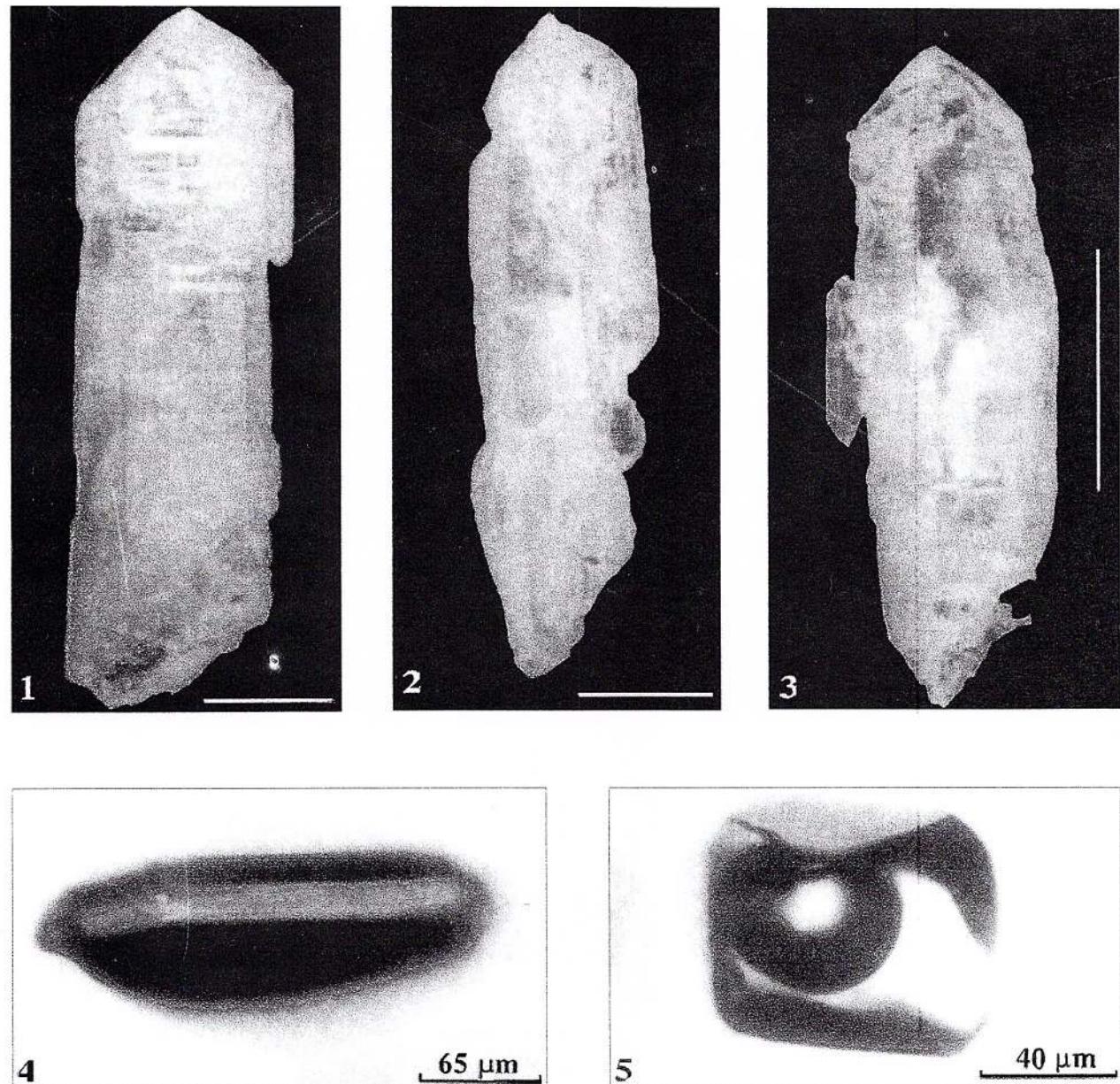
Pl. VII. 3. Turmalină (T) substituită de cuarț (Q) în asociatie cu penin (P), Pietrele Albe (Fig. 1); incluziuni fluide primare în turmalină: trifazice (L soluție apoasă + L<sub>1</sub> CO<sub>2</sub> lichid + G gaz CO<sub>2</sub> la + 16 °C (Fig. 2) și la + 8 °C într-un pegmatit de la Răzoare (Fig. 2, 3)); incluziuni fluide trifazice în beril (L soluție apoasă + L<sub>1</sub> CO<sub>2</sub> lichid + G CO<sub>2</sub> gaz): formă de cristal negativ(1) și tubulară(2), Teregova (Fig. 4); incluziune fluidă polifazică în beril: L<sub>1</sub> lichid apoasă + G gaz + K<sub>1</sub> + K<sub>2</sub> + K<sub>3</sub> (cristale neidentificate), Voislova (Fig. 5); incluziune polifazică în beril sub formă de cristal negativ: L - soluție apoasă + L<sub>1</sub> CO<sub>2</sub> lichid + G CO<sub>2</sub> gaz + K<sub>1</sub> + K<sub>2</sub> (cristale neidentificate), Tâlva, Țarcu (Fig. 6).



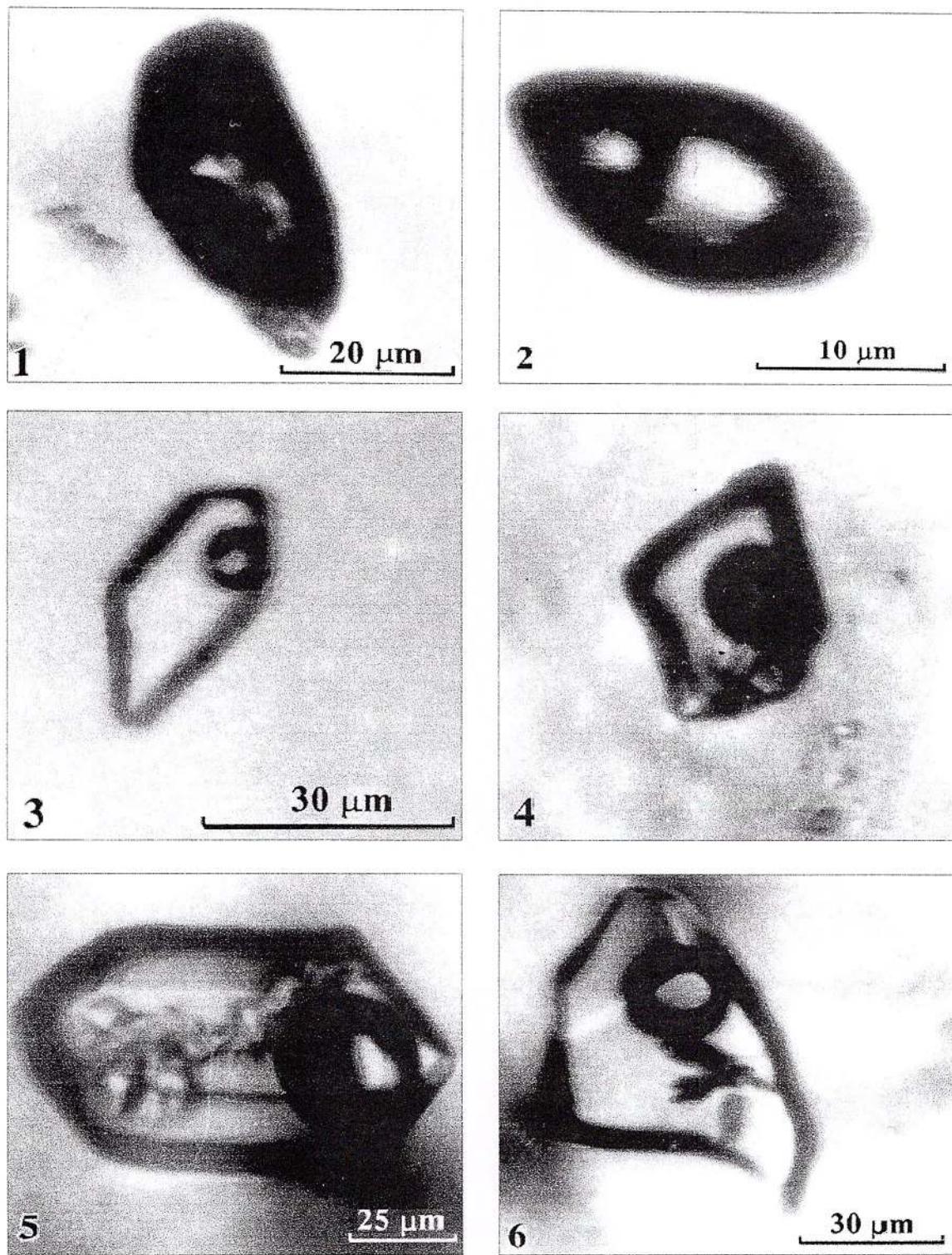
Pl. VII. 4. Incluziuni în beril: cu soluție apoasă bioxid carbonică, alături de un plan cu incluziuni secundare, Măgura, Tarcu (Fig. 1); incluziune fluidă bifazică între două cristale (K<sub>1</sub> și K<sub>2</sub>, Măgura, (Fig. 2); incluziune fluidă trifazică (L - soluție apoasă + G - gaz + X - agragate de microcristale) între două cristale K<sub>1</sub> + K<sub>2</sub>, Tâlva, Tarcu (Fig. 3); incluziune cu soluție apoasă (L) + bitumen galben - brun (B), Tâlva (Fig. 4); microcristalele bipiramidale cu fețe de prismă (K) în interiorul unor macrocristale neidentificate în berilul de la Pietrele Albe, Sebeș - Lotru (Fig. 5); cristale de plagioclaz (P) inclus în masa de spodumen (Sp) de la Conțu, Cibin (Fig. 6).



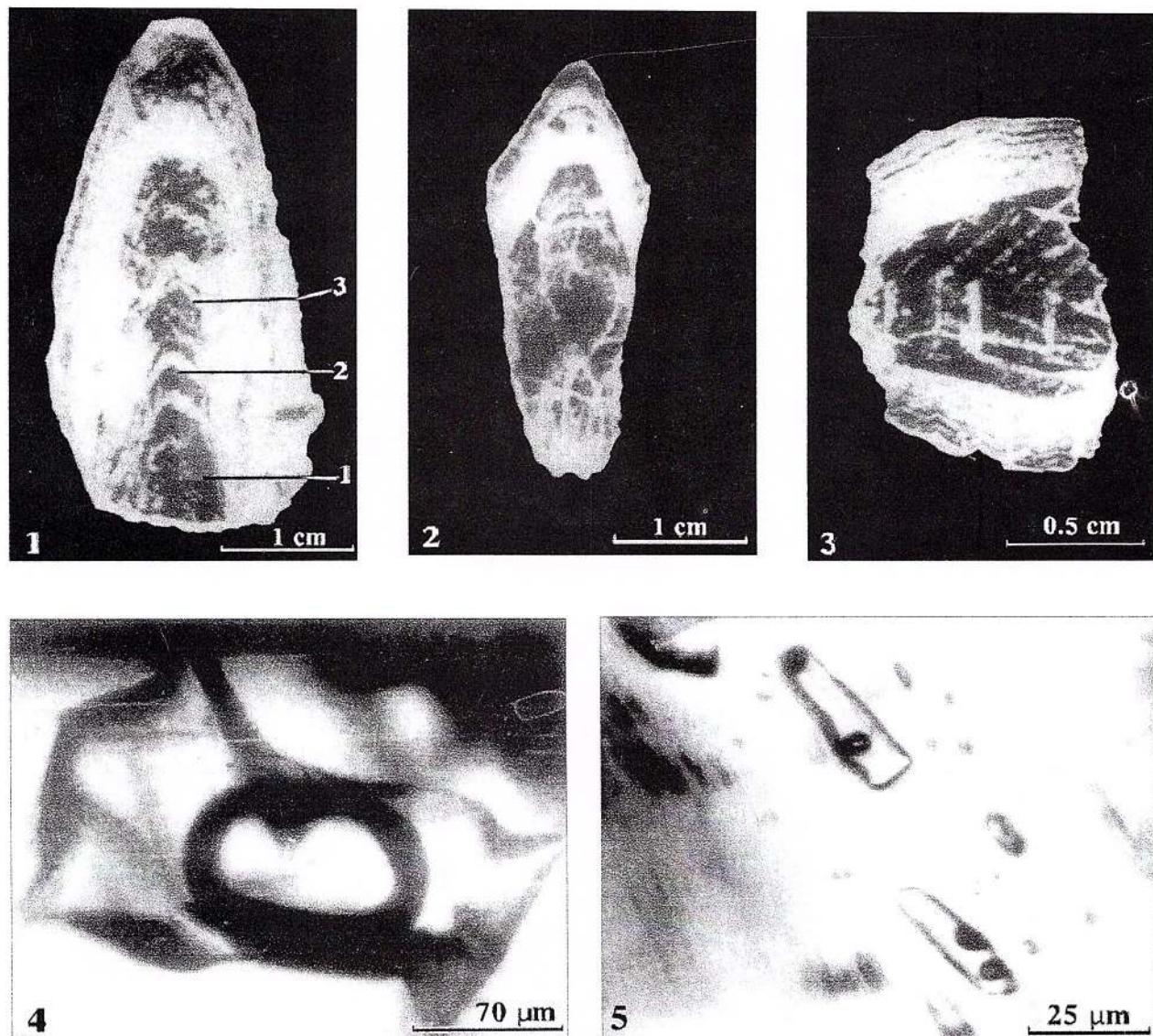
Pl. VII. 5. Incluziuni trifazice apoase bioxid carbonice în spodumenul de la Conțu (Fig. 1, 3); incluziune dezermenită prin decrepitare naturală din care au fost expulzate fazele fluide cu menținerea unui daughter mineral (Fig. 2); incluziuni fluide mono- și trifazice în apatit, din Valea Arșiței, Preluca (Fig. 4).



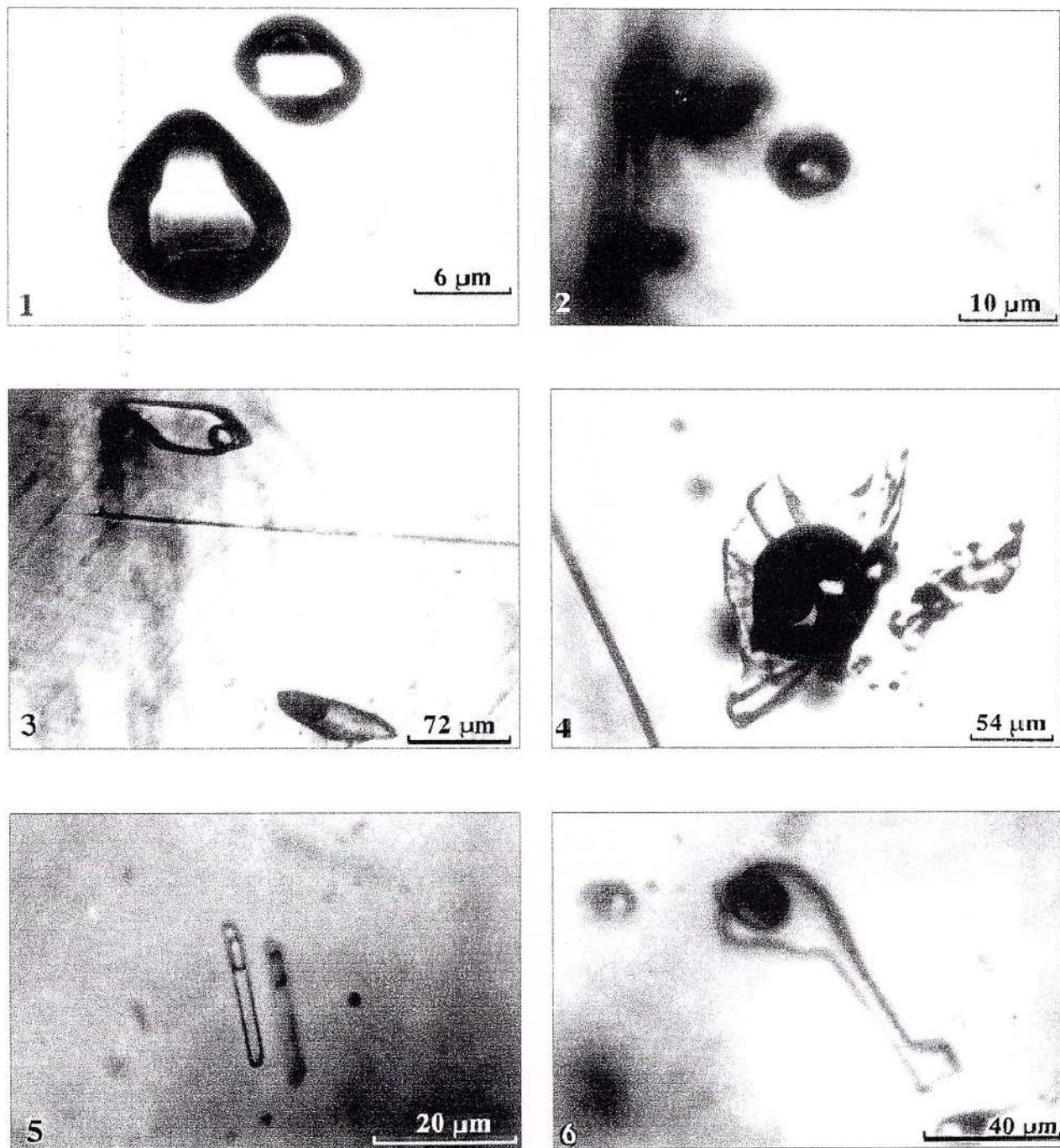
Pl. VIII. 1. Cristale de cuarț din mineralizația hidrotermală de la Tarna Mare, Oaș: lung prismatic, acoperit la partea superioară de un alt cristal dublu terminat (Fig. 1); cristale unite după față de prisme: partea superioară a unui cristal este parțial acoperită de al doilea cristal (Fig. 2); cristal de cuarț prevăzut cu un alt cristal mic în creștere autoepitaxială (Fig. 3). Scara în cm. Incluziuni fluide primare, forme de cristal negativ, în cuarțul de la Tarna Mare: monofazică gazoasă (Fig. 4); bifazică cu lichid + gaz, (Fig. 5) (Neagu - Mărza, 1987)



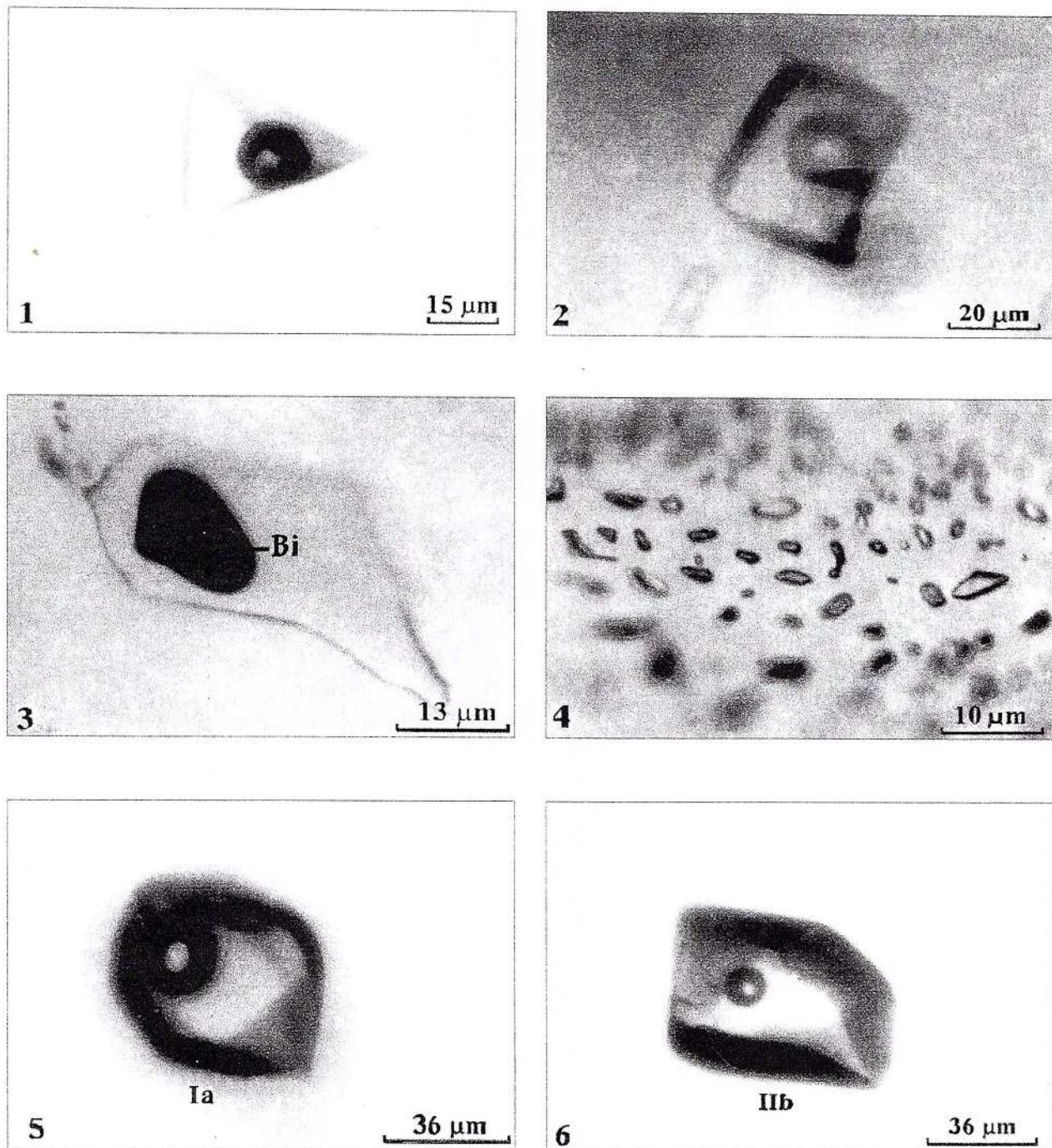
Pl. VIII. 2. Incluziuni fluide primare la filonul principal de la Baia Sprie la diferite orizonturi: monofazică gazoasă în cuarț, orizontul XV (Fig. 1); bifazică (lichid + gaz) în scheelitul asociat cu calcopirită, orizontul XII (Fig. 2); bifazice, lichid + gaz în cuarțul de la orizontul + 572 m (Fig. 3) și orizontul XV (Fig. 4). Incluziuni fluide trifazice ce conțin lichid + gaz + cristale disperse (Fig. 5) și cu lichid + gaz + cristale dentriforme opace (Fig. 6), în cuarțul de la orizontul XVI (Pomârleanu et al., 1985).



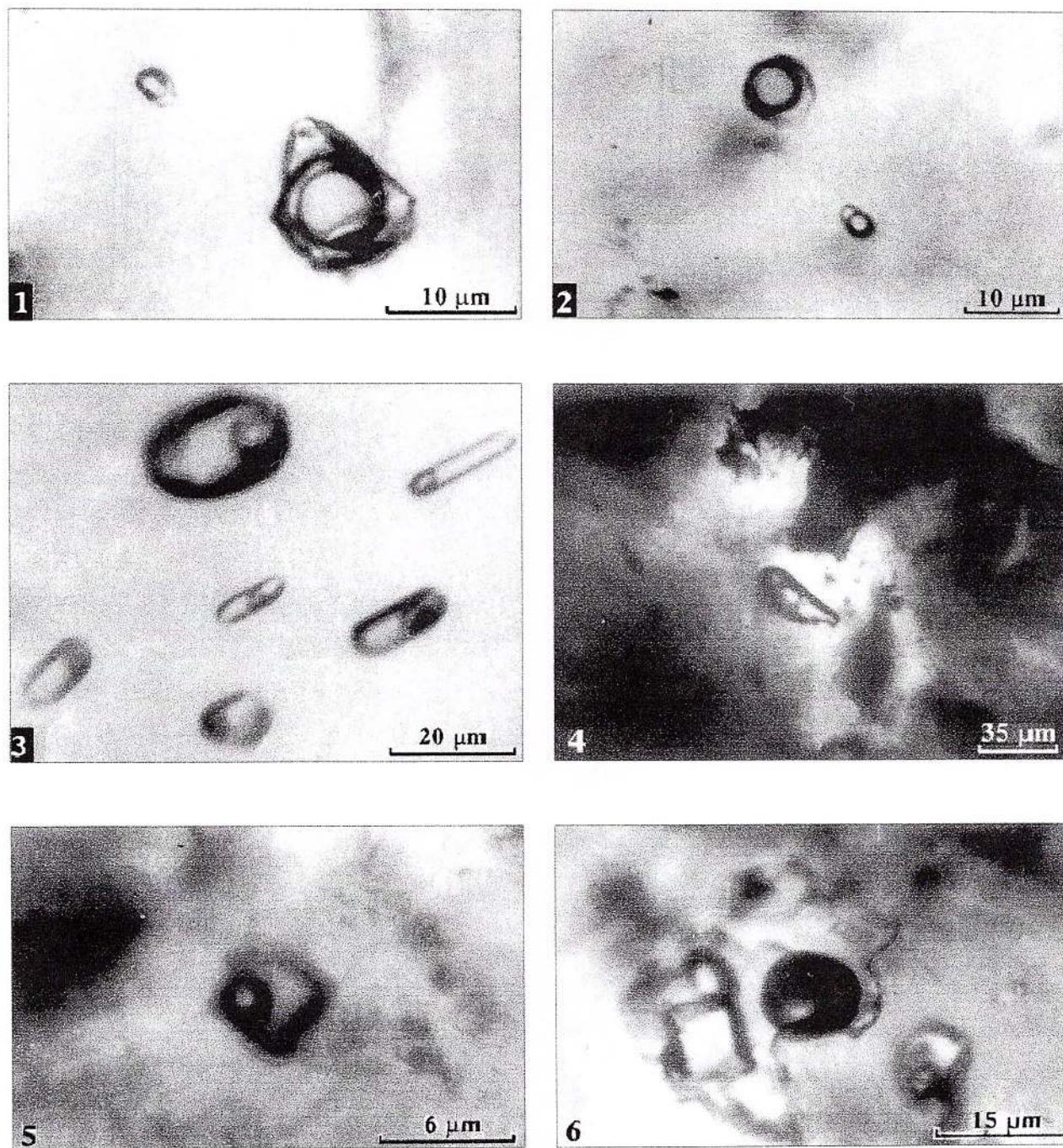
Pl. VIII. 3. Structuri zonare ale cuartului din mineralizația de pe aliniamentul Baia Sprie - Șuior. În prima figură sunt notate trei zone principale ale unui cristal de la orizontul + 454 m de la Baia Sprie (Fig. 1), iar în cea de a doua, aspectul zonar al unui cristal de cuarț de la filonul Cremenea (Șuior), orizontul + 750 m (Fig. 2); cuarț zonar de la orizontul + 572 m, filonul principal de la Baia Sprie, acoperit de zone de cuarț colomorf, cu intercalații de marcasită (Fig. 3); incluziuni fluide în mineralizațiile de la Țibleș: bifazice în calcit (Fig. 4) și trifazice: lichid + gaz + bitumen în cuarț, filonul Furcuiti (Fig. 5).



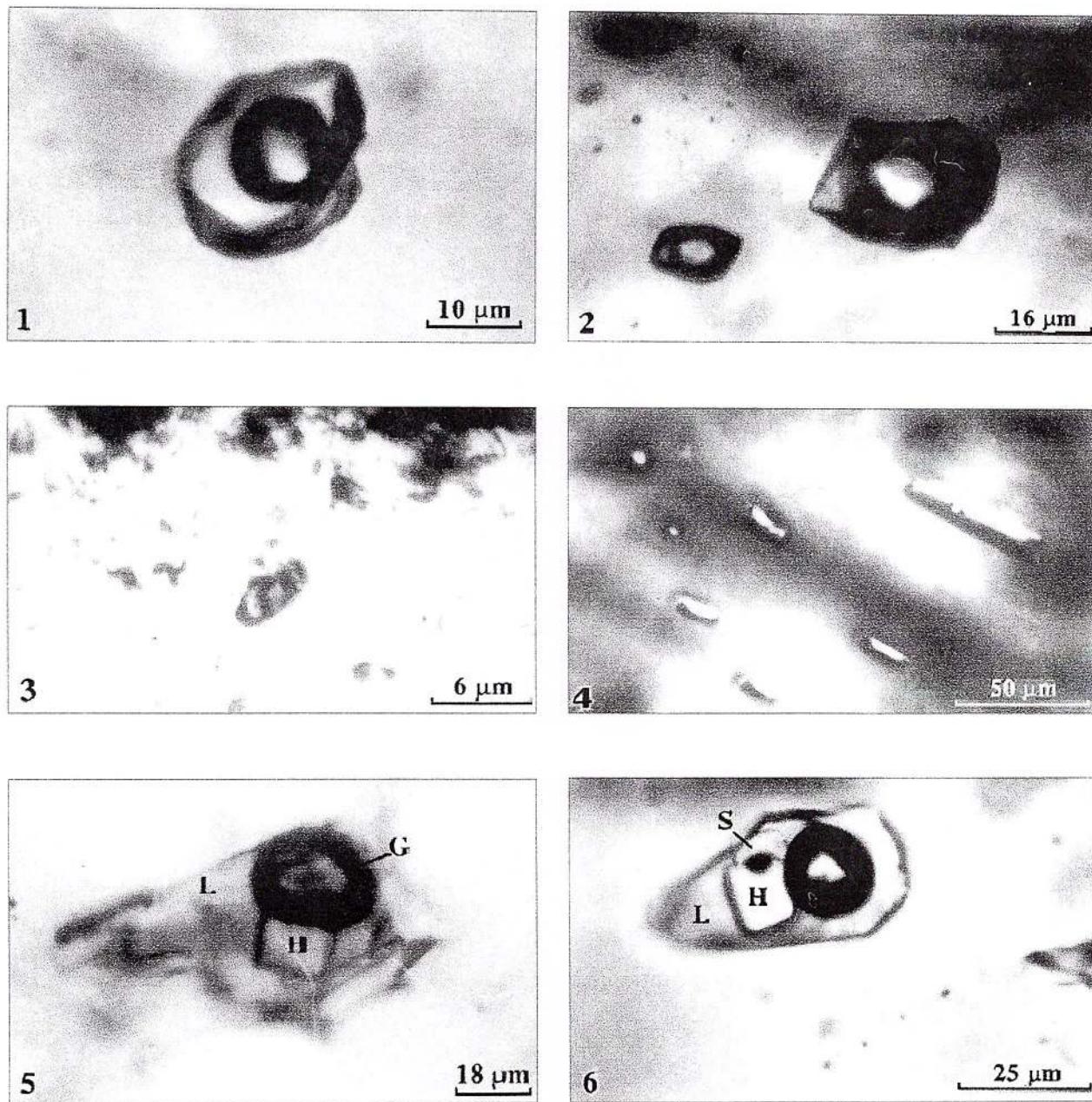
Pl. VIII. 4. Incluziuni fluide în unele minerale din Călimanii de nord (calderă): monofazice gazoase și lichid gazoase bioxidcarbonice în cristalele de sulf, care decrepită între 30 și 36 °C (Fig. 1 și 2); bifazice, lichid + gaz, sub formă de cristal negativ, în baritina de la Vârful Iancu (Fig. 3); incluziune bifazică preponderent gazoasă amiboidală, alături de incluziuni dezermențizate prin decrepitare naturală, în cuartul asociat cu pirită, laumontit și calcit, din geodele andezitelor din Negoiu Românesc (Fig. 4); incluziuni fluide din calcit la Zebrac, Călimani: imaginea incluziunii este dublată din cauza fenomenului de dublă refracție (Fig. 5); fenomenul dublei refracții este anulat (Fig. 6) din cauza orientării secțiunii în direcția axei optice a cristalului.



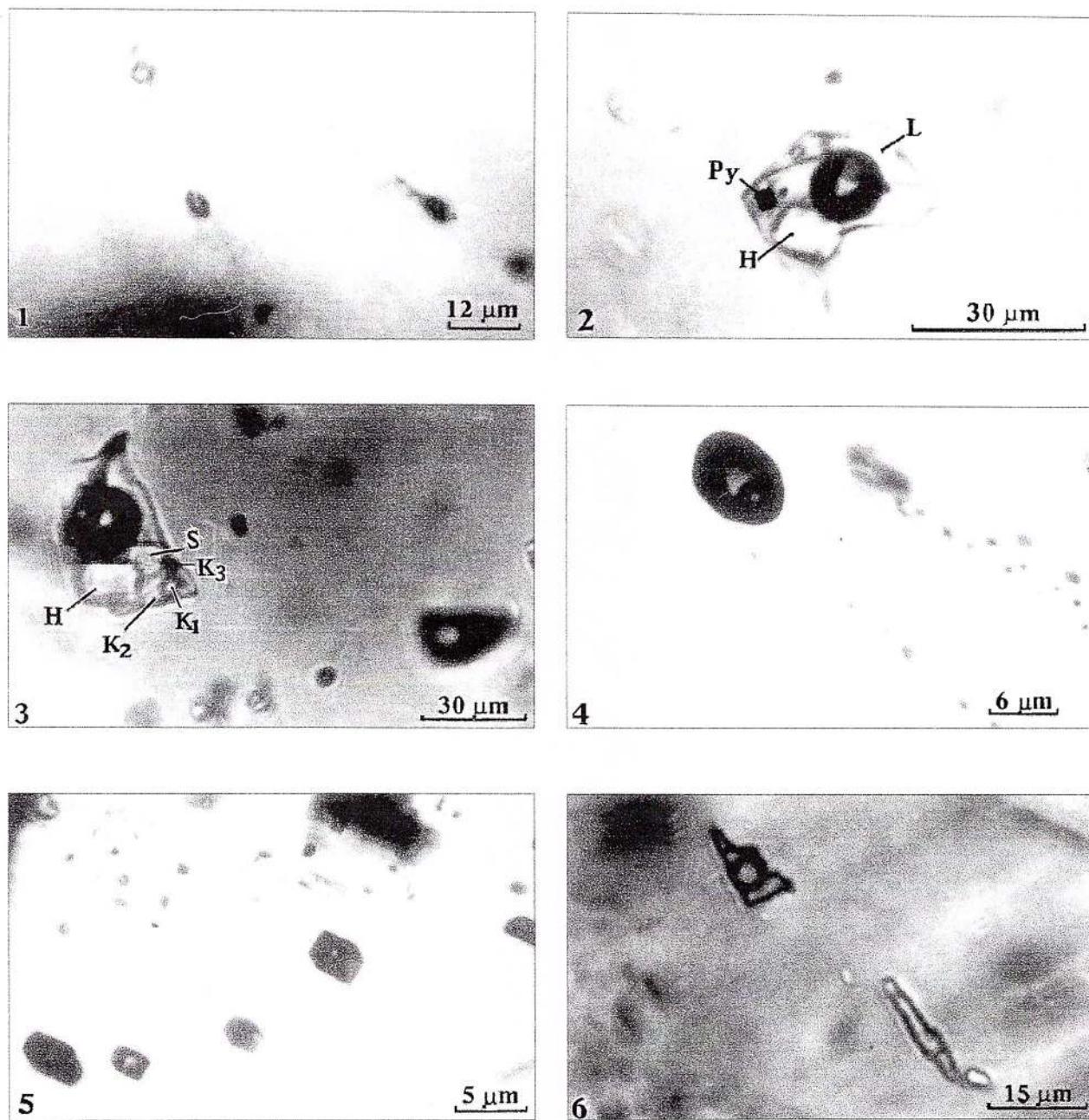
Pl. VIII. 5. Incluziuni fluide primare lichid + gaz sub formă de cristal negativ în parageneză fluorină + calcit din mineralizația de la Zebrac, Călimani: fluorină (Fig. 1), calcit (Fig. 2); incluziune bifazică lichid cu o bulă de bitumen (lichid vâscos de culoare brun - gălbuiu) într-un cristal de cuarț de la Zebrac (Fig. 3); incluziuni fluide monofazice lichide în baritina de la Tarna (Fig. 4); incluziuni fluide bifazice în cuartul de la Luna de Sus, Cluj, (Fig. 5 cuart Ia și Fig. 6 cuart II b), după Mărza et al., 1986.



Pl. IX. Incluziuni fluide primare în scheelit din skarnul cu magnetit de la Tincova, Banat: trifazice apoase - bioxid carbonice (Fig. 1) și bifazice apoase + bioxid carbonice (Fig. 2); incluziuni fluide primare apoase + vaporii în scheelitul de la Baia Sprie (Fig. 3); incluziune secundară în granat (Fig. 4) și primară în calcit (Fig. 5), din parageneza granat + calcit din skarnul de la Dealul Grecului, Băișoara; incluziune polifazică cu halit în cuartul din granodioritele banatice din vecinătatea skarnului de la Băișoara (Fig. 6).



Pl. X. 1. Incluziuni fluide de la Lăpușnicu Mare, Bozovici: primare, sub formă de cristal negativ, în cristalele de cuarț (Fig. 1 și 2); secundare, într-un cristal de plagioclaz din porfirele monzodioritice (Fig. 3); bifazice primare, în cristalele de calcit depuse pe cuarț (Fig. 4); trifazice primare, în cuarț: L - lichid + G - gaz + H - halit (Fig. 5); polifazice: L - lichid + G - gaz + H - halit + S - silvină + K - mineral opac între halit și silvină.



Pl. X. 2. Incluziuni fluide în cuart, de la Lăpușnicu Mare: intersecție a două plane cu incluziuni fluide secundare (Fig. 1); polifazice primare (lichid + gaz + halit + silvină + calcopirită) (Fig. 2) și polifazică (lichid + gaz + halit + silvină + două minerale transparente neidentificate + mineral opac), însorită de incluziuni monofazice (gazoase) și bifazice (Fig. 3); incluziune fluidă primară însorită de două plane cu incluziuni secundare în sfaleritul de la Balcană (Fig. 4); incluziuni fluide în anhidrit de la Voia: formă de cristal negativ (Fig. 5) și neregulate trifazice (Fig. 6).



# PROSPECTIUNI SA

Str. Caransebes nr. 1, sector 1, 012271 Bucuresti

Tel: 224.17.85; Fax: 224.35.56;

E-mail: [prospec1@sunu.rnc.ro](mailto:prospec1@sunu.rnc.ro); [www.prospectiuni.com](http://www.prospectiuni.com)  
componenta a Grupului TENDER

**UN PARTENER DE NADEJDE !**

Prospectiuni S.A. Bucuresti, societate comerciala cu capital privat, este unitatea de referinta a cercetarii geologice aplicative din Romania si dispune de o experienta in domeniu de peste 50 ani.

*Executa:*

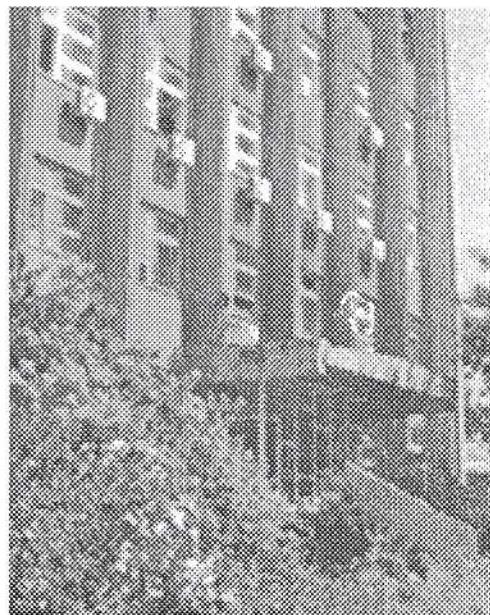
- proiectare, achizitie, procesare si interpretare date seismice 2D si 3 D pentru petrol si gaze naturale
- prospectiuni geologice si geofizice pentru substante minerale solide
- studii geotehnice, foraje pentru ape, minereuri, nemetalifere
- lucrari topografice, geodezice, cartografice si de cadastru
- analize de laborator pentru ape, roci, minereuri, carbuni, cenusă
- expertize geologice, documentatii tehnico-economice, evaluare de rezerve
- studii de impact si bilanturi de mediu
- reparatii utilaje specifice si confectioni metalice

*Contributii:*

- descoperirea pe teritoriul Romaniei a unor structuri purtatoare de acumulari de petrol si gaze naturale, atat pe uscat cat si pe Platforma Continentala a Marii Negre;
- descoperirea unor zacaminte de carbuni, minereuri feroase si neferoase, auro-argentifere, bauxita, sare, substante nemetalifere, roci utile, ape subterane.

*Principalii clienti:*

- Societatea Nationala a Petrolului Petrom SA
- Societatea de Gaze Naturale Romgaz SA
- Wintershall A.G.
- Tullow Oil Plc.
- Hemeo
- Forest Oil International
- Ramco Oil Plc., Falcon Romania
- Sterling Resources Ltd.
- Regal Petroleum Ltd.
- Palladin Resources Plc.
- colaborari cu Universitatile din Karlsruhe si Amsterdam, C.G G., Western si Geco Prakla



Prospectiuni SA dispune de forta de munca specializata si echipamente tehnologice la nivelul tehnicii mondiale.



Institutul Geologic al Romaniei

Toate drepturile rezervate editurii Institutului Geologic al României  
All rights reserved to the Geological Institute of Romania

Volum sponsorizat de SC "Prospectjuni" SA Bucureşti

This volume was sponsored by SC "Prospectjuni" SA Bucharest

Editorial Staff:  
*Cristian Toth*

Illustration:  
*Paraschiv Toader*

Printing:  
*Gavril D., Păleanu N., Dumitru F., P. Jurjea*



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României