

RAPORTARE ȘTIINȚIFICĂ

RST - Raport științific și tehnic in extenso faza 2 (23.12.2021 – 22.12.2022)

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

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

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

○ **Obiectivele fazei de execuție**

În a doua sa fază, proiectul a urmărit analizarea de probe din cele trei ocurențe de studiu (Băița Bihor – Baia Roșie, Pietroasa – Valea Aleului și Budureasa – Valea Rea) și elaborarea unor publicații științifice comune cu partenerii belgieni. S-a urmărit identificarea compoziției de detaliu și a asociațiilor paragenetice la nivelul mineralizațiilor de W și B, dar și studiul unor minerale index ale fluor-metasomatozei [fluorapatitul de la Budureasa – Valea Rea și fluorapofilitul-(K) de la Pietroasa – Valea Aleului]. Analizele efectuate au fundamentat de altfel primele publicații (vezi mai jos), a căror apariție a dus la atingerea unui alt obiectiv major al proiectului, ținând de diseminarea rezultatelor. Obiectivul diseminării cât mai largi a rezultatelor cercetării a fost atins în mare parte prin numirea a doi dintre membrii echipei române de realizare a proiectului (CS I Dr. Ștefan Marinca și CS I Dr. Delia-Georgeta Dumitraș drept editori invitați ai unui volum al revistei Minerals cu titlul „Mineralogy, metallogeny and geochemistry of Romanian Skarns” care va include și articole obținute prin colaborarea cu partenerii belgieni. În paralel, și ținând seama de perenitatea cooperării cu echipa parteneră din Belgia, s-a trecut la investigarea și probarea depozitului de pegmatite litinifere de la Conțu și a celor de sienite alcaline de la Ditrău și Cărbunăria cu scopul clar de extindere a colaborării către alte metale desemnate drept critice de Comunicatul COM/2020/474 al Comisiei Europene (Critical raw materials resilience: charting a path towards greater security and sustainability): litiul, beriliul și pământurile rare.

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

În a doua sa fază, proiectul a urmărit continuarea recoltării de probe din cele trei ocurențe investigate (Pietroasa, Budureasa, Băița Bihor) și analizarea lor în vederea identificării mineralizațiilor de B și W, dar și a expresiilor cele mai evidente ale fluor-metasomatozei, considerată responsabilă de mobilizarea W în fluidele hidrotermale. S-a insistat asupra recoltării de

eșantioane de scheelit și borați magnezieni, urmărindu-se în special identificarea, în urma analizelor, a prezenței unor tungstați de tipul hidrotungstitului, cuprotungstitului respectiv ferotungstitului, dar și identificarea pertsevitului. Analizele preliminare efectuate la microscopul polarizant, microscopul electronic, microsonda electronică și prin difractometrie de raze X, au condus la: (1) substanțierea cunoștințelor privind ocurența de scheelit, borați magnezieni și sulfuri complexe din skarnul de la Băița Bihor; (2) identificarea unor expresii puternice ale fluor-metasomatozei în skarnele magneziene adiacente ocurenței de borați magnezieni de la Pietroasa – Valea Aleului. În acest sens s-a încheiat analizarea fluorapofilitului-(K) din skarnele magneziene de pe Valea Aleului, care va face obiectul unei publicații speciale în revista „Minerals” (autori preliminari: Ștefan Marincea, Delia-Georgeta Dumitraș, Cristina Sava Ghineț, Andra Elena Filiuță, Fabrice Dal Bo, Frédéric Hatert, Gelu Costin); (3) reconfirmarea prezenței scheelitului nucleat pe blendă în skarnele magneziene de la Baia Roșie (Băița Bihor), alături de kotoit și chondrodit; (4) reconfirmarea prezenței hidrotungstitului, remarcat de Ilinca și Marincea (1993) pe fisuri ale scheelitului provenit din corpul de skarn cu borați de la Baia Roșie.

Substanțierea cunoștințelor privind ocurența de scheelit din skarnul de la Băița Bihor a fost una dintre principalele realizări ale acestei faze. S-a reconfirmat predilecția scheelitului pentru skarnele magneziene cu diopsid, dar și prezența sa în skarnele cu borați, unde relațiile paragenetice indică cristalizarea paralelă cu kotoitul, fluoboritul și chondroditul. Compozițiile chimice ale unor scheelite din skarnele cu borați din corpul Baia Roșie sunt date în tabelul 1.

Tabelul 1. Compozițiile chimice ale unor eșantioane de scheelit din skarnele cu borați de la Baia Roșie, Băița Bihor*

Proba	BB-01	BB-02	BB-03	BB-04	BB-05	BB-06	BB-07	BB-08	BB-09	BB-10
N ⁽¹⁾	3	3	4	3	5	4	7	3	5	4
WO ₃	80,06	73,47	74,78	76,16	80,02	80,00	79,65	80,00	79,74	79,96
MoO ₃	0,00	5,48	4,52	3,21	0,00	0,36	0,35	0,19	0,33	0,14
CaO	19,67	20,16	20,02	19,96	19,59	19,72	19,93	19,81	19,84	19,79
MgO	0,00	0,00	0,02	0,01	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00
FeO ⁽²⁾	0,02	0,01	0,02	0,02	0,00	0,01	0,02	0,00	0,04	0,00
MnO	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00
Total	99,76	99,12	99,37	99,37	99,64	100,10	99,97	100,01	99,97	99,89

Număr de cationi în baza 4(O)

W ⁶⁺	0,996	0,890	0,909	0,933	0,997	0,990	0,986	0,991	0,987	0,992
Mo ⁶⁺	0,000	0,107	0,088	0,063	0,000	0,007	0,007	0,004	0,007	0,003
Ca	1,011	1,009	1,006	1,010	1,009	1,009	1,020	1,015	1,016	1,015
Mg	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000
Fe ²⁺	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,002	0,000
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000

Compoziție în termeni extremi (mol.%)

scheelit	100,00	89,27	91,17	93,67	100,00	99,30	99,30	99,60	99,30	99,70
powellit	0,00	10,73	8,83	6,33	0,00	0,70	0,70	0,40	0,70	0,30

* analize la microsonda electronică; rezultate exprimate în procente de masă (wt.%); (1) număr de analize punctuale; (2) Fe total exprimat ca FeO.

Compoziția chimică a kotoitului asociat a fost de asemenea investigată, analize reprezentative fiind oferite în Tabelul 2. Condițiile analitice sunt cele descrise de Marincea și Dumitraș (2019).

Tabelul 2. Compoziții reprezentative ale unor eșantioane de kotoit din skarnele cu scheelit de la Baia Roșie, Băița Bihor*

Proba	BB-01	BB-03	BB-05	BB-06	BB-07	BB-08	BB-09
N ⁽¹⁾	12	6	4	13	5	17	3
B ₂ O ₃	36,578	35,963	36,358	35,653	35,958	35,884	36,194
Al ₂ O ₃	0,019	-	0,014	0,005	0,118	0,011	-
MgO	61,194	60,625	62,255	61,965	62,131	61,450	62,066
MnO	0,245	0,324	0,087	0,297	0,308	0,273	0,107
FeO ⁽²⁾	0,351	0,357	0,240	0,327	0,376	0,321	0,286
CaO	0,092	0,029	0,120	0,116	0,052	0,077	0,199
K ₂ O	0,002	-	0,006	0,007	-	0,005	-
Total	98,480	97,298	99,080	98,369	98,943	98,020	98,852

Număr de cationi în baza 6(O)

B ³⁺	2,031	2,023	2,010	1,992	1,996	2,007	2,007
Al ³⁺	0,001	-	0,001	0,000	0,004	0,000	-
Mg ²⁺	2,934	2,946	2,972	2,990	2,979	2,969	2,972
Mn ²⁺	0,007	0,009	0,002	0,008	0,008	0,007	0,003
Fe ²⁺	0,009	0,010	0,006	0,009	0,010	0,009	0,008
Ca ²⁺	0,003	0,001	0,004	0,004	0,002	0,003	0,007
K ⁺	0,000	-	0,000	0,000	-	0,000	-

Compoziție în termeni extremi (mol.%)

kotoit	99,36	99,33	99,60	99,30	99,33	99,36	99,40
jimboit	0,24	0,30	0,07	0,27	0,27	0,24	0,10
Fe ₃ (BO ₃) ₂	0,30	0,34	0,20	0,30	0,33	0,30	0,27
takedait	0,10	0,03	0,13	0,13	0,07	0,10	0,23

* analize la microsonda electronică; rezultate exprimate în procente de masă (wt.%); (1) număr de analize punctuale; (2) Fe total exprimat ca FeO.

La nivelul strict al publicațiilor și difuzării rezultatelor, a fost finalizat și publicat articolul a cărei referință bibliografică este:

MARINCEA, Ș., DUMITRAȘ, D.-G., SAVA GHINEȚ, C. & DAL BO, F. (2022): Carbonate-bearing, F-overcompensated fluorapatite in magnesian exoskarns from Valea Rea, Budureasa, Romania. *Minerals*, **12**, 1083. <https://doi.org/10.3390/min12091083>.

Revista care găzduiește articolul în cauză este indexată în baza de date Web of Science, având un factor de impact 2,818, fiind clasată în JCR pe locurile: 8/20 (Q2) în „Mining & Mineral Processing”; 11/30 (Q2) în „Mineralogy” și 42/87 (Q2) în „Geochemistry & Geophysics”.

Trebuiește menționată, de asemenea, participarea cu lucrări a trei dintre membrii români ai echipei de realizare a proiectului (Dr. Ștefan Marincea, Dr. Delia-Georgeta Dumitraș, Dr. Cristina Sava Ghineț) la lucrările celei de-a 23-a Conferințe a Asociației Internaționale de Mineralogie, desfășurată la Lyon (Franța) în perioada 18 - 22 iulie 2022. Cu această ocazie au fost prezentate 3 comunicări științifice care au implicat membri români ai echipei de realizare a proiectului, dintre care două au legătură directă cu tematica proiectului de cooperare bilaterală. Referințele bibliografice ale celor două comunicări sunt:

MARINCEA, Ș., DUMITRAȘ, D.G., SAVA GHINEȚ, C., HATERT, F., DAL BO, F. & COSTIN, G. (2022): Mineralogy of the B- and W-bearing magnesian skarns from Baia Roșie, Băița Bihor (Romania). 23th General Meeting of IMA, Lyon, 2022, Abstract Volume, P4_35, 552.

SAVA GHINEȚ, C., MARINCEA, Ș., HATERT, F. & DAL BO, F. (2022): Crystal-chemistry, structure, Raman and infrared behavior of vesuvianite from Oravița. 23th General Meeting of IMA, Lyon, 2022, Abstract Volume, P2_50, 263.

Ambele comunicări, dintre care prima este un rezumat al realizărilor din cadrul proiectului, au fost expuse sub formă de poster de Prof. Frédéric Hatert, participant la congres și șef al echipei partenere de studiu.

Tot în perioada de derulare a proiectului a fost antamată pregătirea participării cu lucrări la Simpozionul Internațional de Geochimie Goldschmidt 2023, care este programat să se desfășoare la Lyon (Franța).

Directorul de proiect a participat la o reuniune a directorilor de servicii geologice din Europa, grupate în asociația EuroGeoSurveys, desfășurată on line datorită propagării epidemiei de Covid 19 (a 52-a Adunare Generală a Serviciilor Geologice Europene, desfășurată pe 21 martie 2022). În cadrul sesiunilor de comunicări și dezbaterilor aferente acestei importante reuniuni s-au trasat jaloanele finale ale unei importante colaborări paneuropene în cadrul unei acțiuni de tip Coordinated and Support Action din cadrul programului Horizon Europe, având ca titlu European Partnership on a Geological Service for Europe (acronim EP-GSEU), la care IGR participă deja activ, inclusiv pe tematica materiilor prime critice care fac obiectul proiectului.

Echipa română de realizare ale proiectului a participat, la invitația partenerilor belgieni, la colocviul de gemologie co-organizat de laboratorul gazdă din cadrul Universității din Liège în perioada 24-25 noiembrie 2022, ocazie cu care a fost prezentată aparatura specifică din dotarea laboratorului.

Rezultatele obținute în cadrul proiectului vor fi integrate în contribuția Institutului Geologic al României la programul Orizont Europa prin acțiunea de tip Coordination and Support Action cu acronim GSEU (Geological Service for Europe - grant agreement No. 101075609), dar mai ales la cerința privind obținerea unui inventariu complet de date armonizate referitoare la materiile prime, cu privire specială asupra materiilor prime critice și mai ales a celor pentru stocarea de energie și generarea ei.

○ **Rezumat executiv al activităților realizate în perioada de implementare**

Conform programului stabilit în momentul acceptării proiectului, cercetătorii belgieni (Dr. Fabrice Dal Bo și asistent doctorand Martin Depret) au efectuat trei vizite de lucru totalizând câte o săptămână (două în cazul Dr. Fabrice Dal Bo, postdoctorand cu o importantă activitate științifică în cadrul unor laboratoare din Statele Unite, Belgia și Norvegia), care au avut ca obiectiv eșantionarea depozitelor de skarn de la Pietroasa, Mraconia și Băița Bihor, în vederea realizării unui studiu comparativ, dar și pregătirea unor colaborări viitoare pe tematica materiilor prime critice, în speță Be și Li din pegmatitele de la Conțu și pământurile rare din sienitele alcaline de la Ditrău (Munții Giurgeu) și Cioaca-Cărbunăria (Munții Almăj).

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

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

Atât borul cât și wolframul sunt elemente de mare importanță economică pentru industria contemporană, fiind definite ca “metale de înaltă tehnologie”, întrucât există riscuri pe termen scurt și mediu privind furnizarea lor (Hocquard, 2008; DG Enterprise, 2020). Conform clasificărilor Uniunii Europene asupra materiilor prime și în mod subsecvent Comunicatului Comisiei Europene din 4 noiembrie 2008 [“The raw materials initiative - meeting our critical needs for growth and jobs in Europe” - (COM(2008)0699)], wolframul și borații sunt considerate materiale “critice”, fapt care crește importanța cercetării depozitelor lor, inclusiv a skarnelor cu conținuturi de W și B.

Comunicatul COM/2020/474 al Comisiei Europene (Critical raw materials resilience: charting a path towards greater security and sustainability) replasează borații și wolframul între mineralele critice pentru spațiul european, făcând ca existența unor depozite ale acestora în depozitele de skarne din România să devină un atu pentru dezvoltare.

În România, interesul pentru studiul depozitelor acestor metale a fost subordonat celor destinate studiilor depozitelor polimetalice cu conținuturi de Ag care au condus la redeschiderea renumitului depozit de la Băița Bihor în prima jumătate a secolului XIX (Pošepný, 1874). În mod constant, în cadrul acestui depozit s-a încercat identificarea “skarnelor oxidate” (în accepția lui Einaudi et al. 1981) cărora le este asociată mineralizația de W și B (Stoici, 1974, 1983 și lucrări referate).

Cercetările recente au demonstrat fezabilitatea extragerii borului din borați fero-magnezieni de tipul ludwigitului (e.g., Wang et al., 2012), dar și importanța folosirii boraților magnezieni, stabili în raport cu cei lagunari care constituie baza depozitelor de borați exploatare în prezent, ca dopant în materiale absorbante de neutroni.

Este evident faptul că lucrările ocazionate de prezentul studiu constituie o premiză importantă a reluării pe baze noi a lucrărilor de explorare a zăcămintelor investigate, mai probabilă la Băița Bihor, unde există o licență activă de exploatare a zăcămintului și a iazului de decantare (de flotație) de la Fânațe, deținută de un operator englez, Vast Resources. Existența unei licențe de exploatare pentru iazul de decantare principal vădește faptul că tehnicile moderne de procesare au făcut ca reziduurile de flotație din perioada anterioară de exploatare a perimetrului să devină interesante din punct de vedere economic.

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

Bibliografie

- Aleksandrov, S.M. (1982): Geochemistry of boron and tin in magnesian skarn deposits. Nauka Ed., Moscow, pp. 1-272 (in Russian).
- Aleksandrov, S.M. (1998): The geochemistry of skarn and ore formation in dolomites. VSP Ed., Amsterdam, the Netherlands, pp. 1-301.
- Einaudi, M.T., Meinert, L.D., Newberry, L.J. (1981): Skarn deposits. Economic Geology, 75th Anniversary Volume, 317 – 391.
- Hocquard C. (2008): Les nouveaux métaux stratégiques: Métaux high-tech, «métaux verts», métaux stratégiques, vers une convergence. Mag'Mat, 26, 1-30.
- Ilinca, G. & Marincea, Ş. (1993): Hydrotungstite from Oravița-Ciclova and Băița Bihor: the first occurrences in Romania. Romanian Journal of Mineralogy, 76, Suppl. 1, 24-25.
- Marincea, Ş. & Dumitraş, D.G. (2019): Contrasting types of boron-bearing deposits in magnesian skarns from Romania. Ore Geology Reviews, 112, 1-20.
- Pertsev, N.N. (1991): Magnesian skarns. In: Skarns. Their genesis and metallogeny. Theophrastus Publications, Athens, pp. 299-324.
- Pošepný, F. (1874): Geologisch-montanistische Studie der Erzlagerstätten von Rézbánya in S. O.-Ungarn. Gebrüder Légrady Ed., 198 pp.
- Stoici, S.D. (1974): Geological and petrographical study of the upper basin of Crişul Negru - Băița Bihor, with special look on the boron mineralization and magnesian skarns. St. Tehn. Econ. Inst. Geol. Geofiz., ser. I, 7, 1-199 (in Romanian).
- Stoici, S.D. (1983): The Metallogenetic District of Băița Bihor. Academiei Ed., Bucharest, Romania (in Romanian).
- Wang, G., Wang, J., Ding, Y., Ma, S. & Xue, Q. (2012): New separation method of boron and iron from ludwigite based on carbon bearing pellet reduction and melting technology. *ISIJ International*, 52, 1, 45–51.
- Wang, X-S., Williams-Jones, A.E., Hu, R.Z., Lin-Bo, S. & Xian-Wu, B. (2021): The role of fluorine in granite-related hydrothermal tungsten ore genesis: Results of experiments and modeling. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **292**, 170-187.

***** DG Enterprise (2020) Report on critical raw materials for the EU. Report of the Ad Hoc Working Group on defining critical raw materials. European Commission, 2020.

Director de proiect,
CS I Dr. Ștefan Marincea

A rectangular box containing a handwritten signature in blue ink that reads "Ștefan Marincea".