

Raport final de activitate

- **Obiective prevăzute/realizate**

Proiectul a intenționat să aducă date noi asupra mineralizațiilor de W și B din trei areale de skarn magnezian din România (Pietroasa, Budureasa și Băița Bihor). Cercetarea a fost orientată spre studiul cristalochimic, cristalografic, de politipie, de comportament termic și IR al compușilor din seria scheelit-powellit și al produselor lor de alterare (hidrotungstît), ca și asupra politipiei și cristalochimiei unor borați magnezieni din arealele de studiu. Acceptând faptul că W a fost în modul cel mai probabil mobilizat de complecși de tip $H_3WO_4F_2^-$, proiectul a insistat asupra studiului politipiei și cristalochimiei unor minerale care exprimă fluor-metasomatoza asociată ariilor de skarn magneziene [fluorapatitul de la Budureasa – Valea Rea, fluorapofilitul-(K) 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 au fost: (1) caracterizarea celor trei depozite din punct de vedere mineralogic, geochemic 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 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, spectrometrie Raman) pentru diagnosticarea rapidă și identificarea fazelor de alterare din depozitele de scheelit, care sunt în general ignorate; (5) determinarea structurii cristaline a unor minerale noi, 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; (7) identificarea indiciilor fluor-metasomatozei în ariile de skarn magnezian de la Pietroasa, Budureasa și Băița Bihor, prin evidențierea de minerale specifice.

- **Prezentarea rezultatelor obținute și a unor indicatori de rezultat**

Proiectul a urmărit în principal evidențierea asocierii mineralelor de W (scheelit, hidrotungstît) cu ariile de fluor-bor metasomatoză asociate skarnelor magneziene din trei locații clasice din România, anume Băița Bihor, Pietroasa și Budureasa. Studiile s-au concentrat pe analizarea ariilor țintă în vederea identificării mineralizațiilor de W și B, dar și ale unor minerale index ale fluormetasomatozei [fluorapatit, fluorapofilit-(K), fluoborit]. S-a insistat asupra recoltării de eșantioane de scheelit, fluorapatit, fluorapofilit și borați endogeni urmărindu-se în special

identificarea, în urma analizelor, a eventualei prezențe a unor tungstați de tipul hidrotungstitului, cuprotungstitului respectiv ferotungstitului sau a unor minerale de bor de tipul pertsevitului, semnalat în corpul de skarn de la Baia Roșie (Băița Bihor) de Aleksandrov (2007). Analizele preliminare efectuate la microscopul polarizant, microscopul electronic, microsonda electronică și prin difractometrie de raze X, au condus la: (1) substanțierea cunoștințelor privind ocurența de scheelit și borați magnezieni (kotoit, fluoborit, ludwigit, szaibelyit) din skarnul de la Băița Bihor (corpurile Antoniu și Baia Roșie); (2) identificarea și analizarea unui mineral index al fluormetasomatozei din ariia de skarn magnezian de la Budureasa Valea Rea (fluorapatitul, care a făcut deja obiectul unei lucrări publicate (vezi mai jos); (3) reconfirmarea prezenței scheelitului nucleat pe blendă în skarnele magneziene de la Baia Roșie (Băița Bihor), alături de kotoit și chondrodit sau, mai rar, alături de fluoborit, norbergit și fluorină. (4) analizarea de detaliu a unui mineral index al fluor-metasomatozei care afectează 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); (5) reconfirmarea prezenței scheelitului nucleat pe blendă în skarnele magneziene de la Baia Roșie (Băița Bihor), alături de kotoit și chondrodit; (6) reconfirmarea prezenței hidrotungstitului, remarcat de Ilinca și Marincea (1993) pe fisuri ale scheelitului provenit din corpul de skarn cu borați de la Baia Roșie; (7) substanțierea cunoștințelor privind ocurența de skarne magneziene cu borați de la Pietroasa (Dealul Gruiului), dar mai ales a asociației suanit-szaibelyit.

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

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

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

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

Fluorapatitul, prezent în toate cele trei ocurențe, atât în zonele de exoskarn cât și în cele de endoskarn, dar și ca accesoriu frecvent întâlnit în roca magmatică este principalul mineral indicator al fluormetasomatozei extinse care a afectat arealul de skarn. Fluorapatitul de la Budureasa (Valea Rea) a constituit obiectul unui studiu detaliat (vezi mai jos) care a condus la stabilirea principalelor

caracteristici ale mineralului, care este supracompensat în fluor în raport cu fluorapatitul stoichiometric. Ocurența de skarne magneziene de la Valea Rea apare la contactul sudic al lacolitului banatitic de la Budureasa (74 ± 3 to 73 ± 3 Ma conform vârstelor K-Ar) cu dolomite anisene ale Unității de Ferice. Cristale bine individualizate de apatit au fost identificate în skarne cu forsterit și flogopit de pe o haldă de explorare săpată de IPEG Cluj în anii '80 (Galeria 2 Valea Rea). Coordonatele galeriei sunt N $46^{\circ}39'49''$ – E $22^{\circ}36'44''$. Fluorapatit și sporadic fluorină cu formula chimico-structurală $\text{Ca}_{0,998}\text{Mn}_{0,001}\text{Ni}_{0,001}\text{F}_2$ au fost identificate ca aglomerații și roiuri de cristale într-un sistem de vene anastomozate, cu umplutură de calcit, care străbat skarnul. Cristalele individuale au habitus columnar, lungimi de până la 1 mm și lățimi de până la 0,3 mm, trachtul constând într-o combinație de fețe prismatice {100} și piramidale {101}. Compoziția medie rezultând din analizele la microsonda electronică a zece eșantioane diferite este (în procente de masă): $\text{P}_2\text{O}_5 = 42,05$; $\text{SiO}_2 = 0,09$; $\text{Ce}_2\text{O}_3 = 0,03$; $\text{La}_2\text{O}_3 = 0,03$; $\text{CaO} = 55,40$; $\text{MnO} = 0,02$; $\text{FeO} = 0,04$; $\text{MgO} = 0,03$; $\text{F} = 4,52$; $\text{Cl} = 0,01$; $\text{O} \equiv (\text{F}, \text{Cl}) = -1,91$; Total = 100,31. Normalizat la 3 (P+Si) și 13 (O+F+Cl) pfu, această compoziție duce la formula:



Parametrii celulelor elementare a două eșantioane reprezentative sunt: $a = 9,385(7)$ Å și $c = 6,891(9)$ Å, și respectiv $a = 9,382(4)$ Å și $c = 6,889(5)$ Å. Indicii de refracție, obținuți ca medie a maximelor respectiv minimelor măsurătorilor pe 10 cristale diferite, sunt $\omega = 1,634(2)$ și respectiv $\varepsilon = 1,631(1)$. Densitățile calculate pentru aceleași două eșantioane pe care s-au determinat parametrii celulelor elementare sunt $D_x' = 3,196 \text{ g/cm}^3$ și respectiv $D_x'' = 3,202 \text{ g/cm}^3$, foarte apropiați de densitatea măsurată, $D_m = 3,201(3) \text{ g/cm}^3$. Calculul indicilor Gladstone-Dale indică, în ambele cazuri, valori reprezentative pentru o compatibilitate superioară între constantele fizice și datele de chimism. În spectrele de absorbție în infraroșu, multiplicitatea benzilor atribuibile modurilor vibraționale ale grupărilor fosfat ($1\nu_1+2\nu_2+3\nu_3+3\nu_4$) sugerează reducerea simetriei punctuale a ionilor tetraedrici PO_4^{3-} de la T_d la C_6 .

În cadrul aceleiași linii de cercetare, se are în vedere aprofundarea studiilor despre fluorapofilitul-(K) din cadrul ocurenței de la Pietroasa (Valea Aleului), care va face, într-o primă fază, obiectul unei comunicări la meetingul anual al European Association of Geochemistry and Geochemical Society (Goldschmidt 2022) care este programat să se desfășoare la Lyon (Franța).

Substanțierea cunoștințelor privind ocurența de scheelit din skarnul magnezian cu sau fără borați de la Băița Bihor a fost una dintre principalele realizări ale proiectului. 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. Confirmarea prezenței scheelitului nucleat pe blendă în skarnele magneziene de la Baia Roșie (Băița Bihor), alături de pertsevit, kotoit, szaibelyit, norbergit și chondrodit, constituie

una dintre realizările principale ale proiectului. După culoarea de fluorescență UV în lungimi de undă scurte ($\lambda = 254$ nm), scheelitul identificat în paragenezele de borați magnezieni este asimilabil scheelitului III descris de Cioflică *et al.* (1976) în skarnele magneziene de la Băița Bihor. Este de asemenea de notat prezența hidrotungstitului pe fisuri care afectează cristale de scheelit din skarnul diopsidic (scheelit I în sensul lui Cioflică *et al.*, 1976).

Compozițiile chimice ale unor scheelite din skarnele cu borați din corpul Baia Roșie sunt date în tabelul 2.

Tabelul 2. 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 3. Condițiile analitice sunt cele descrise de Marincea și Dumitraș (2019).

Tabelul 3. 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”.

Rezultatele proiectului au ocazionat de asemenea un număr mare de participări ale membrilor echipei de realizare a proiectului la conferințe și simpozioane, parțial afectate de evoluția pandemiei de Covid-19, dintre care menționăm:

(1) participarea cu lucrări a 5 membri ai echipei de realizare a proiectului (CS I Dr. Ștefan Marincea, CS I Dr. Delia-Georgeta Dumitraș, CS Dr. Cristina Sava Ghineț, ACS Andra-Elena Filiuță, ACS Adrian-Iulian Pantia) la meetingul anual al European Association of Geochemistry and

Geochemical Society (Goldschmidt 2021), care urma să se desfășoare la Lyon, Franța, între 4 și 9 iulie 2021. Lucrările congresului s-au derulat on line. Au fost trimise, acceptate spre prezentare și susținute 4 lucrări ale membrilor echipei de realizare a proiectului, ale căror referințe bibliografice sunt:

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

Marincea, Ș., Pantia, A.-I., Dumitraș, D.-G., Sava Ghineț, C. & Filiuță, A.-E. (2021): Hydrothermal fluorapatite in magnesian skarns from Valea Rea (Budureasa, Bihor Mountains, Romania). *Goldschmidt Abstracts*, 2021, 4107, <https://doi.org/10.7185/gold2021.4107>.

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

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

(2) participarea cu lucrări a patru dintre membrii echipei de realizare a proiectului (Dr. Ștefan Marincea, Dr. Delia-Georgeta Dumitraș, Dr. Cristina Sava Ghineț și Dr. Aurora Măruța Iancu) la al 36-lea Congres Internațional de Geologie (IGC), care urma să se desfășoare la Delhi, India, între 16 – 21 august 2021, dar a fost prorogat pentru luna martie a anului 2022. Au fost trimise, acceptate spre prezentare și publicate în volumul de abstracte al simpozionului un număr de 6 lucrări, dintre care trei aferente tematicii proiectului, ale căror referințe bibliografice sunt:

Marincea, Ș., Dumitraș, D.-G., Sava Ghineț, C. (2022): Humite-group minerals in the borate-bearing magnesian skarns from Romania: New crystal-chemical data. *Abstracts. 36th International Geological Congress, New Delhi, India*, Abstract 3071-2569, 1861-1862.

Sava Ghineț, C., Marincea Ș., Dumitraș D.-G., Iancu, A.M. (2022): Infrared spectroscopy of vesuvianite from the high-temperature skarn occurrences in Romania. *Abstracts. 36th International Geological Congress, New Delhi, India*, Abstract 3390-2838, 1862-1863.

Simion, C., Perșa, D, Dumitraș D.-G, Marincea, Ș. (2022): Integration of geological, mineralogical and geophysical data into a model that substantiates the exploration phases in Bihor Mountains, Romania. *Abstracts. 36th International Geological Congress, New Delhi, India*, Abstract 7591-6807, 1414-1415.

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 un număr de șase reuniuni ale directorilor de servicii geologice din Europa, grupate în asociația EuroGeoSurveys, desfășurate on line datorită propagării epidemiei de Covid 19, astfel: (1) a 50-a Adunare Generală a Serviciilor Geologice Europene, desfășurată pe 16 respectiv 24 martie 2021, (2) workshopul extraordinar al directorilor de servicii geologice europene destinat stabilirii unor noi detalii ale parteneriatului european cu acronim EP-GSEU, desfășurat pe 18 mai 2021; (3) workshopul extraordinar al directorilor de servicii geologice europene destinat stabilirii unor noi detalii ale parteneriatului european cu acronim EP-GSEU, desfășurat pe 24 iunie 2021; (4) a 51-a Adunare Generală a Serviciilor Geologice Europene, desfășurată pe 27 octombrie 2021, (5) workshopul extraordinar al directorilor de servicii geologice europene destinat stabilirii unor noi detalii ale parteneriatului european cu acronim EP-GSEU, desfășurat pe 22 noiembrie 2021 și (6) a 52-a Adunare Generală a Serviciilor Geologice Europene, desfășurată pe 21 martie 2022. În cadrul sesiunilor de comunicări și dezbaterilor aferente acestor importante reuniuni s-au trasat jaloarele 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 au fost integrate în contribuția Institutului Geologic al României la programul Orizont 2020 – co-fund cu acronim GEO-ERA (grant agreement No 731166), dar mai ales la proiectul „Forecasting and Assessing Europe's Strategic Raw Materials Needs” cu acronim FRAME. Ele vor constitui o bază pentru tematicile din cadrul proiectului Horizon Europe cu acronim EP-GSEU (Geological Service for Europe - grant agreement No. 101075609) la care Institutul Geologic al României participă. Rezultatele obținute în cadrul fazei corespund de asemenea tematicii consorțiului EIT Raw Materials, la care ambele instituții ale parteneriatului bilateral sunt parteneri asociați și în care Institutul Geologic al României este implicat direct.

- **Modul de atribuire și exploatare de către parteneri a drepturilor de proprietate asupra rezultatelor proiectului**

Proprietatea asupra rezultatelor proiectului fiind exclusiv intelectuală și derivând din activități comune de cercetare-dezvoltare, ea s-a constituit ca proprietate comună a partenerilor, prin colectivele de cercetare implicate. Difuzarea rezultatelor a fost și va continua să fie făcută în comun, prin publicații specifice, în parte menționate în lista prezentată anterior și în descrierea rezultatelor proiectului. 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 Marincea 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.

- **Impactul estimat al rezultatelor obținute**

Atât magneziul, borul cât și wolframul sunt elemente de mare importanță economică pentru industria contemporană, fiind definite ca “metale de înaltă tehnologie”, întrucât există riscuri pe termen scurt și mediu privind furnizarea lor (Hocquard, 2008; DG Enterprise, 2020: vezi mai jos). Conform clasificărilor Uniunii Europene asupra materiilor prime și în mod subsecvent Comunicatului Comisiei Europene din 4 noiembrie 2008 [“The raw materials initiative - meeting our critical needs for growth and jobs in Europe” - (COM(2008)0699)], incluzând Comunicatul recent al Uniunii Europene COM(2020)474 (Critical raw materials resilience: Charting a path towards greater security and sustainability), Mg, W și B sunt considerate materiale “critice” fapt care crește importanța cercetării depozitelor lor, inclusiv a skarnelor magneziene cu conținuturi în aceste elemente. În România, interesul pentru studiul depozitelor acestor metale a fost constant încă de la redeschiderea renumitului depozit de la Băița Bihor, în prima jumătate a secolului 19. În acest depozit s-a încercat identificarea “skarnelor oxidate” (în accepția lui Einaudi *et al.* 1981) cu conținuturi de W și B, din moment ce este o certitudine faptul că parte din mineralizația de W este asociată cu skarnele magneziene cu borați (*e.g.*, Stoici 1983 și lucrările referate). Cercetări similare au fost efectuate și în a doua jumătate a secolului 20 asupra a două depozite de skarn din apropiere: Pietroasa și Budureasa (*e.g.*, Stoici, 1974, 1983; Marincea și Dumitraș 2019 și lucrările referate). În toate cele trei depozite s-a încercat identificarea “skarnelor oxidate” cu conținuturi de W și B dar mineralizația de W este asociată exclusiv skarnelor magneziene cu conținuturi de fluor. Este evident faptul că lucrările ocazionate de prezentul studiu constituie o premiză importantă a reluării pe baze noi a lucrărilor de explorare a zăcămintelor investigate, mai probabilă la Băița Bihor, unde există o licență activă de exploatare a zăcămintului și a iazului de decantare (de flotație) de la Fânațe, deținută de SC Băița Bihor SA, în colaborare cu un operator englez, Vast Resources. Existența unei

licențe de explorare - 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, humite, 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).

Odată definitivat, studiul de față va constitui un ajutor important pentru industria extractivă, mai ales pentru segmentul acesteia care se ocupă cu procesarea minereurilor (preparare). Rezultatele academice, exprimate prin participări la conferințe și publicații, vor continua să apară.

Bibliografie

- Aleksandrov, S.M. (1982): Geochemistry of boron and tin in magnesian skarn deposits. Nauka Ed., Moscow, pp. 1-272 (in Russian).
- Aleksandrov, S.M. (1998): The geochemistry of skarn and ore formation in dolomites. VSP Ed., Amsterdam, the Netherlands, pp. 1-301.
- Aleksandrov, S.M. (2007): Endogenous transformation of kotoite in calciphires at magnesian-skarn deposits of boron. *Geochem. Internat.* 45, 666-684.
- Cioflică, G., Vlad, Ș., Iosof, A. & Panican, A. (1976): Scheelite occurrences in the Bihor Massif. *Rev. Roum. Géol., Géoph., Géogr.*, 20, 2, 169-177.
- Einaudi, M.T., Meinert, L.D., Newberry, L.J. (1981): Skarn deposits. *Economic Geology*, 75th Anniversary Volume, 317 – 391.
- Hocquard C. (2008): Les nouveaux métaux stratégiques: Métaux high-tech, «métaux verts», métaux stratégiques, vers une convergence. *Mag'Mat*, 26, 1-30.
- Marincea, Ș. & Dumitraș, D.G. (2019): Contrasting types of boron-bearing deposits in magnesian skarns from Romania. *Ore Geology Reviews*, 112, 1-20.

- Pertsev, N.N. (1991): Magnesian skarns. In: Skarns. Their genesis and metallogeny. Theophrastus Publications, Athens, pp. 299-324.
- Stoici, S.D. (1974): Geological and petrographical study of the upper basin of Crişul Negru - Băiţa Bihor, with special look on the boron mineralization and magnesian skarns. St. Tehn. Econ. Inst. Geol. Geofiz., ser. I, 7, pp. 1-199 (in Romanian).
- Stoici, S.D. (1983): The Metallogenetic District of Băiţa Bihor. Academiei Ed., Bucharest, Romania (in Romanian).
- Wang., X-S., Williams-Jones, A.E., Hu, R.Z., Lin-Bo, S. & Xian-Wu, B. (2021): The role of fluorine in granite-related hydrothermal tungsten ore genesis: Results of experiments and modeling. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **292**, 170-187.
- ***** DG Enterprise (2020) Report on critical raw materials for the EU. Report of the Ad Hoc Working Group on defining critical raw materials. European Commission, 2020.

Abstract

W and B major deposits in magnesian skarns from Romania: from process to processing through mineralogy

The project bring new data on the W-B mineralization in three magnesian skarn deposits from Romania (Pietroasa, Budureasa and Băița Bihor). The research was principally directed through the study of crystal chemistry, polytypism and infrared behavior of compounds in the scheelite - powellite series, and on their weathering products (e.g., hydrotungstite), as well as on the polytypism and crystal chemistry of associated borates (kotoite, szaibelyite, floborite, ludwigite). Mineral indices of the fluorine metasomatism [e.g., fluorapatite, fluorapophyllite-(K)] were also investigated. Crystal-structure refinements, thermal and spectroscopic studies on these minerals are scarce in literature and could contribute to the understanding of the peculiar conditions for ore processing.

Both boron and tungsten are elements of high economic importance for the actual industries, being defined as “high tech metals” as there are short to medium risks to their supply. According to all the EU documents dealing with raw materials and subsequent to the EC Communicate from November 4, 2008 [“The raw materials initiative - meeting our critical needs for growth and jobs in Europe” - (COM(2008)0699)], the both elements are ranked as “critical” raw materials, which increase the importance of the research of their deposits, including the W-and B-bearing magnesian skarns. In Romania, the interest for their study was constant since the re-opening of the famous deposit at Băița Bihor, in the first half of the 19th century. During the research, we insisted on W-and B-bearing magnesian “oxidized skarns”.

The main academic accomplishments of the project are related to:

(1) The increase of the knowledge on the particularities of the occurrence of scheelite, borates and base metal sulfides in the magnesian skarns from Băița Bihor. The affinity of scheelite for the diopside-bearing skarn, as well as for the kotoite-bearing skarn, was confirmed. The finding of scheelite nucleate on sphalerite in the magnesian skarn from Baia Roșie, in association with pertsevite, kotoite, szaibelyite, norbergite and chondrodite is one of the most important fulfillments of the project. Scheelite associated with borates has a bluish fluorescence under the short-wavelength ($\lambda = 254$ nm) ultraviolet radiation, whereas the scheelite crystals in the diopside-bearing skarn fluoresce in yellow tints. Hydrotungstite was identified on cracks and fractures of this former generation of scheelite.

Table 1. Chemical composition of selected samples of scheelite from Baia Roşie, Băiţa Bihor*

Sample	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
Number of cations on the basis of 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
Composition in end-members (mol.%)										
scheelite	100.00	89.27	91.17	93.67	100.00	99.30	99.30	99.60	99.30	99.70
powellite	0.00	10.73	8.83	6.33	0.00	0.70	0.70	0.40	0.70	0.30

* EMP analyses; results expressed in wt.%; (1) number of point analyses; (2) total iron as FeO.

(2) The analysis of fluorapatite from Budureasa-Valea Rea, which is fluorine-overcompensated. The occurrence of magnesian skarn from Valea Rea occurs in the close proximity of the southern contact of the Budureasa laccolith (-74 ± 3 to -73 ± 3 Ma according to K-Ar ages) with Anisian dolostones pertaining to the Ferice Unit. Well-shaped crystals of fluorapatite were identified in forsterite- and phlogopite-bearing skarns located on the waste dump of an exploration shaft, dug in the late 1980's near the southern contact of the intrusive body. The coordinates of the shaft entry, known as "Shaft 2", are N $46^{\circ}39'49''$ – E $22^{\circ}36'44''$. Fluorapatite and rare fluorite ($\text{Ca}_{0.998}\text{Mn}_{0.001}\text{Ni}_{0.001}\text{F}_2$) were identified as swarms of crystals or agglomerations in calcite veins that crosscut the skarn. Individual crystals have columnar habit, are of up to 1mm in length and 0.3 mm in width, having a simple combination of forms consisting of prisms {100} and low pyramids {101}. The average composition resulting from the EMPA analyses on ten different samples is (in wt.%): $\text{P}_2\text{O}_5 = 42.05$, $\text{SiO}_2 = 0.09$, $\text{Ce}_2\text{O}_3 = 0.03$, $\text{La}_2\text{O}_3 = 0.03$, $\text{CaO} = 55.40$, $\text{MnO} = 0.02$, $\text{FeO} = 0.04$, $\text{MgO} = 0.03$, $\text{F} = 4.52$, $\text{Cl} = 0.01$, $\text{O} \equiv (\text{F}, \text{Cl}) = -1.91$, $\text{Total} = 100.31$. Normalized to 3 (P+Si) and 13 (O+F+Cl) pfu, this yields to the formula:



The cell parameters of two representative samples are: $a = 9.385(7)$ Å and $c = 6.891(9)$ Å, and $a = 9.382(4)$ Å and $c = 6.889(5)$ Å, respectively. The indices of refraction, taken as mean of measurements on ten different grains, are: $\omega = 1.634(2)$ and $\varepsilon = 1.631(1)$. The calculated densities

of the same two representative samples are $D_x' = 3.196 \text{ g/cm}^3$ and $D_x'' = 3.202 \text{ g/cm}^3$, respectively, resulting in a mean density $D_x = 3.199 \text{ g/cm}^3$, which compares well with the measured density, $D_m = 3.201(3) \text{ g/cm}^3$. Calculation of the Gladstone-Dale compatibility indices gave in both cases values indicative of superior agreement between physical and chemical data. In the infrared spectra, the multiplicity of the bands assumed to phosphate modes ($1\nu_1+2\nu_2+3\nu_3+3\nu_4$) agrees with the reduction of the symmetry of PO_4^{3-} ion from T_d to C_6 .

(3) The minute investigation of fluorapophyllite-(K) from Pietroasa (Valea Aleului) which will be subjected to a minute investigation whose results will be published in a Q2 journal.

The project had a pronounced formational character, offering support for two on-going Ph.D. theses (one in Romania and another in Belgium), as well as for the drawing of a M.Sc. dissertation in Romania. It assured the logistical support for the post-doctoral members of the research team working as research scientists at the Geological Institute of Romania, two of them younger than 35 years. The project itself is synergetic with an on-run Horizon Europe project, having as acronym "EO-GSEU" (Geological Service for Europe - grant agreement No. 101075609).

Rezumat

Depozite majore de W și B din skarnele magneziene din România: de la geneză la preparare prin studiu mineralogic

Proiectul a adus date noi asupra mineralizațiilor de W-B din trei depozite de skarne magneziene din România (Pietroasa, Budureasa și Băița Bihor). Cercetarea a fost orientată în principal spre studiul cristalochimic, cristalografic, de politipie și de comportament IR al compușilor din seria scheelit-powellit și al produselor lor de alterare (hidrotungstit), ca și asupra politipiei și cristalochimiei boraților asociați (kotoit, szaibelyit, floborit, ludwigit). Minerale index ale fluor-metasomatozei [e.g., fluorapatit, fluorapofilit-(K)] au fost de asemenea investigate. Rafinamentele structurale, analizele termice și spectrometrice ale acestor minerale sunt rare în literatura de specialitate, studiul lor facilitând procesarea mineralurgică. 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. 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)], ambele sunt considerate ca materiale “critice” pentru spațiul european, fapt care crește importanța cercetării depozitelor lor, inclusiv ale skarnelor magneziene cu conținuturi de W și B. În România, interesul pentru studiul depozitelor acestor metale a fost constant încă de la redeschiderea renumitului depozit de la Băița Bihor, în prima jumătate a secolului 19. În cursul studiului au fost vizate îndeosebi „skarnele oxidate” cu conținuturi de W și B.

Principalele realizări academice ale proiectului sunt:

(1) Substanțierea cunoștințelor privind ocurența de scheelit, borați și sulfuri complexe din skarnul magnezian de la Băița Bihor. S-a confirmat predilecția scheelitului pentru skarnele magneziene cu diopsid, dar și prezența sa în skarnele cu kotoit. Confirmarea prezenței scheelitului nucleat pe blendă în skarnele magneziene de la Baia Roșie (Băița Bihor), alături de pertsevit, kotoit, szaibelyit, norbergit și chondrodit, constituie una dintre realizările principale ale proiectului. Culoarea de fluorescență UV în lungimi de undă scurte ($\lambda = 254 \text{ nm}$) a scheelitului identificat în paragenezele de borați magnezieni este albăstruie. Este de asemenea de notat prezența hidrotungstitului pe fisuri care afectează cristale de scheelit din skarnul diopsidic, care are o fluorescență UV în lungimi de undă scurte gălbuie.

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.

(2) Studiul fluorapatitului supracompensat în fluor de la Budureasa (Valea Rea), principalul mineral indicator al fluormetasomatozei extinse care a afectat arealul de skarn. Ocurența de skarne magneziene de la Valea Rea apare la contactul sudic al lacolitului banatic de la Budureasa (74 ± 3 to 73 ± 3 Ma conform vârstelor K-Ar) cu dolomite anisiene ale Unității de Ferice. Cristale bine individualizate de apatit au fost identificate în skarne cu forsterit și flogopit de pe o haldă de explorare săpată de IPEG Cluj în anii '80 (Galeria 2 Valea Rea). Coordonatele galeriei sunt N $46^{\circ}39'49''$ – E $22^{\circ}36'44''$. Fluorapatit și sporadic fluorină cu formula chimico-structurală $\text{Ca}_{0,998}\text{Mn}_{0,001}\text{Ni}_{0,001}\text{F}_2$ au fost identificate ca aglomerații și roiuri de cristale într-un sistem de vene anastomozate, cu umplutură de calcit, care străbat skarnul. Cristalele individuale au habitus columnar, lungimi de până la 1 mm și lățimi de până la 0,3 mm, trachtul constând într-o combinație de fețe prismatice {100} și piramidale {101}. Compoziția medie rezultând din analizele la microsonda electronică a zece eșantioane diferite este (în procente de masă): $\text{P}_2\text{O}_5 = 42,05$; $\text{SiO}_2 = 0,09$; $\text{Ce}_2\text{O}_3 = 0,03$; $\text{La}_2\text{O}_3 = 0,03$; $\text{CaO} = 55,40$; $\text{MnO} = 0,02$; $\text{FeO} = 0,04$; $\text{MgO} = 0,03$; $\text{F} = 4,52$; $\text{Cl} = 0,01$; $\text{O} \equiv (\text{F}, \text{Cl}) = -1,91$; Total = 100,31. Normalizat la 3 (P+Si) și 13 (O+F+Cl) pfu, această compoziție duce la formula:



Parametrii celulelor elementare a două eşantioane reprezentative sunt: $a = 9,385(7) \text{ \AA}$ și $c = 6,891(9) \text{ \AA}$, și respectiv $a = 9,382(4) \text{ \AA}$ și $c = 6,889(5) \text{ \AA}$. Indicii de refracție, obținuți ca medie a maximelor respectiv minimelor măsurărilor pe 10 cristale diferite, sunt $\omega = 1,634(2)$ și respectiv $\varepsilon = 1,631(1)$. Densitățile calculate pentru aceleași două eşantioane pe care s-au determinat parametrii celulelor elementare sunt $D_x' = 3,196 \text{ g/cm}^3$ și respectiv $D_x'' = 3,202 \text{ g/cm}^3$, foarte apropiați de densitatea măsurată, $D_m = 3,201(3) \text{ g/cm}^3$. Calculul indicilor Gladstone-Dale indică, în ambele cazuri, valori reprezentative pentru o compatibilitate superioară între constantele fizice și datele de chimism. În spectrele de absorbție în infraroșu, multiplicitatea benzilor atribuite modurilor vibraționale ale grupărilor fosfat ($1\nu_1+2\nu_2+3\nu_3+3\nu_4$) sugerează reducerea simetriei punctuale a ionilor tetraedrici PO_4^{3-} de la T_d la C_6 .

(3) Studiul de detaliu al fluorapofilitului-(K) de la Pietroasa (Valea Aleului), care va face obiectul publicării unui articol într-o revistă din categoria Q2.

Proiectul a avut un puternic caracter formațional, oferind suportul pentru două teze de doctorat în derulare (una în România și alta în Belgia), ca și pentru redactarea unei dizertații de master în România. El a asigurat suportul logistic pentru membrii post-doctoranzi ai personalului de cercetare al Institutului Geologic al României, dintre care doi au vârste sub 35 de ani. Proiectul în sine se află în sinergie cu un proiect în derulare din cadrul Programului Orizont Europe, având ca acronim "EO-GSEU" (Geological Service for Europe - grant agreement No. 101075609), în care Institutul Geologic al României este implicat.

adresă web proiect: <https://igr.ro/cercetare/proiecte-nationale/proiecte-nationale-in-derulare/>

Director de proiect,
CS I Dr. Ștefan Marincea

