



Universitatea din București  
Facultatea de Geologie și Geofizică

## **Studiul mineralogic al skarnelor de la Ciclova - Oravița**



**Coordonator științific,  
Prof. Dr. Emil Constantinescu**

**Doctorand,  
Cristina Ghineț**

**București  
2011**



Universitatea din București  
Facultatea de Geologie și Geofizică

**Studiul mineralogic al skarnelor  
de la Ciclova - Oravița**

**Teză de doctorat  
Rezumat**

**Coordonator științific,  
Prof. Dr. Emil Constantinescu**

**Doctorand,  
Cristina Ghineț**

București  
2011

## Rezumat

Studiul de față a avut drept principal obiectiv ridicarea nivelului de cunoaștere al principalelor specii minerale din cadrul skarnelor de la Ciclova – Oravița, prin adăugarea de noi date obținute în urma aplicării și corelării mai multor metode moderne de analiză. Utilitatea unui asemenea studiu rezidă, pe de o parte, în lărgirea bazei de date referitoare la o serie de specii minerale rare și pe de alta în identificarea în sine a speciilor minerale, în vederea stabilirii exacte a poziției lor în succesiunea de parageneze. Atingerea acestor obiective poate constitui un aport semnificativ în înțelegerea rolului complex al fluidelor tardive non-mineralizante în cadrul proceselor metasomatice.

Lucrările efectuate în cadrul studiului au vizat, în principal, clarificarea unor detalii privind cristalochimia, comportamentul optic și difractometric al principalelor faze mineralogice din cadrul skarnelor calcice de la Oravița (Ogașul Crișenilor) și Ciclova (Ogașul Țiganilor). Observațiilor macroscopice la scara aflorimentului sau a eșantionului și observațiilor la microscopul polarizant al secțiunilor subțiri, li s-au adăugat investigații difractometrice de raze X în pulberi, analize la microscopul electronic cu baleiaj, la microsonda electronică în sistem dispersiv de lungimi de undă, spectrometrie de raze X, determinări de constante optice. Este de menționat faptul că o bună parte a mineralelor care vor fi descrise în continuare se prezintă sub forma unor cristale de talie micronică, decelabile doar prin studiul la microscopul electronic.

Analizele au fost efectuate în bună măsură în cadrul unor laboratoare din Franța (Ecole Nationale Supérieure des Mines din Saint-Etienne și Université Paris VI), Belgia (Université Catholique de Louvain), dar și în țară, în cadrul laboratorului de mineralogie ce aparține de Institutul Geologic al României. Deplasarea în cadrul laboratoarelor franceze nu ar fi fost posibilă dacă nu ar fi existat programul european desfășurat de Universitatea București: Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane (POSDRU/6/1.5/S/24) din cadrul căruia am făcut parte.

Printre speciile minerale cunoscute până în prezent (în jur de 4233 conf. Back și Mandarino, 2008) mineralele din clasa silicaților reprezintă un procent semnificativ, înregistrând aproximativ 1136 de specii. Constituenți majoritari ai rocilor, mineralele silicatică apar în toate rocile magmatice, în formațiunile metasomatice de contact, în multe roci sedimentare și în diverse șisturi cristaline, un rol important avându-l și în compoziția mineralogică aproape a tuturor zăcămintelor de substanțe minerale utile metalifere și nemetalifere (feldspați, asbest, caolin, etc.). O altă serie de silicați, datorită unor criterii estetice particulare (culoare, formă) sunt folosiți de mult timp ca pietre prețioase și semiprețioase (smarald, aquamarin, turmalină, rodonit, pirop, etc.).

Particularizând, mineralele silicatică legate de metamorfismul de contact termic și metasomatic, în particular de skarne, sunt reprezentate în principal de silicați de Ca-Mg-Fe-Mn anhidri sau slab hidratați (Zharikov 1991), aceștia putând fi asociați în subsidiar cu minerale din grupa micelor, a feldspaților și/sau feldspatoizilor.

În cazul rocilor metasomatice (de tip skarn), compoziția mineralogică și implicit chimică este determinată atât de natura paleosomului (calcitică sau dolomitică), cât și de condițiile de temperatură și presiune. Termenii de *skarn calcic* și *skarn magnezian*, introduși de Korjinski (1953), definesc astfel, două tipuri de roci rezultate în urma unui metamorfism de contact, a căror compoziție chimică dominantă este dată de natura compozițională a rocii preexistente (a paleosomului), fapt ce determină, în final, asociații mineralogice specifice.

O scurtă analiză asupra ocurențelor de skarne și a mineralizațiilor asociate, relevă o largă răspândire a acestora într-o arie geografică definită ca „provincie banatitică”. Extinderea acestei provincii, de care se leagă și prezența rocilor calco-silicatică, este rezultatul manifestărilor magmatice de vârstă Cretacic superioară puse în loc de-a lungul dislocațiilor laramice. Din cadrul acestei provincii fac parte și skarnele de la Ciclova – Oravița, cărora li se suprapun importante mineralizații de Fe, W, Mo, Cu, Bi, Cu, Pb, Zn. Odată cu mineralizațiile, au fost descrise mai multe minerale rare, printre care scheelit, wolframit, argentit, cubanit, cobaltit, smaltit, etc.

Mineralele de skarn de la Ciclova, au fost intens studiate, remarcabile fiind lucrările lui E. Döll (1874) și A. Koch (1924) care oferă date cristalografice asupra vezuvianului, ale lui F. Beudant (1829) și M. Barnic (1935) asupra wollastonitului și granatului.

În 1948, Koch a descris pentru prima dată la Ciclova o telură de bismut, pe care a denumit-o, după numele localității, csiklovait. Sipocz și Grasselly (1886, respectiv 1948 *vide* Rădulescu, Dimitrescu 1966) oferă doar câteva analize chimice pentru două minerale (sulfoarsenic de Ni și Co și o telură de Bi) care au rămas neidentificate.

Importante contribuții la cunoașterea mineralogică a zonei de contact termic și metasomatic a avut-o și C. Superceanu (1958) care semnalează conținuturi în beriliu, bor și alte microelemente în skarnele vezuvianice și granatice din zăcământul de contact de la Ciclova. Gheorghitescu (1975a) prezintă date mineralogice și geochemice ale formațiunilor de contact termic și metasomatic de la Oravița, indicând prezența skarnelor caracterizate în principal de parageneza granați + piroxeni + wollastonit, precum și prezența unor sulfuri ale metalelor bivalente: pirotină, calcopirită, pirită, blendă, calcozină, bornit, galenă, tetraedrit.

La sud de Tâlva Mică, pe Ogașul Crișenilor, Constantinescu *et al.* (1988b) și ulterior Ilinca *et al.* (1993) au semnalat skarne conținând gehlenit, diopsid și granat, anvelopate de un skarn vezuvianic cu clintonit. Acestea au fost recent studiate de Katona *et al.* (2003) și Pascal *et al.* 2005 care oferă date petrografice și chimice mai amănunțite. Katona *et al.* 2003 indentifică două tipuri de gehlenit: un gehlenit magnezian (Gh<sub>50</sub>), pe care îl denumește convențional melilit și care se formează în zona de endocontact, și un gehlenit (Gh<sub>85</sub>) a cărui formare se datorează unei evoluții retrograde a primului spre compoziții bogate în Al și care, în această etapă, se asociază cu monticellit și granat, pentru ca în final, gehlenitul să fie substituit de vezuvian + clintonit. Pascal *et al.* 2005 tratează mai în detaliu ocurența de la Ciclova (Ogașul Țiganilor), în care indentifică prezența unui clinopiroxen cu un conținut foarte ridicat în Al și Fe<sup>3+</sup>, ca relice a unui stadiu timpuriu de cristalizare. Formarea skarnelor din cele două ocurențe implică deci două grupe de episoade, dintre care doar a doua grupă este postmagmatică, ceea ce presupune circulația unui fluid, care duce la formarea vezuvianului, granatului calcic și a altora faze silicatice calcice caracteristice.

Din punct de vedere al contextului geologic, skarnele gehlenitice de la Oravița – Ogașul Crișenilor se dezvoltă la contactul unui corp banatic cu depozite carbonatice de vârstă mezozoică, aparținând intervalului Callovian-Aptian. Suita acestor depozite, aparținând zonei de sedimentare Reșița – Moldova Nouă, poate fi urmărită la vest de Oravița și include orizonturile calcarelor de Gumpina (Callovian), marnelor de Tămașa (Callovian -

Oxfordian inferior), calcarelor de Valea Aninei (Oxfordian - Kimmeridgian inferior), calcarelor de Brădet (Kimmeridgian superior - Tithonic inferior), calcarelor de Marila (Tithonic Superior - Berriasian), marnelor de Crivina (Valanginian), și calcarelor de Plopa (Barremian - Aptian), separate ca atare de Răileanu *et al.*, 1957.

Prezența acestor skarne este în mod cert controlată de natura mai bazică a intruzivului banatic de aici, de vârstă Maastrichtian-Paleogenă cu variații petrografice mergând de la monzogabbro la cuarț-monzodiorit, dar având o natură dominant dioritică, remarcată de Constantinescu și Popescu (1999) sau Dupont (1999). Acest corp intrusiv pare o prelungire nordică a corpului cu dominanță monzodioritică care afloră la Ciclova, pe Ogașul Țiganilor. Magmatitele în cauză par a fi puse în loc în cadrul primei faze a stadiului B de intruziune banatică din zonă, separată ca atare de Russo-Săndulescu în Ilinca *et al.* (1993).

Mineralogia este extrem de complexă: dintre cele 114 specii minerale inventariate la Ciclova - Oravița de Ilinca *et al.* (1993), mai mult de 90 % apar în ariile de skarn și în mineralizațiile suprapuse. Paragenezele primare sunt dominate în mod larg de grandite, diopsid, wollastonit, vezuvian, clintonit, scapoliți, chondrodit, cărora li se adaugă, în etapa regresivă de evoluție a sistemului metasomatic, tremolit, clinoclor, epidot, thomsonit, stilbit, scolecit, cuarț, calcit, ș.a.m.d. (Pieptea, 1964; Gheorghiușescu, 1975; Popescu și Constantinescu, 1977; Constantinescu *et al.*, 1988a).

Având în vedere faptul că tranziția de la corpul magmatic la skarnul propriu-zis se face prin intermediul unei zone de endoskarn intern (OC 1), caracterizată prin texturi magmatice inechigranulare, studiul de față își propune în principal o analiză a mineralogiei zonelor corespunzătoare endoskarnului extern (OC 2) și exoskarnului (OC 3) de la Oravița (Ogașul Crișenilor), care conservă parageneze de foarte înaltă temperatură, precum și analize mineralogice comparative de pe Ogașul Țiganilor (Ciclova).

Din punct de vedere mineralogic, aria de skarn de pe Ogașul Crișenilor este larg dominată de prezența **gehlenitului**, care formează o zonă practic monominerală de endoskarn extern (OC 2). Mineralul are conținuturi âkermanitice variind între 31,56 și 49,59 moli %. După cum se poate observa în figura 1, cvasitotalitatea analizelor se proiectează în câmpul gehlenitului. Indicii de refracție determinați în imersie pentru un eșantion reprezentativ sunt  $\omega = 1,666(1)$  și  $\varepsilon = 1,662(1)$ , iar densitatea măsurată este  $D = 3,020(5) \text{ g/cm}^3$ , în excelent

acord cu valoarea calculată  $D_x = 3,022 \text{ g/cm}^3$ . Gehlenitul din zona de endoskarn extern este asociat în mod caracteristic cu monticellit, hidroxillestadit (Oravița fiind a doua ocurență documentată a acestor minerale pe teritoriul României), wollastonit, rar diopsid și un granat calcic de compoziție intermediară (Adr 29,88 - 64,86 Grs 34,22 - 69,67 Psp 0,45 - 1,69), sărac în Ti ( $\text{TiO}_2 < 0,98 \%$ ).

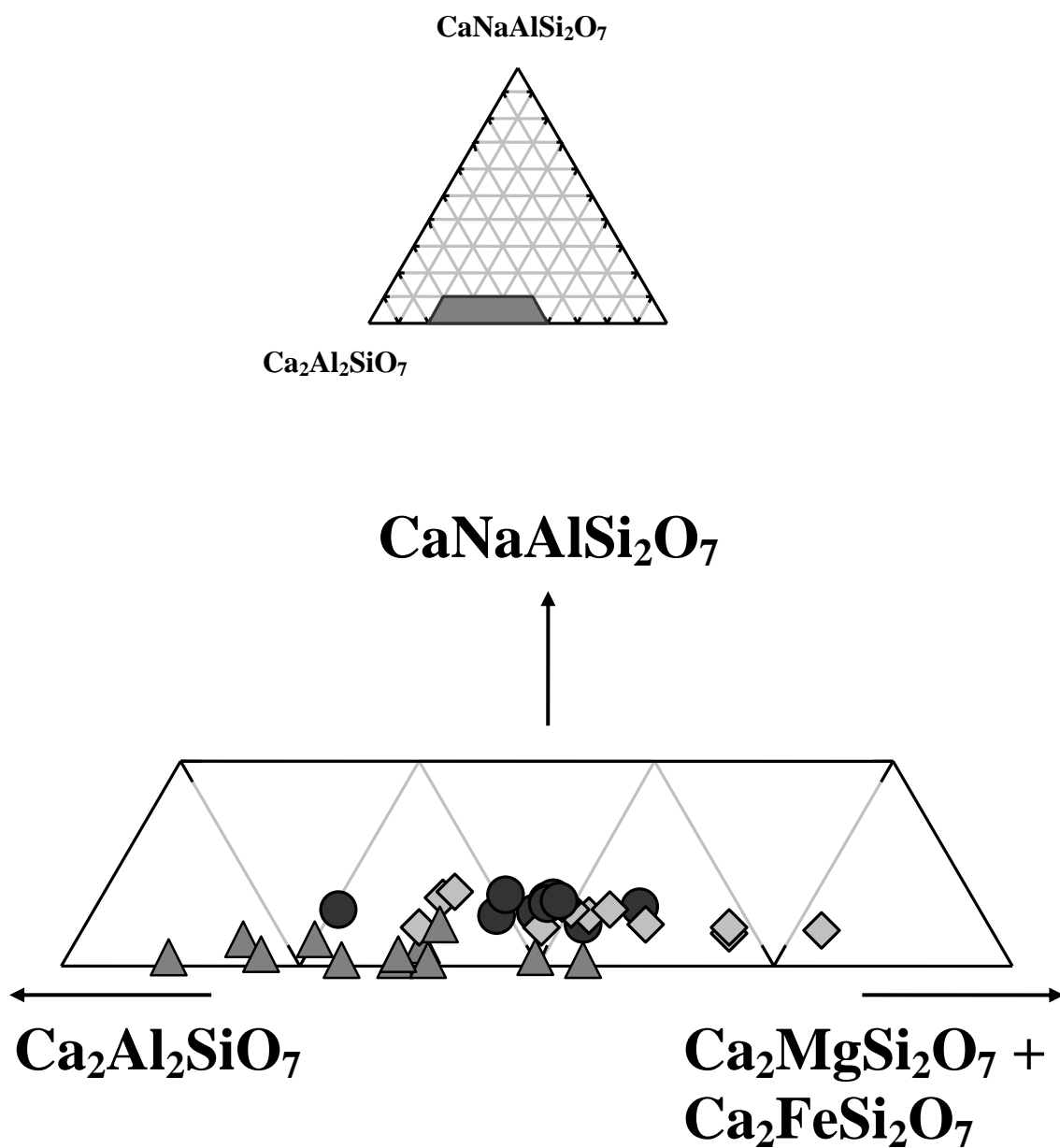


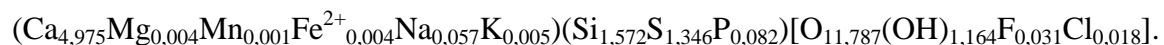
Figura 1 Variația compozițională a mineralului în sistemul  $\text{CaNaAlSi}_2\text{O}_7$  (Na-melilit) –  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  (gehlenit) –  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 + \text{Ca}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$  (åkermanit + Fe-åkermanit);  
 Legendă: Oravița - ◇, Măgureaua Vaței - ●, Dealul Cornet ▲



**Wollastonitul** apare în agregate cu aspect relict incluse în masa gehlenitică din zona de endoskarn extern de la Oravița, unde este prezent sub forma unor agregate de cristale aciculare grupate în fascicule sau rozete. Mineralul este mai abundent în zona de exoskarn de la Ciclova, mai ales în vezuvianititele de pe Ogașul Țiganilor, din care se pare că provine "pseudowollastonitul-tip" a cărei difractogramă a fost dată de PDF 10-489. În această ocurență mineralul apare sub forma unor cristale cu habitus prismatic, de până la 10 cm lungime și 1 cm grosime, dezvoltate în cadrul unor lentile cu aspect relict din masa de vezuvian. Difractogramele în pulberi obținute pentru eșantioane reprezentative relevă întotdeauna prezența politipului  $2M$  al mineralului, confirmând identitatea "pseudowollastonit" = wollastonit  $2M$  acceptată de literatura modernă (ex. Fleischer și Mandarino, 1995). Analizele chimice ale unor eșantioane reprezentative de wollastonit de pe Ogașul Crișenilor relevă variații compoziționale minore, toate eșantioanele analizate având compoziții apropiate de compoziția stoechiometrică. Indiferent de locul de prelevare (respectiv de poziția față de contact) chimismul este relativ uniform, cu  $Mn$  și  $Mg < 0,012 \text{ apfu}$  și  $Fe^{2+} < 0,017 \text{ apfu}$ .

Faze metasomatice tardive au condus la înlocuiri parțiale ale gehlenitului de către hidrogranat (de compoziție hibschitică), în timp ce faze hidrotermale au dus la depuneri de zeoliți (thomsonit), calcit secundar, aragonit, tobermorit și allofan pe sisteme de fisuri.

**Hidroxillestaditul** apare sub formă de cristale euhedrale, rar subhedrale, izolate în masa de gehlenit. Talia acestor cristale variază între 0,02 și 0,2 mm. Formula cristalochimică a hidroxillestaditului de la Oravița - Ogașul Crișenilor, determinată pe baza compoziției obținută ca medie a 6 puncte de analiză, este:

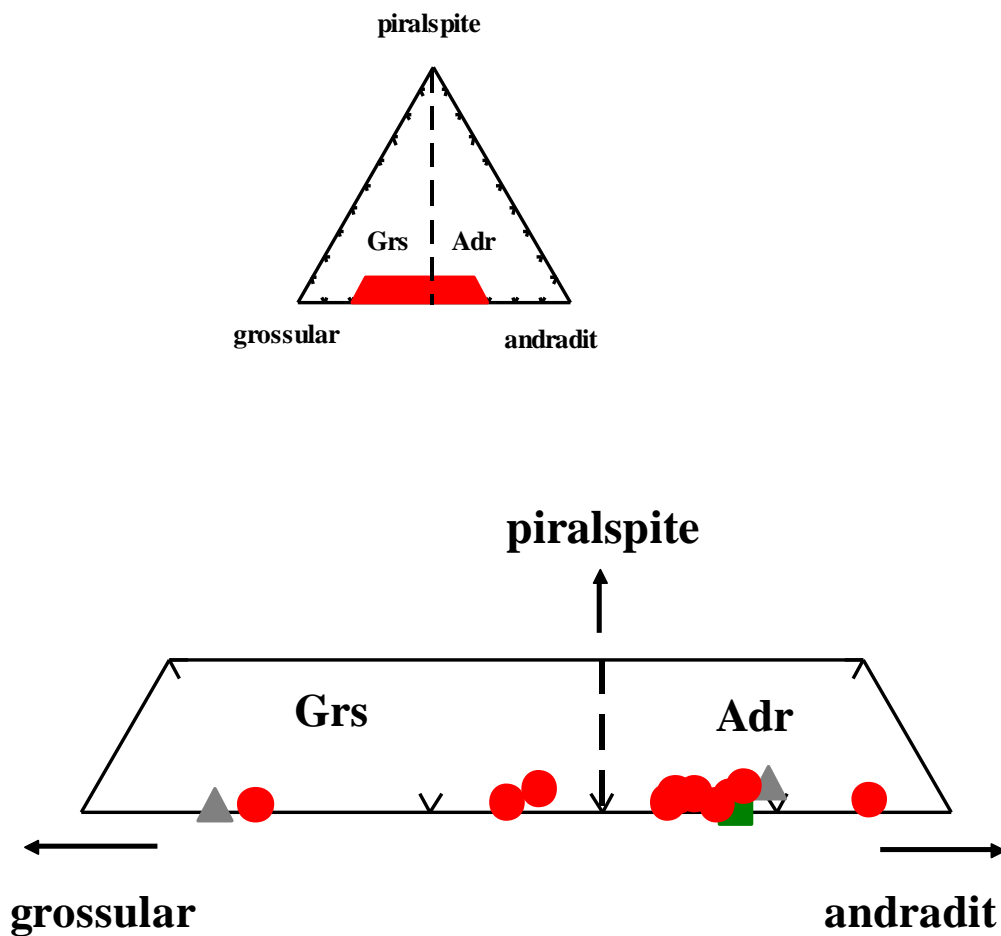


**Diopsidul** a fost întâlnit în zona de skarn calcic de pe Ogașul Crișenilor atât ca principal mineral asociat gehlenitului, după cum era de așteptat dacă ne raportăm la descrierea lui Constantinescu *et al.* (1988b), cât și în zona de endoskarn intern, după cum observa (Marincea și Dumitraș, 2001). O analiză chimică a unui eșantion reprezentativ relevă o compoziție corespunzând unui diopsid cu doar 14,20 moli % hedenbergit și 1,12 moli % johansennit în soluția solidă, care este în acord perfect cu determinările indirecte de chimism raportate de Constantinescu *et al.* (1988), bazate pe măsurători de constante optice.

**Monticellitul** este relativ abundent atât în cadrul ariei de endoskarn de la Oravița (Ogașul Crișenilor). El apare ca granule subidiomorfe și agregate granulare izolate în masa de gehlenit. Indicii de refracție mășurați în imersie pentru un eșantion reprezentativ sunt  $\alpha = 1,645(2)$ ,  $\beta(\text{calc.}) = 1,653(2)$ ,  $\gamma = 1,659(2)$  și  $2V_{\alpha} = 80^{\circ}$ .

Eșantioanele analizate corespund unor termeni monticellitici cu 8,53 - 11,66 moli % kirschsteinit și 0,91 - 2,52 moli % glaucocroit în soluția solidă la Oravița și cu 4,55 - 10,86 moli % kirschsteinit. Este de remarcat faptul că unul dintre eșantioanele de monticellit de la Oravița are conținuturi de Al apropiate de maximul raportat de Deer *et al.* (1982) pentru monticellite din arii de skarn ( $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,18\%$  pentru un monticellit de la Kuznetsk Altai, Rusia).

Zona de exoskarn este dominată de prezența vezuvianului, care are o pondere importantă în constituția rocii (peste 90 %) și include frecvent lamele de clintonit parțial cloritizat (produsul de alterare fiind un clinoclor  $2M_1$ ). Subordonat, celor două minerale li se asociază wollastonit și granat calcic de compoziție andraditică (Adr 57,07 Grs 41,87 Psp 0,26), foarte sărac în Ti ( $\text{TiO}_2 < 0,21\%$ ). Variațiile de chimism ale termenilor granditici prezenți în cadrul ariei de skarn calcic de foarte înaltă temperatură de la Oravița (Ogașul Crișenilor) pot fi urmărite cu ușurință în cadrul figurii 2.



**Figura 2. Proiecția în diagrama grossular - andradit - piralspite a granaților calciți din skarnele de foarte înaltă temperatură de pe Ogașul Crișenilor (Oravița). Eșantioane din zona de endoskarn intern (triunghiuri), din zona de endoskarn extern (cercuri) și din zona de exoskarn (pătrate).**

**Vezuvianul** este deosebit de abundent în zona de exoskarn intern (OC 3), unde constituie peste 90 % din volumul rocii, în timp ce la Ciclova (Ogașul Țiganilor) formează cea mai spectaculoasă ocurență din țară. Caracterile macroscopice, optice și chimice ale mineralului din cele două ocurențe sunt similare. Din punct de vedere chimic majoritatea eșantioanelor analizate se încadrează în tipul 2 (vezuviane din arii de skarn) separat ca atare

de Fitzgerald *et al.* (1992), având drept principale repere conținuturi de Mg cuprinse între 2,29 și 3,79 *apfu*, conținuturi de Fe cuprinse între 0,86 și 2,00 *apfu* și conținuturi minore de Ti (sub 0,5 *apfu*).

O mențiune aparte o merită **clintonitul**, semnalat pentru prima dată pe teritoriul României în skarnele de pe Ogașul Crișenilor (Constantinescu și Popescu, 1999). În cursul lucrărilor ocazionate de studiul de față mineralul a fost identificat și în vezuvianitite de pe Ogașul Țiganilor (Ciclova), ceea ce ridică la două numărul ocurențelor acestui mineral în România. Pe baza analizelor chimice ale mai multor eșantioane reprezentative de clintonit de la Oravița și Ciclova s-a putut stabili că rațiile Si/Al variază între 0,30 și 0,37, fiind în majoritate coincidente sau apropiindu-se mult de raportul ideal 0,33 dat de modulul  $\text{SiAl}_3$  cerut de structura ideală. În clintonitele de la Oravița, sumele cationilor din pozițiile de interstratificare (Ca, Na, K) variază între 2,001 și 2,093 *apfu*, depășind ușor totalul stoichiometric de 2 *apfu*. La Ciclova, fenomenul de supracompensare a pozițiilor de interstratificare nu este la fel de evident, sumele cationilor din pozițiile în cauză oscilând între 1,983 și 2,005 *apfu*. Dacă admitem divalența integrală a fierului și ocuparea de către Al a restului pozițiilor tetraedrice, sumele cationilor octaedrici variază între 5,907 și 5,999 *apfu* la Oravița și între 5,995 și 6,017 *apfu* la Ciclova, pentru conținuturi în  $^{\text{VI}}\text{Al}$  între 1,536 și 1,780 *apfu* (Oravița) și respectiv 1,590 și 1,600 *apfu* (Ciclova).

Datele de difracție de raze X în pulberi obținute pentru mai multe eșantioane de clintonit au permis calculul, pentru prima dată, al parametrilor cristalografici ai mineralului prin rafinament prin metoda celor mai mici pătrate. Aceștia sunt dați în tabelul 1, alături de seturi de parametri ai celulei elementare obținute pentru o serie de eșantioane monominerale reprezentative prelevate din aria de skarn. Evaluările bazate pe metoda *fittingului*, care pornește de la calculul diferențelor între distanțele interreticulare măsurate și cele calculate, după indexarea difractogramelor în ipoteze de simetrie diferită (ca aparținând grupului spațial  $C2/m$  și respectiv  $C2/c$ ), sugerează prezența, în cvasitotalitatea situațiilor, a politipului  $1M$  al mineralului, întâlnit relativ frecvent în ariile de skarn (Alietti *et al.*, 1997).

**Tabelul 1. Parametri cristalini ai diferitelor minerale identificate în skarnele de foarte înaltă temperatură de la Oravița - Ciclova**

Specie minerală	SC <sup>(1)</sup>	Grup spațial	Proba	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ <sup>(o)</sup>	V (Å <sup>3</sup> )	n <sup>(2)</sup>	N <sup>(3)</sup>	2 $\theta$ <sup>(4)</sup>
gehlenit	Q	P $\bar{4}$ 2 <sub>1</sub> m	OC26	7,689(3)	-	5,055(3)	-	298,9(2)	10	48	10 - 80
gehlenit	Q	P $\bar{4}$ 2 <sub>1</sub> m	OC15	7,749(3)	-	5,030(2)	-	302,03(2)	10	48	10 - 80
gehlenit	Q	P $\bar{4}$ 2 <sub>1</sub> m	OC27	7,732(3)	-	5,044(3)	-	301,6(3)	4	42	10 - 80
gehlenit	Q	P $\bar{4}$ 2 <sub>1</sub> m	OC28	7,712(2)	-	5,033(2)	-	299,3(2)	4	31	10 - 80
gehlenit	Q	P $\bar{4}$ 2 <sub>1</sub> m	OC23	7,735(3)	-	5,039(3)	-	301,4(2)	8	48	10 - 80
grossular*	C	Ia3d	OV13	11,953(5)	-	-	-	1707,8(2)	4	32	20 - 90
grossular*	C	Ia3d	OV15	11,889(2)	-	-	-	1680,5(9)	7	22	20 - 90
grossular*	C	Ia3d	OV17	11,885(3)	-	-	-	1678,8(1)	4	20	20 - 90
grossular*	C	Ia3d	OV14	11,897(4)	-	-	-	1683,9(2)	3	24	20 - 90
grossular	C	Ia3d	OC23	11,894(3)	-	-	-	1682,6(1)	8	23	20 - 90
grossular	C	Ia3d	OC27	11,859(2)	-	-	-	1667,8(7)	4	26	20 - 90
grossular	C	Ia3d	OC24	11,853(5)	-	-	-	1665,3(2)	3	20	20 - 90
grossular	C	Ia3d	OC28	11,856(4)	-	-	-	1666,5(1)	3	29	20 - 90
monticellit	O	Pbnm	OC23	4,833(2)	11,134(5)	6,399(4)	-	344,3(2)	9	43	15 - 90
monticellit	O	Pbnm	OC28	4,818(2)	10,947(5)	6,313(3)	-	333,0(2)	10	51	15 - 90
monticellit	O	Pbnm	OC26	4,824(2)	11,079(5)	6,369(3)	-	340,4(2)	4	55	15 - 90
monticellit	O	Pbnm	OC20	4,814(2)	11,057(5)	6,347(3)	-	337,8(2)	10	54	15 - 90
wollastonit*	M	P2 <sub>1</sub> /a	OV12	15,434(3)	7,328(2)	7,072(1)	95,38(1)	796,3(1)	7	51	10 - 80
wollastonit*	M	P2 <sub>1</sub> /a	OV13	15,442(7)	7,328(3)	7,069(2)	95,29(2)	795,5(4)	6	51	10 - 80
wollastonit*	M	P2 <sub>1</sub> /a	OV15	15,407(5)	7,315(3)	7,068(3)	95,42(2)	793,0(3)	6	51	10 - 80
vezuvian*	Q	P4/nnc	OV11	15,587(3)	-	11,830(4)	-	2874,2(4)	8	79	5 - 65
vezuvian	Q	P4/nnc	OG5	15,598(2)	-	11,836(3)	-	2879,7(9)	10	74	5 - 65
vezuvian*	Q	P4/nnc	OV14	15,604(3)	-	11,789(4)	-	2870,4(1)	6	82	5 - 65
vezuvian	Q	P4/nnc	OG2	15,566(2)	-	11,835(3)	-	2867,6(8)	10	94	5 - 65
vezuvian	Q	P4/nnc	OV17	15,582(5)	-	11,806(6)	-	2866,5(2)	3	89	5 - 65
vezuvian	Q	P4/nnc	OC21	15,569(4)	-	11,796(5)	-	2859,3(2)	4	100	5 - 65
vezuvian	Q	P4/nnc	OC27	15,579(5)	-	11,780(5)	-	2859,1(2)	5	82	5 - 65
vezuvian	Q	P4/nnc	OC28	15,593(2)	-	11,838(2)	-	2878,3(5)	10	69	5 - 65
vezuvian	Q	P4/nnc	OC22	15,590(4)	-	11,794(5)	-	2866,5(2)	4	98	5 - 65
clintonit	M	C2/m	OG4	5,220(2)	8,983(3)	9,785(3)	100,15(2)	451,7(2)	8	63	5 - 90
clintonit*	M	C2/m	OV18	5,219(3)	8,990(4)	9,809(5)	100,08(3)	453,1(3)	6	49	5 - 90
clintonit*	M	C2/m	OV16	5,212(2)	8,995(3)	9,796(3)	100,16(2)	452,1(2)	5	74	5 - 90
clintonit	M	C2/m	OG5	5,217(2)	9,007(5)	9,791(5)	100,14(3)	452,8(3)	6	60	5 - 90
clinoclor*	M	C2/m	OV11	5,322(2)	9,211(5)	14,309(6)	96,98(2)	696,2(4)	9	72	5 - 70
clinoclor	M	C2/m	OG5	5,361(7)	9,241(8)	14,234(9)	96,89(5)	700,1(9)	3	47	10 - 85
clinoclor	M	C2/m	OG3	5,339(2)	9,219(3)	14,350(6)	96,44(2)	701,9(3)	9	87	10 - 85
tobermorit	O	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	OG2	11,289(8)	7,345(8)	22,678(20)	-	1880,4(2)	3	27	5 - 90
tobermorit	O	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	OG4	11,254(2)	7,364(8)	22,715(26)	-	1882,5(3)	6	35	5 - 90
tobermorit	O	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	OG5	11,195(3)	7,385(2)	22,777(8)	-	1883,1(3)	5	63	5 - 90
calcit*	R	R $\bar{3}$ c	OV13	4,991(1)	-	17,066(5)	-	368,1(1)	4	25	
calcit*	R	R $\bar{3}$ c	OV15	4,988(1)	-	17,057(5)	-	367,5(1)	3	29	20 - 110
calcit	R	R $\bar{3}$ c	OC24	4,986(1)	-	17,049(6)	-	367,1(6)	7	21	20 - 110
calcit*	R	R $\bar{3}$ c	OV18	4,989(1)	-	17,052(3)	-	367,6(3)	4	36	20 - 110
aragonit*	O	Pmcn	OV13	4,953(1)	7,955(1)	5,740(1)	-	226,2(5)	8	28	20 - 90
aragonit*	O	Pmcn	OV14	4,962(2)	7,975(3)	5,736(2)	-	227,0(1)	6	58	

\* Eșantioanele fără asterisc provin de la Oravița (Ogașul Crișenilor); cele cu asterisc provin de la Ciclova (Ogașul Țiganilor). (1) sistem de cristalizare; (2) număr de cicluri de rafinament; (3) număr de reflexe difractometrice utilizate în calcul; (4) interval 2 $\theta$  de selectare a reflexelor.

Studiul microscopic, dublat de analize la microsonda electronică în sistem dispersiv de energie, a evidențiat faptul că transformarea clintonitului în **clinoclor**, într-o secvență identică cu cea semnalată de Dubru (1986) în skarnele de la Pic de Costabonne (Franța), este practic completă în zonele fisurale și în cazul cristalelor de talie mare.

**Tobermoritul** a fost identificat sporadic în cadrul paragenezei de alterare a skarnelor de foarte înaltă temperatură de pe Ogașul Crișenilor. Mineralul apare ca umplutură a unor fisuri care afectează masa de skarn cu gehlenit din zona OC 2. Calculul, pe baza difractogramei obținute, a parametrilor celulei elementare ai eșantionului în cauză a dus la obținerea valorilor prezentate în cadrul tabelului 1. Aceștia sunt net diferiți de cei dați pentru politipul orthorombic 11 Å al tobermoritului de la Fuka de Henmi și Kusachi (1989) [ $a = 11,233(3)$  Å,  $b = 7,372(3)$  Å și  $c = 22,56(1)$  Å], cu  $a$  și  $c$  mai mari și  $b$  inferior.

**Calcitul** este, în mod firesc produsul cel mai răspândit în cadrul paragenezelor de alterare de la Ciclova și Oravița. Mineralul apare în mod frecvent pe fisurile care afectează masa de skarn de la Oravița și este interstițial cristalelor de wollastonit sau constituie umplutura fracturilor microscopice care le afectează la Ciclova. Calcit secundar a putut fi întâlnit singur sau în pseudomorfoză după aragonit pe fisurile care afectează masa de wollastonit 2M de la Ciclova (Ogașul Țiganilor).

**Aragonitul** a fost identificat pe fisuri care străbat masa de wollastonit 2M de la Ciclova. Prezența sa la Oravița, deși prezumabilă, trebuie să fie subordonată, proporțional cu frecvența redusă a wollastonitului în cadrul acestei ocurențe. La Ciclova, pe Ogașul Țiganilor, mineralul apare sub forma unor agregate radiare de cristale prismatic-aciculare, ale căror lungimi pot să atingă 0,2 mm. El este intim asociat cu calcit și reprezintă în mod cert un produs tardiv, din moment ce relațiile texturale reciproce indică în mod clar că este posterior wollastonitului. După cum s-a putut observa în urma studiului difractometric corelat cu cel microscopic, fisurile cantonând aragonit găzduiesc două generații de carbonați: un aragonit "timpuriu" este înlocuit progresiv de calcit secundar de ultimă generație.

Valorile obținute diferă de valorile parametrilor elementari raportate pentru aragonitul stoichiometric de sinteză de către Dickens și Bowen (1971) [ $a = 4,9598(5)$  Å,  $b = 7,9641(9)$  Å și  $c = 5,7379(6)$  Å], ceea ce sugerează abateri de la stoichiometrie ale materialului analizat.

Plecând de la asociațiile de minerale identificate în skarnele de la Ciclova – Oravița putem considera componenții chimici ca făcând parte din sistemul  $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .

Probele considerate (40 probe globale) au fost analizate prin spectrometrie de fluorescență de raze X. Determinarea elementelor majore din fiecare eșantion studiat au permis evidențierea unor caracteristici: (1) pentru zona de endocontact intern, valorile  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și  $\text{TiO}_2$  sunt comparabile cu cele existente pentru granitoidele banatitice, înscriindu-se în sistemul cuarț – plagioclaz – clinopiroxen, în timp ce sistemul descris de clinopiroxen – calcit – granat caracterizează zona de exoskarn; (2) zona de endocontact extern poate fi circumscrisă unui sistem bogat în Si și Mg și sărac în Al, caracterizată în primul rând de prezența gehlenitului și a vezuvianului, ca minerale principale ± wollastonit și granat; (3) valorile raportul Ca – Si sunt apropiate de valorile raportului Mg – Si, ceea ce poate sugera o slabă circulație a fluidului și un sistem aproape închis; (4) formarea clintonitului în urma unui proces de alterare tardivă, ceea ce presupune un conținut ridicat în Al, și implicit o mobilitate ridicată a acestui element în cadrul unui sistem deschis, din punct de vedere termodinamic.

Prin urmare, prezența gehlenitului în zona de endocontact, ca principal mineral în cadrul ocurenței de pe Ogașul Crișenilor (Oravița) asociat în mod caracteristic cu monticellit, hidroxillestadit, wollastonit 2M, diopsid și granat calcic indică existența unui stadiu prograd, caracterizat de temperaturi înalte și presiuni joase, în intervalul celor citate de Pascal *et al.* (2001) pentru Măgureaua Vaței și Dealul Cornet (~ 750°C) și presiuni scăzute, de până la 1kbar, pentru  $0,1 < X_{\text{CO}_2} < 1$ .

Zonarea granaților, caracterizată printr-o îmbogățire periferică în Al, în timp ce centrele cristalelor se remarcă printr-un conținut ridicat de Fe, Ti, poate fi explicată prin activitatea chimică a Fe în fluid legată de scăderea temperaturii (până la 600°C minim).

În zona de exoskarn, prezența dominantă a vezuvianului care include frecvent lamele de clintonit parțial cloritizat și are ca principale minerale asociate wollastonit și granat calcic de compoziție andraditică, punctează existența unui stadiu retrograd, cu temperaturi probabil nu mai mari de 600°C.

Având în vedere considerentele de mai sus, putem afirma faptul că skarnele de la Ciclova - Oravița s-au dezvoltat în aureola de contact a unei intruziuni bazice cu o secvență calcaroasă, ceea ce presupune existența unei magme cu o temperatură de cristalizare în jur de 900°C. Existența protolitului de natură calcaroasă a favorizat formarea fazelor silicatică calcice de temperatură înaltă precum gehlenit, a cărui prezență a fost semnalată în toate cele trei ocurențe, spurrit și tilleyit semnalate doar la Dealul Cornet, fapt ce plasează ocurența skarnelor de la Ciclova – Oravița în cadrul ocurențelor de skarne calcice de foarte înaltă temperatură de pe teritoriul României.



## BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- ALIETTI, E., BRIGATTI, M.F. ȘI POPPI, L. (1997): Clintonite-1M: Crystal chemistry and its relationships to closely associated Al-rich phlogopite. *Am. Mineral.*, **82**, 936-945.
- BACK, M.E., MANDARINO, J.A. (2008): Fleischeir's Glossary of Mineral Species. The Mineralogical Record, Tucson, Az, 344 p.
- BARNICK, M. (1935): Strukturuntersuchung des natürlichen Wollastonits. *Naturwissenschaft*, **23**, 770 – 771.
- BEUDANT, F. (1829): Analyse de la wollastonite de Csiklova dans le Banat. *Annales des Mines*, Paris, **2/5**, 305-306.
- CONSTANTINESCU, E., ILINCA, G., ILINCA, A. (1988a): Laramian hydrothermal alteration and ore deposition in the Oravița-Ciclova area, South-western Banat. *D.S. Inst. Geol. Geofiz.*, **72-73**, 13-26.
- CONSTANTINESCU, E., ILINCA, G., ILINCA, A. (1988b): Contributions to the study of the Oravita - Ciclova skarn occurrence, southwestern Banat. *D.S. Inst. Geol. Geofiz.*, **72-73/2**, 27-45.
- CONSTANTINESCU, E., POPESCU, G. (1999): Clintonite in the skarn occurrence of Oravița (Romania). Particularities of the chemical composition and of the crystal structure. In: *Scientific works by Emil Constantinescu, vol. Mineralogy in the System of Earth Sciences*, Imperial College Press, London, 41-45.
- DEER, W.A., HOWIE, R.A. ȘI ZUSSMAN, J. (1982): *Rock-forming minerals. 1A. Orthosilicates. Second Edition*, Longman Ed., London - New York, 919 p.
- DÖLL, E. (1874): Einige neuen Pseudomorphosen aus Oesterreich-Ungarn. *Verhandlungen der k.k. geologischen Reichsanstalt*, Viena.
- DUBRU, M. (1986): *Pétrologie et géochimie du marbre à brucite et des borates associés au gisement de tungstène de Costabonne (Pyrenées Orientales, France)*. Thèse, Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, 437 p.
- DUPONT, A. (1999): *Etude pétrologique et géochimique des intrusions de la partie ouest des Carpathes Méridionales (province du Banat, Roumanie)*. Mémoire, Université de Liège, 56 p.

- FITZGERALD, S., LEAVENS, P.B., NELEN, J.A. (1992): Chemical variation in vezuvianite. *Mineral and Petrol.*, **46**, 163-168.
- FLEISCHER, M. ȘI MANDARINO, J.A. (1995): *Glossary of mineral species*. Seventh edition. The Mineralogical Record Inc., Tucson.
- GHEORGHITĂȘCU, D. (1975a): Studiul mineralogic și geochimic al formațiunilor de contact termic și metasomatic de la Oravița (Coșovița). *D.S. Inst. Geol. Geofiz.*, **61**, 59-103.
- ILINCA, G., MARINCEA, S., RUSSO-SĂNDULESCU, D., IANCU, V. ȘI SEGHEDI, I. (1993): Mineral occurrences in Southwestern Banat, Romania. *Rom. J. Mineral.*, **76**, Suppl. 2, 40 p.
- KATONA, I., PASCAL, M.-L., FONTEILLES, M. ȘI VERKAEREN, J. (2003): The melilite (Gh<sub>50</sub>) skarns at Oravița, Banat, Romania: transition to gehlenite (Gh<sub>85</sub>) and to vezuvianite. *Can. Mineral.* **41**, 1255 - 1270.
- KOCH, S. (1924): Whewellitkristály Kapnikbányáról. *Math. termtud. Értes.*, **42**, 151 – 156.
- KORZHINSKII, D.S. (1953): An outline of metasomatic processes. In: Main Problems in the Science of Magmatogenous ore deposits, AN SSSR, Moscow, 332-452.
- MARINCEA, S. ȘI DUMITRAS, D. (2001): Mineralogical data on three endoskarn zones of the high-temperature banatitic skarns from Romania. *Rom. J. Mineral Deposits*, **79**, Suppl. 2, 66 - 67.
- PASCAL, M.L., KATONA, I., FONTEILLES, M., VERKAEREN J. (2005): Relics of high-temperature clinopyroxene on the join Di–CaTs with up to 72 mol. % Ca(Al,Fe<sup>3+</sup>)AlSiO<sub>6</sub> in the skarns of Ciclova and Măgureaua Vaței, Carpathians, Romania. *The Canadian Mineralogist*, **43**, 857-881.
- POPESCU, G., CONSTANTINESCU, E. (1977): Observații mineralogice asupra skarnelor și mineralizațiilor din regiunea Oravița. *An. Univ. București*, **26**, 45-58.
- RĂDULESCU, D., DIMITRESCU, I. (1966): *Mineralogia topografică a României*. București: Edit. Acad. R.S.R., 376 p.
- RĂILEANU, G., NĂSTASEANU, S., MUTIAC, V. (1957): Cercetări geologice în regiunea dintre Anina și Doman (zona Reșița - Moldova Nouă). *Bul. Acad. R.P.R., Geol.-Geogr.*, București, **2/2**, 289-310.

SUPERCEANU, C. (1958): Skarne vezuvianice și granatice cu conținut în beriliu și bor în zăcământul de contact de la Cicloba-Banatul de SV. *Rev. minelor*, **9/12**, 552-562.

ZHARIKOV, V.A. (1991): Types of skarns, formation and ore mineralization. In: Skarns – their genesis and metallogeny. Theophrastus Publ. SA, Athens, Greece, 455 – 466.