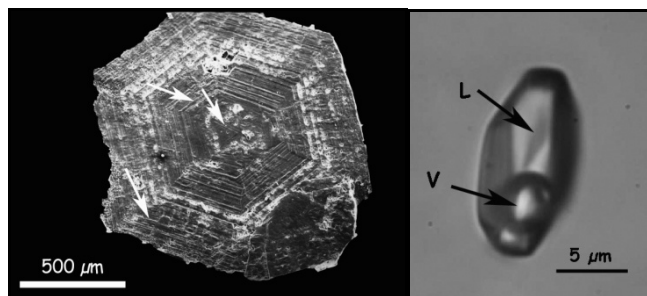


Universitatea “Babeş-Bolyai” Cluj-Napoca
Facultatea de Biologie și Geologie
Departmentul de Geologie

**Procese epitermale legate de intruziunile
andezitice neogene din zona Certej
(Munții Apuseni, România)**

Rezumatul tezei de doctorat



Conducătorul tezei de doctorat,
Prof. Univ. Dr. Corina Ionescu

Doctorand,
Ágnes Gál

Cluj-Napoca
2014

Cuprins

Capitolul 1. Introducere.....	3
Capitolul 2. Istoricul cercetărilor	3
Capitolul 3. Cadrul geologic	3
Capitolul 4. Geologia zonei Certej.....	5
Capitolul 5. Date generale despre cuarț.....	6
Capitolul 6. Probare și metode analitice.....	7
Capitolul 7. Observații de teren.....	8
Capitolul 8. Analiza structurală.....	9
Capitolul 9. Microscopie optică	9
Capitolul 10. Analize de difracție de raze X	11
Capitolul 11. Studiul morfologic și cristalografic al cuarțului hidrotermal.....	11
Capitolul 12. Spectroscopie de emisie optică (OES).....	13
Capitolul 13. Analize cu activare cu neutroni (NAA).....	13
Capitolul 14. Studiul incluziunilor fluide.....	14
Capitolul 15. Spectroscopie Raman	17
Capitolul 16. Analize cu microsonda electronică.....	18
Capitolul 17. Datare radiometrică K-Ar	20
Capitolul 18. Discuții.....	20
Capitolul 19. Concluzii.....	29
Mulțumiri.....	31
Bibliografie.....	32

Capitolul 1. Introducere

Munții Apuseni, în care mineritul este documentat în trecut pentru milenii, găzduiesc dintre cateva din zăcămintele clasice de minereuri, de clasă mondială, ale Europei. Zăcămintele principale de Au-Ag și cele minore de Pb-Zn de tip filonian și porphyry asociate genetic de vulcanismul neogen sunt localizate, în majoritatea lor, în așa numitul “Patrolater aurifer”. În pofida cercetării geologice și exploatării lor în decurs de mai multe secole, geneza acestor zăcămintele nu este încă pe deplin înțeleasă. Metodele moderne de investigare, inclusiv cele analitice, au fost aplicate doar în câteva cazuri. Zăcămintul de aur de la Certej reprezintă un astfel de caz. Scopul prezentului studiu îl reprezintă elucidarea principalelor procese genetice care au dus la formarea mineralizației aurifere epitermale de tip “intermediate sulphidation” de la Certej asociata andezitului de tip ‘Băiaga’. O atenție specială este acordată investigației cristalelor de cuarț hidrotermal și a produselor de alterare hidrotermală asociate cu procesele de mineralizare.

Capitolul 2. Istoricul cercetărilor

Unele dintre binecunoscutele și foarte bogatele mineralizații din Munții Apuseni de Sud, cum sunt Roșia Montană, Abrud și Ruda-Barza, au fost exploatare deja de către Romani. Depozitele minerale de la Săcărâmb, Zlatna, Abrud, Brad și Hondol au constituit obiectul activităților miniere în decursul secolelor XVIII și XIX. În această perioadă Fichtel (1780), Herbich (1873), Ackner (1855), von Hingenau (1857), Inkey (1885), Koch (1885) și Primics (1888) efectuează cercetări geologice, mineralogice și miniere detaliate.

Ghițulescu și Socolescu (1941) au fost pionieri ai investigației complexe, stratigrafice, tectonice, magmatice și metalogenetice a Munților Apuseni de Sud pe baza unei metodologii combinate, geologice și geofizice. Cercetările interpretate de Udubașa et al. (1979) în partea sudică a zonei Brad-Săcărâmb au relevat diversitatea morfologică și paragenetică-geochimică a mineralizațiilor. Mineralele de telur din zona Certej au fost supuse unor investigații analitice speciale, iar rezultatele au fost publicate de către Ioan et al. (1993), Șimon et al. (1994, 1995), Cioflică et al. (1992, 1996), Udubașa et al. (1993), Cook și Ciobanu (2004). Alderton și Fallick (2000) au descris natura și geneza mineralizațiilor de Au-Ag-Te de la Săcărâmb, Măgura, Băiaga-Hondol și Bocșa. Date geologice noi însoțite de un model genetic nou au fost publicate recent de Pricopie et al. (2004). Recent, Apopei et al. (2012) au menționat ferricopiapitul, coquimbitul și epsomitul, iar Apopei et al. (2014) hessitul, petzitul și stützitul în zăcămintul de la Certej.

Datele de explorare geologică obținute de către compania DevaGold au condus la relevarea unei reînnoite perspective economice pentru depozitul aurifer de la Certej.

Capitolul 3. Cadrul geologic

Munții Apuseni aparțin Regiunii Carpato-Pannonice (RCP), împreună cu Bazinul Pannonic și Depresiunea Transilvaniei.

Pe baza datelor geochemice și de vârstă radiometrică, Pécskay et al. (1995, 2006), Seghedi et al. (2004) și Harangi și Lenkey (2007) au prezentat o sistematizare larg acceptată a rocilor magmatice neogene din RCP. Autorii au făcut distincția între următoarele grupuri:

- Serii calco-alkaline acide, de vârstă miocenă (21–13 Ma);
- Serii calco-alkaline intermediare, de vârstă miocen medie-cuaternară (16,5–2 Ma);
- Serii K-alkaline și ultra-alkaline, de vârstă miocen medie-cuaternară (15–0,02 Ma);
- Serii Na-alkaline, de vârstă miocen târzie-cuaternară (11–0,2 Ma).

Formațiunile magmatice neogene din Munții Apuseni de Sud (MAS) (Fig. 3.1) prezintă caracteristici vulcanice și intruzive diverse: vulcani compuși, conducte vulcanice, curgeri de lavă, corpuri subvulcanice și secvențe vulcanoclastice. Majoritatea acestor roci apar în lungul unui trend structural general orientat NW-SE, care urmează orientarea bazinelor extensionale formate la periferia vestică a Munților Apuseni. Se poate identifica însă și o a doua tendință structurală, orientată NNE-SSE. Roșu et al. (1997; 2004) disting patru arii diferite de ocurență a rocilor magmatice neogene: a) Baia de Arieș–Roșia Montană–Bucium, b) Zărand–Brad–Zlatna, c) Săcărâmb și d) Deva (incluzând și corpul shoshonitic de la Uroi).

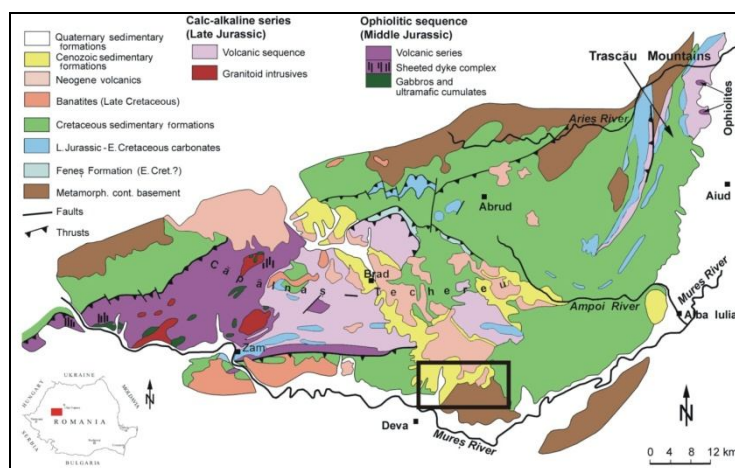


Fig. 3.1. Harta geologică simplificată a Munților Apuseni de Sud (după Ionescu și Hoeck, 2010; redesenată și modificată după Sacconi et al., 2001). Dreptunghiul de pe hartă indică poziția ariei de studiu în cadrul MAS. Insertia din stânga jos arată localizarea ariei de studiu pe teritoriul României.

Conținuturile de elemente urmă și raporturile izotopilor stabili ale magmelor care au erupt în Munții Apuseni sunt asociate proceselor de subducție de tip arc insular. Îmbogățirea elementelor LILE, LREE, Pb și Sr, împreună cu sărăcirea în Nb-Ta și Pb, precum și în izotopii grei ai Sr și Nd, reprezintă caracteristici geochemice care sugerează metasomatismul mantalei litosferice în context subducțional (Harris et al., 2013).

Tectonica extensională legată de rotirea blocurilor litosferice a fost factorul declanșator al generării magmelor în cursul Miocenului (Harris et al., 2013). Imaginile de tomografie seismică ale mantalei sugerează prezența în adâncime a unui corp cu viteză mare de propagare a undelor seismice, pe care Harris

et al. (2013) îl interpretează ca fiind o bucată relictă de crustă oceanică subdusă sub Munții Apuseni. Ciobanu et al. (2004) disting trei tipuri majore de mineralizații în MAS:

- Sisteme de filoane epitermale, care străbat fundamentul prevulcanic, lavelle și corpurile subvulcanice neogene precum și rocile sedimentare cretacice și neogene. Exemple de mineralizație de acest tip sunt Ruda-Barza, Brădișor și Musariu (Milu et al., 2003; Cook et al., 2005);
- Mineralizații de Cu-Au de tip porphyry, generate în Miocenul târziu, reprezentate de diseminații de minerale metalice în roci intrusiv subvulcanice și care prezintă structuri de tip stockwork (Berbeleac et al., 1995). Mineralizațiile de la Deva, Roșia Poieni, Valea Morii și Rovina aparțin acestui tip;
- Mineralizații de Au legate de corpuri de breccii, cum sunt cele de la Roșia Montană (Leary et al., 2004), Bucium, Rodu-Frasin și Baia de Arieș.

Capitolul 4. Geologia zonei Certej

În vecinătatea imediată a zăcămintului de la Certej aflureaza roci sedimentare și magmatice de vârstă cretacică și neogenă (Fig. 4.1). Rocile sedimentare cretacice sunt roci casante și sunt reprezentate de gresii cuarțitice, argile, marne, microconglomerate și șisturi argiloase. Conglomeratele, gresiile și argilele calcaroase neogene prezintă un comportament general plastic.

Activitatea magmatică în zona Certej a fost atribuită de Pricopie et al. (2004), la două faze distincte. În timpul primei faze a avut loc intruziunea magmelor care au generat ‘andezitul de Hondol’ și ‘andezitul de Dealul Grozii’. Brecciile legate de aceste intruziuni conțin minerale bogate în Au și Ag într-o asociație de minerale hidrotermale depuse sub controlul unui sistem de fracturi orientate NW-SE și NE-SW. În cea de-a doua fază magmatică s-a pus în loc ‘andezitul de Băiaga’, ceea ce a cauzat deformarea, breccifierea și transformarea termală a rocilor gazdă sedimentare cretacice și neogene. În cursul răcirii, fluidele hidrotermale emanate de către corpul intruziv au transformat hidrotermal și au mineralizat atât roca magmatică cât și a cele sedimentare. Sistemul hidrotermal mineralizator a fost controlat, în principal, de fracturi orientate NW-SE și NE-SW (Pricopie et al., 2004). Sedimentele cretacice și neogene, datorită caracteristicilor lor fizico-chimice, au asigurat un mediu favorabil pentru depunerea mineralizației.

Principalele minerale metalice puse în evidență în cadrul zăcămintului de la Certej sunt: pirita (de care este legată majoritatea conținutului de Au extractabil), marcasita (auriferă), pirotina (auriferă), sfaleritul bogat în Cd, greenockitul, galena bogată în Ag, calcopirita, tetraedrit-tennantitul, arsenopirita (auriferă), bournonitul, boulangeritul, meneghinitul, stibina, mackinawitul, aurul nativ, ‘electrumul’ (varietate de Au nativ bogat în Ag) și telururile (kostovitul) (Udubașa et al., 1979, 1992).

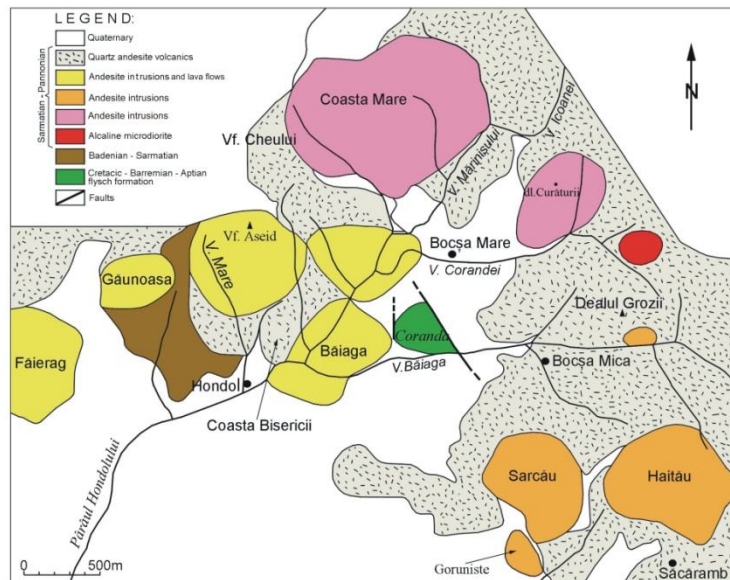


Fig. 4.1. Harta geologică simplificată a zonei Certea (modificată după Udubașa et al., 1979) cu răspândirea rocilor magmatice neogene și a rocilor sedimentare cretacee și neogene în aria Hondol-Bocșa Mică-Săcărămb.

Capitolul 5. Date generale despre cuarț

În domeniul de presiune 0–12 GPa și în domeniul de temperatură 0–280 °C pot fi prezente următoarele faze de SiO₂: α-cuarț^(trigonal) (cuarț de T mică) și β-cuarț^(hexagonal) (cuarț de T ridicată), tridimit^(triclinic), cristobalit^(tetragonal), coesit^(monoclinic), stishovit^(tetragonal) și o fază lichidă (topitură) (Swamy et al., 1994). β-cuarțul, tridimitul, cristobalitul, coesitul și stishovitul sunt metastabile în condițiile de la suprafața Pământului (Deer et al., 2003). Alte faze de SiO₂ metastabile în condiții apropiate celor de suprafață sunt 'amorfe' sau parțial 'amorfe': opal-CT, opal-C și moganite.

Studii experimentale de creștere artificială a cuarțului (Hosaka, 1995) au arătat că habitusul prismatic se dezvoltă mai ales în condiții hidrotermale, în timp ce forma cristalografică caracteristică la temperaturi ridicate este piramida hexagonală. Kawasaki (1995) a găsit că morfologia cuarțului se schimbă semnificativ odată cu creșterea conținutului de Al al soluțiilor. Cuarțul în creștere reține ușor fluidele capturate (ex. H₂O, CO₂, NaCl, CO, H₂O, NaCl, CH₄, NH₄, Cl⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻ și SO₄²⁻), ca și faze minerale solide variate (ex. rutil, turmalină, amfibol și mice). Cuarțul formează macle după axa c. Cele mai frecvente sunt macla Dauphiné și macla braziliană.

Urme de B, Mg, Na, P, Cl, K, Ti, Mn, Fe, Ge, Sn, Al, Li, Ti, Al, Na, Fe, Au, Ag, P au fost identificate în cuarț de origine magmatică, metamorfică și hidrotermală. Al prezintă cele mai mari variații de conținut în cuarț, care se corelează cu conținuturile de Li. Concentrația de elemente minore în cuarț depinde în mod semnificativ de temperaturile de formare (Allan & Yardley, 2007; Gubareva, 1999). Numai câteva dintre elementele urmă menționate pot înlocui atomii de Si, în poziție tetraedrică, în rețeaua cristalină a cuarțului: Al³⁺ (0,51 Å), Ga³⁺ (0,62 Å), Fe³⁺ (0,64 Å), Ge⁴⁺ (0,53 Å), Ti⁴⁺ (0,64 Å) și P⁵⁺ (0,35 Å) (Götze et al., 2001). În cazul unora dintre elementele de substituție (ex. Al³⁺ și Fe³⁺) dezechilibrul de sarcină creat face necesară includerea unor cationi suplimentari, cum sunt H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Cu⁺, Ag⁺, în structura cuarțului,

care se vor plasa în poziții inter-reticulare (Götze et al., 2001). După Götze et al. (2004) cuarțul de diferite origini admite în rețeaua sa cristalină elemente urmă particulare (Al, Ti, Ge, Na, K și Li) și în intervale de concentrație specifice. În unele cuarțuri filoniene legate de mineralizații de Au hidrotermale au fost înregistrate anomalii ale conținuturilor de elemente urmă: Al >50 ppm și Sr >0,6 ppm (Monecke et al., 2002).

Relația dintre conținutul de Al și trăsăturile morfologice ale cuarțului crescut artificial a fost studiată de către Kawasaki (1995, 2003). Acolo unde are loc încorporarea Al, apare o treaptă morfologică în rețeaua cristalină (Kawasaki, 1995, 2003). Al apare în rețeaua cristalină a cuarțului la rate de creștere ridicate (Allan și Yardley, 2007). Allan și Yardley (2007) au demonstrat faptul că cuarțul magmatic și vulcanic crește mai repede decât cuarțul hidrotermal.

Capitolul 6. Probare și metode analitice

Strategia de lucru a presupus o metodologie adecvată scopului studiului și a constat într-o abordare complexă pornind de la observația și probarea pe teren până la investigații de laborator prin utilizarea unor variate tehnici analitice instrumentale. Metodele de investigație întreprinse în cadrul acestui studiu sunt enumerate în Tabelul 6.1.

Tabelul 6.1. Metode de investigație și mijloace de procesare a datelor folosite în studiu.

Metodă de investigație	Cantitatea probelor/analizelor
1. Lucrări de teren	586 de eșantioane/probe, 341 puncte de observație
1a. Măsurători structurale pe teren	124 poziții măsurate ale elementelor structurale
1b. Observații macroscopice	316 eșantioane
2. Microscopie optică (OM) în lumină polarizată (transmisă și reflectată)	167 secțiuni subțiri, 22 secțiuni lustruite
3. Difracție de raze X pe pulberi (XRPD)	50 de probe, 70 de difractograme obținute
4. Goniometrie	210 cristale de cuarț
5. Catodoluminescență (CL)	20 cristale de cuarț
6. Studiul maclelor	47 eșantioane de cristale de cuarț
7. Spectroscopie optică de emisie (OES)	7 eșantioane de cristale de cuarț
8. Analiză cu activare de neutroni (NAA)	7 eșantioane de cristale de cuarț
9. Microtermometrie	18 probe, 489 măsurători
10. Analize de microsonda electronică (EMPA)	24 probe, 164 analize punctuale
11. Spetroscopie Raman	39 probe, 30 incluziuni fluide
12. Datare radiometrică K-Ar	3 probe de separate minerale
13. Procesare de date computerizată	10 programe

Capitolul 7. Observații de teren

Nivelele inferioare și partea vestică a carierei Coranda expun corpul intruziv Băiaga. Rocile sedimentare cretacee (barremian-apțiene) dezvoltate în facies de fliș (șisturi argiloase negre, gresii, conglomerate, breccii) afloră în partea centrală a carierei, în timp ce gresiile și marnele neogene (miocene) apar la nivelele superioare ale părții estice a carierei (Fig. 7.1).



Fig. 7.1. Formațiunile geologice expuse în cariera Coranda: andezitul de Băiaga, sedimente cretacee și neogene.

Capitolul 8. Analiza structurală

Fisuri/fracturi, altele decât fisurile de răcire, sunt prezente atât în rocile intruzive cât și în cele sedimentare gazdă în cariera Coranda. Fisurile obturate, largi de 0,3–2,5 cm, caracterizează mai ales rocile gazdă cretacice. Elementele structurale planare au fost grupate în trei categorii: a) Deformări casante în rocile gazdă, b) Deformări casante în zona de contact a corpului intruziv și c) Sistemul de fisuri al corpului intruziv.

Deformări casante în rocile gazdă. Au fost observate două elemente planare (M1 și M2). Elementul M1 este subvertical și prezintă o direcție dominantă NW-SE. Al doilea element planar (M2) corespunde altei dislocații de forfecare, care formează un unghi diedru de 30° cu M1. Această configurație reflectă o mișcare de decroșare senestră (Fig. 8.1), cu planul de forfecare principal înclinându-se spre NE.

Deformări casante în zona de contact a corpului intruziv. Planul de forfecare principal subvertical este orientat NW-SE și înclină ușor spre NE, asemănător celui pus în evidență în rocile gazdă. Celelalte elemente planare înregistrate sunt fracturi cu înclinare spre WNW care au fost, probabil, rotite în timpul forfecării senestre.

Sistemul de fisuri al corpului intruziv. Elementele planare (fisuri de răcire) sugerează trei direcții principale de fisurare (în principal separații transversale și diagonale abrupte), cu unghiuri acute între ele. Cel mai proeminent dintre acestea definește un plan subvertical (88°-90°) orientat NW-SE, reprezentând fisuri longitudinale abrupte, identice cu cele înregistrate atât în rocile gazdă cât și în zona de contact a intruziunii. Un al doilea plan corespunde la fisuri diagonale cu orientarea NE-SW, iar cel de al treilea reprezintă fisuri cu orientarea ENE-WSW. Aceste trei plane de fisurație aparțin, cel mai probabil, unui același unic sistem fisural legat de corpul intruziv, dezvoltat perpendicular pe suprafața principală (suborizontală) de răcire.

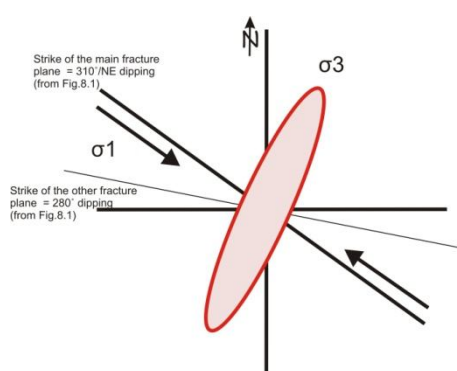


Fig. 8.1. Elipsoidul de deformare și axele de stress σ_1 și σ_3 corespunzătoare în rocile gazdă (cariera Coranda).

Capitolul 9. Microscopie optică

Principalele tipuri de roci din zona de studiu (andezitul de Băiaga, rocile sedimentare cretacice și gresiile neogene) au relevat caracteristici atât primare cât și secundare.

Andezitul de Băiaga conține fenocristale de feldspat plagioclaz, amfibol și clinopiroxen precum și rare cristale de cuarț într-o masă fundamentală microcristalină. Apatitul și magnetitul sunt minerale accesorii. Cu toate că fenocristalele și masa fundamentală sunt transformate aproape în întregime în illit, ‘sericit’, minerale opace, feldspat potasic (‘adular’) și calcit, structura porfiritică relictă a rocii se mai poate recunoaște la microscop (Fig. 9.1).

Gresiile cretacice sunt, în principal, de tipul arenitelor cuarțifere, dar au fost întâlnite și varietăți cu ciment carbonatic, feldspatice și muscovitice. Studiul microscopic a relevat o mare varietate mineralogică ca rezultat al transformării hidrotermale, respectiv: alterare sericitică (falică), silicică, carbonatică, K-feldspatică (‘adularizare’) și piritizare (Fig. 9.2).

Șisturile argiloase cretacice prezintă texturi laminate constând din alternanța unor lamine pelitice și siltice. Culoarea neagră caracteristică a rocii se datorează prezenței materiei organice. Cuarțul, mineralele argiloase, muscovitul și calcitul sunt componenții mineralogici primari ai laminelor de siltite. Mineralele opace (pirită?), uneori asociate cu cuarț și calcit, adularul și sericitul sunt de origine hidrotermală.

Gresiile neogene sunt arenite grosiere cuarțitice, cu ciment carbonatic de tip bazal. Cantități reduse de sericit (illit?) și pe alocuri pirită au fost observate în aceste roci. Diferența principală față de gresiile cretacice o reprezintă granulația mai grosieră și prezența doar sporadică a pirititei.

Numeroase minerale metalice au fost identificate prin microscopie optică în lumină reflectată, dintre care cele mai frecvente sunt: pirită (Fig. 9.1, 9.2 și 9.3), sfaleritul, galena, tetraedritul și bournonitul (Fig. 9.4).

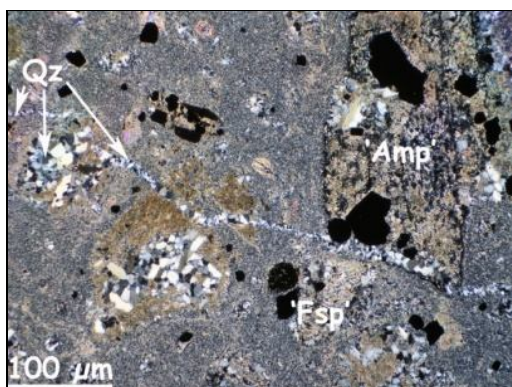


Fig. 9.1. Microfotografie a produselor de alterare din Băiaga (proba CRTJ_176). Structură porfiritică relictă, cu fenocristalele de amfibol (Amp) și feldspat (Fsp). Apar în negru. P+.

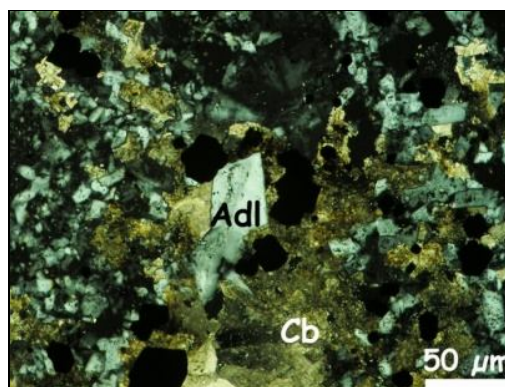


Fig. 9.2. Microfotografie cu adular idiomorf (Adl), carbonați (Cb) și minerale opace în gresie alterată hidrotermal (proba CRTJ_101). P+.

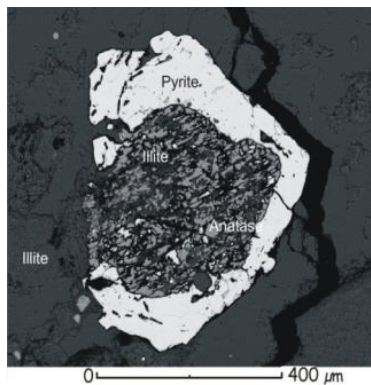


Fig. 9.3. Imaginea de electroni retroimprastiați a unui agregat de illit (cu o granulă de anataz) cu supracreștere de pirită. Proba CRTJ_173.

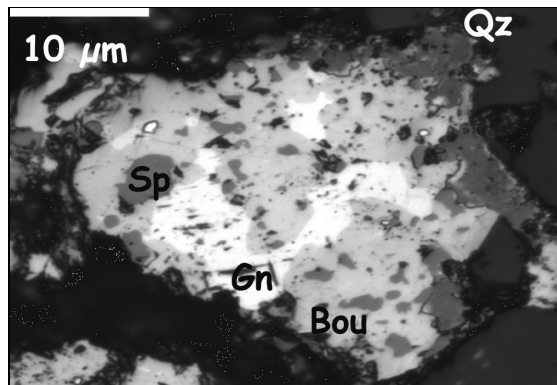


Fig. 9.4. Microfotografie cu minerale metalice: sfalerit (Sp), galenă (Gn) și bournonit (Bou) în cuarț (Qz). Proba CRTJ_173. 1P.

Capitolul 10. Analize de difracție de raze X

Prin studiul cu ajutorul metodei difracției de raze X pe pulberi au fost identificate numeroase minerale, mai ales în zonele mineralizate ale zăcămintului. Acestea acoperă un spectru larg, de la sulfuri (pirită), oxizi (anataz, magnetit și cuarț), hidroxizi (goethit, gibbsit), carbonați (calcit), sulfatați (baritină, voltait, gips, alunogen, alunite, jarosit, hidroniumjarosit) la silicați (caolinit, halloysit, muscovit, tobelit, illit, illit/smectit, clinoclor, ortoclaz, sanidin și microclin), precum și o fază “amorfă” (Fig. 10.1).

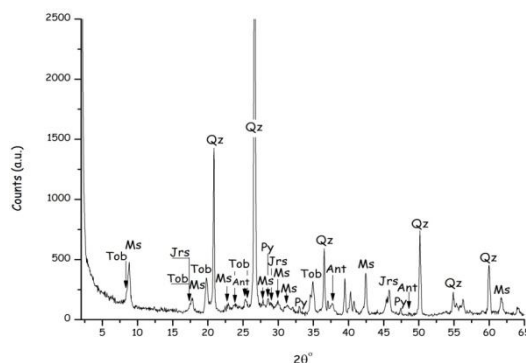


Fig. 10.1. Difragramă de raze X a unei probe de andezit de Băiaga intens alterat hidrotermal în care apar cuarț (Qz), muscovit (Ms), hidroniumjarosit (Jrs), tobelit (Tob), anataz (Ant) și pirită (Py). “Umflătura” difragramei în intervalul ~22 and ~33 °2θ se datorează prezenței fazelor “amorfă” (proba CRTJ_178).

Capitolul 11. Studiul morfologic și cristalografic al cuarțului hidrotermal

Cristale bine dezvoltate de cuarț hidrotermal au fost întâlnite în cavități (geode), filoane și breccii. În filoane ele alcătuiesc frecvent agregate monominerale, dar pot fiacompaniate de calcit, feldspat potasic (‘adular’), baritină și sulfuri. Cristale idiomorfe de mari dimensiuni apar în geode fără alte minerale asociate. Marea majoritate a cristalelor de cuarț hidrotermal se prezintă cu un habitus lung prismatic. Au fost întâlnite varietăți macroscopice de „cuarț sceptor” și forme de „cuarț sceptor” negativ, ca și cristale striate transversal pe fața de prismă. În toate cazurile, una dintre fețele de romboedru este mai dezvoltată decât celelalte două.

Cristalele de cuarț de la Certej sunt incolore, perfect transparente, translucide (cu aspect de “pânză de păianjen”) sau aproape opace (tulbure, alb lăptos). Frecvent cristalele prezintă un nucleu tulbure înconjurat de o zonă periferică transparentă sau o rădăcină tulbure și un vârf limpede (Fig. 11.1). Asemenea aspecte sunt caracteristice pentru cuarțul cristalizat în condiții epitermale (Van den Kerkhof și Hein, 2001) și se datorează abundenței incluziunilor fluide în fazele timpurii de creștere.



Fig. 11.1. Aspectul tipic al cristalelor mari de cuarț hidrotermal idiomorf de la Certej, cu partea inferioară (dreapta în fotografie) cu aspect tulbure, translucid și partea superioară (stânga) transparentă și limpede. Lungimea cristalului este de 5,2 cm (eșantionul CRTJ_72).

Formele cristalografice identificate la cuarțul hidrotermal de la Certej sunt următoarele: prismă m (1010), pozitivă (r) și negativă (z), romboedru (1011) și fețe de romboedru de indice mai ridicat $\{(h.0.h.l)\}$, (1 (2021), '1 (0221), M (3031), 'M (0331), γ (4041), ' γ (0441), ξ (6061), ' ξ (0661), ϕ (7071), ' ϕ (0771), Ψ (110111), ' Ψ (011111)}. Fețele de romboedru de indice ridicat apar grupate și formează aspecte morfologice de trepte pe cristale.

Toate formele cristalografice menționate au fost întâlnite la toate nivelele miniere de la Certej dar în proporții variabile, de la 100% (m , r , z) la 14,5% (M) (Fig. 11.2). Distribuția feței de romboedru {1011} apare ca fiind constant pe tot intervalul de adâncime a minei și arată frecvența maximă dintre toate fețele. Frecvența fețelor {110111} și {7071} crește semnificativ odată cu adâncimea, iar fețele {2021} și {1010} sunt tot mai frecvente în sus. Fețele {4041} și {3031} arată o ușoară scădere a frecvenței apariției lor de la nivelele inferioare spre cele superioare ale zăcământului.

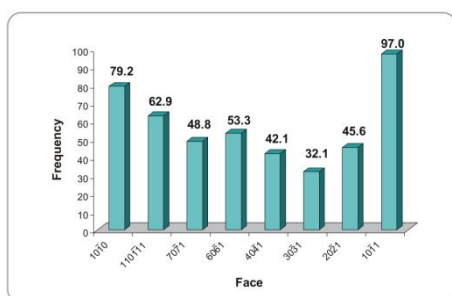


Fig. 11.2. Frecvența medie de ocurență a principalelor fețe ale cuarțului hidrotermal de la Certej.

Catodoluminescență

Cristalele de cuarț hidrotermal studiate indică o luminescență slabă de la albastru deschis la maroniu. Zonarea a fost observată la toate probele. Conținuturile de Al al cristalelor investigate sunt peste limita de detecție, pe când Ti și Fe au valori sub limita de detecție. Cum rezultatele cantitative nu ating acuratețea analitică cerută (conținutul de Ti și Fe este la nivelul a doar câtorva ppm), rămâne neclar care dintre cele două elemente contribuie, în afară de Al, la zonarea observată prin metoda CL la cristalele de cuarț hidrotermal de la Certej. Este, totuși, mai probabil că Al este elementul care joacă rolul major în această privință.

Macle

The most characteristic are 1) D1b – dominant Dauphiné twinning combined with subordinate Brazil twinning and 2) D2B – only at the crystal margins where dominant Brazil twinning is present. Suprafețele corodate ale cristalelor secționare de cuarț arată combinații ale câtorva tipuri de macle (Fig. 11.3). Cele mai frecvente sunt combinația D1b (cu macla Dauphiné dominantă și macla Braziliană subordonată) și combinația D2B (cu macla Braziliană dominantă) observată numai la marginea cristalelor. Prelucrarea statistică a rezultatelor studiului maclelor arată că cele mai frecvente sunt combinațiile BD1 și BD0, precum și macla Braziliană (prezentă în toate combinațiile).

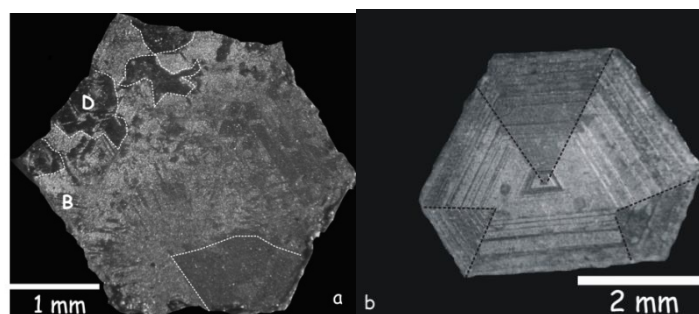


Fig. 11.3. Suprafețe corodate ale unor cristale de cuarț tăiate perpendicular pe axa *c* relevând aspecte de zonare și (a) o combinație de maclă Dauphiné (D) și maclă Braziliană (B) și (b) maclă Braziliană (marcate cu linii întrerupte).

Capitolul 12. Spectroscopie de emisie optică (OES)

Prin metoda OES a fost determinată prezența următoarelor componente urmă în cristalele de cuarț hidrotermal de la Certej: Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , MgO , Mn, Cu, Ag, Ba, Pb și Ti. Nu a fost observată vreo variație sistematică a concentrațiilor acestora în funcție de nivelul minier reprezentat de probele respective.

Capitolul 13. Analize cu activare cu neutroni (NAA)

Conform analizelor NAA efectuate, cristalele de cuarț hidrotermal de la Certej conțin Cs, Ba, Ce, Nd, Sm, Eu, Yb, As, Sb, Sc, Ta, Cr, Mn, Au, Zn și Hg. În comparație cu compoziția crustei continentale superioare (date din Rudnick și Gao, 2003), cuarțurile de la Certej indică îmbogățiri semnificative pentru

câteva elemente de exemplu Sb și Au. Na, K, Ba, Sm și Eu sunt prezente în concentrații mai mari în cuarțurile de la Certej în comparație cu cuarțul din alte zăcăminte epitermale similare (ex. Monecke et al., 2002). Dacă ne raportăm la distribuția elementelor urmă în rocile magmatice neogene din Munții Apuseni (Roșu et al., 2004) sau la gresii în general (Götze, 1998), reiese că cuarțul hidrotermal de la Certej este îmbogățit doar în Lu. Sb arată o anumită variație cu adâncimea. Ca element (semi)volatil, el se concentrează la nivelele superioare ale sistemului hidrotermal, unde a fost efectiv capturat în cristalele de cuarț în creștere. În mod similar, celelalte (semi)volatile, As și Hg, arată cele mai ridicate valori de concentrație la treptele superioare ale carierei Coranda.

Capitolul 14. Studiul incluziunilor fluide

Cristalele de cuarț hidrotermal supuse studiului microtermometric au fost probate pe un interval vertical total de 170 m, acoperind 7 nivele miniere, între cariera Coranda la suprafață și partea cea mai adâncă a exploatării subterane.

Structuri de tip “pânză de păianjen” caracteristice cristalelor de cuarț epitermal (Van den Kerkhof & Hein, 2001) au fost întâlnite în toate probele studiate de la Certej. Au fost identificate incluziuni fluide primare, secundare și pseudo-secundare. Majoritatea observațiilor și analizelor au fost efectuate pe incluziuni fluide primare, dar au fost studiate și câteva incluziuni fluide secundare. Morfologia incluziunilor fluide este variată, de la neregulat la prismatic alungit și izometric. Multe incluziuni fluide primare apar sub forma de cristale negative (Fig. 14.1a). Dimensiunea incluziunilor fluide este și ea variabilă, de la 2 la 200 μm .

În toate probele, incluziunile fluide de tip L (dominate de faza lichidă) și de tip V (dominate de faza gazoasă) sunt localizate în aceleași zone de creștere sau în lungul aceleiași fisuri, formând așa numitele “ansambluri de incluziuni fluide” (FIA) (Fig. 14.1b) (Goldstein & Reynolds, 1994). Incluziuni fluide au fost întâlnite și în zonele colorate în galben-de-miere ale sfaleritului. Ele sunt în general mai mici ($<10 \mu\text{m}$) față de cele din cristalele de cuarț. Forma lor variază de la regulată (cristale negative) la neregulată. Au fost observate atât incluziuni fluide primare cât și secundare în sfalerit.

Temperaturile de omogenizare ale incluziunilor fluide sunt cuprinse între 179 și 317 °C. Temperatura ultimei topiri a gheții variază între -0,1 și -3,3 °C, iar temperatura primei topiri a gheții a fost măsurată în intervalul 19,3 și -22,2 °C. Temperatura minimă de capturare a incluziunilor fluide este cuprinsă între 179 și 317°C. Valorile de temperatură ale primei topiri a gheții sugerează un sistem dominant de H₂O-NaCl cu conținuturi de CaCl₂, MgCl₂ sau KCl (Bodnar & Vityk, 1994). Valorile de temperatură ale ultimei topiri a gheții (calculate cf. Steele-McInnis et al., 2012) indică salinități ale soluțiilor hidrotermale în intervalul 0,18-5,41 % masa NaCl_{eq}.

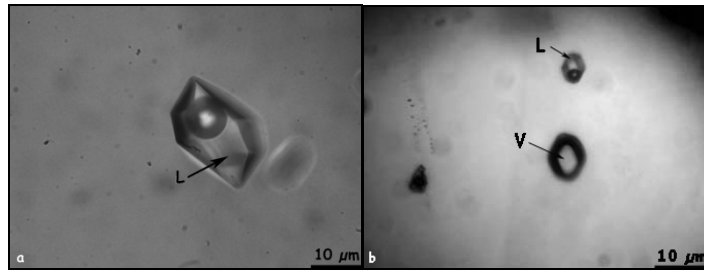


Fig. 14.1. a) Incluziune fluidă primară de tip L cu formă de cristal negativ perfect; b) Ansamblu de incluziuni fluide cu incluziuni fluide bogate în fluide (L) și bogate în gaz (V) contemporane. Lumină polarizată prin transmisie, 1P.

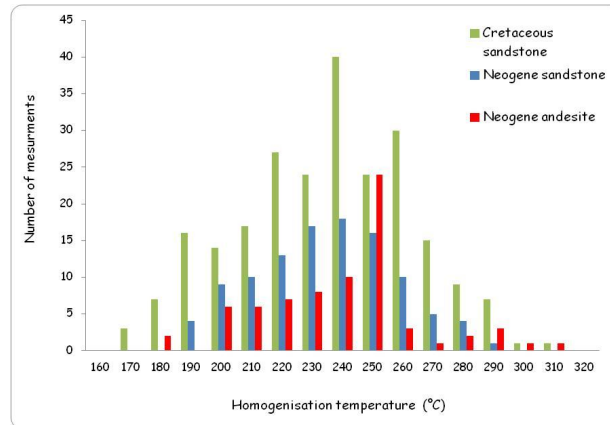


Fig. 14.2. Distribuția statistică a temperaturilor de omogenizare a incluziunilor fluide din cristalele de cuarț hidrotermal de la Certej în funcție de diferite roci gazdă: roci din flișul cretacic (n = 227), gresii neogene (n = 98) și andezite neogene (n = 75).

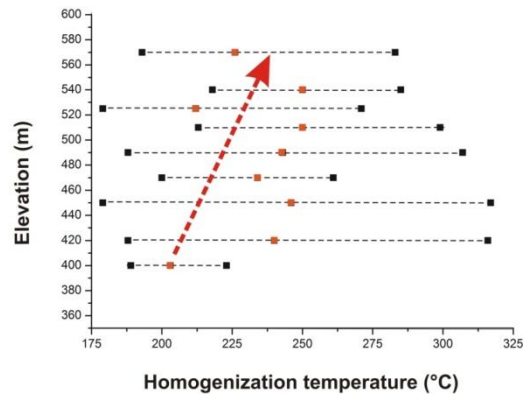


Fig. 14.3. Distribuția temperaturii de omogenizare a incluziunilor fluide din cristalele de cuarț (n = 409) în funcție de nivelele miniere.

Tabelul 14.1. Rezultatele investigațiilor microtermometrice pe incluziuni fluide din cuarțul hidrotermal de la Certej. (Abrevieri: fl – roci ale flișului cretacic negru, sands – gresii neogene, and – andezite neogene; sph – sfalerit. n – numărul măsurătorilor). n_{total} = 489.

Înălțime (m d.n.m.)	Nr. probă	Mineral gazdă	Tip de rocă	n	Temperatura (°C)			Salinitate (mass%) NaCl _{eq.}	Presiune (bar)	Densitate (g/cm ³)
					Th	T _{m_ice}	T _e			
575	CRTJ_170	cuart	sands	33	193-266	-2,2 la -0,3		0,53-3,71	13,05-55,98	0,74-0,9
540	CRTJ_341	cuart	sands	10	164-302	-1,1 la -0,1		0,18-1,91	6,82-87,68	0,70-0,92
533	CRTJ_91	cuart	sands	20	218-285	-1,6 la -0,6		1,05-0,74	27,6-57,8	0,78-0,83
526	CRTJ_113	cuart	fl	29	179-271	-1,7 la -0,7	-21,9 la -19,3	1,22-2,90	9,59-54,59	0,78-0,90
525	CRTJ_340	cuart	sands	10	211-317	-2,0 la -0,4		0,70-3,39	19,39-107,8	0,68-0,86
525	CRTJ_339	cuart	sands	15	190-321	-2,4 la -0,2		0,35-4,03	12,29-115,18	0,67-0,91
513	CRTJ_32	cuart	sands	32	213-299	-1,0 la -0,5		0,88-1,74	27,13-64,63	0,76-0,84
494	CRTJ_72	cuart	fl	50	196-299	-2,4 la -0,2		0,35-4,03	19,78-128,10	0,65-0,86
490,3	CRTJ_317	cuart	fl	42	190-307	-3,3 la -0,1	-22,2 la -19,6	0,18-5,41	12,36-135,3	0,63-0,91
490,3	CRTJ_318	cuart	fl	25	227-297	-2,1 la -0,5		0,88-3,55	28,03-82,16	0,72-0,83
490,3	CRTJ_320	cuart	and,	36	188-273	-1,8 la -0,2		0,35-3,06	11,85-57,12	0,76-0,89
489	CRTJ_173	cuart	sands	25	232 - 277	-1,6 la -1,2		2,07-2,74	43,62-45,51	0,8-0,81
473	CRTJ_51	cuart	fl	24	200-261	-2,2 la -0,5		0,88-3,71	18,54-33	0,82-0,86
450	CRTJ_312	cuart	fl	22	185-289	-1,8 la -0,1		0,18-3,06	11,11-72,89	0,72-0,89
450	CRTJ_314	cuart	fl	15	206-279	-1,2 la -0,4		0,70-2,07	17,38-62,81	0,75-0,87
450	CRTJ_315	cuart	and	47	179-317	-2,3 la 0,1		0,18-3,87	9,72-122,96	0,66-0,90
420	CRTJ_328	sph	and	47	188-316	-3,3 la -0,2	-22,2 la -21,5	0,35-5,41	17,24-72,31	0,77-0,90
403,7	CRTJ_296	cuart	and	7	171-223	-0,7 la -0,5		0,88-1,22	7,97-24,06	0,84-0,91

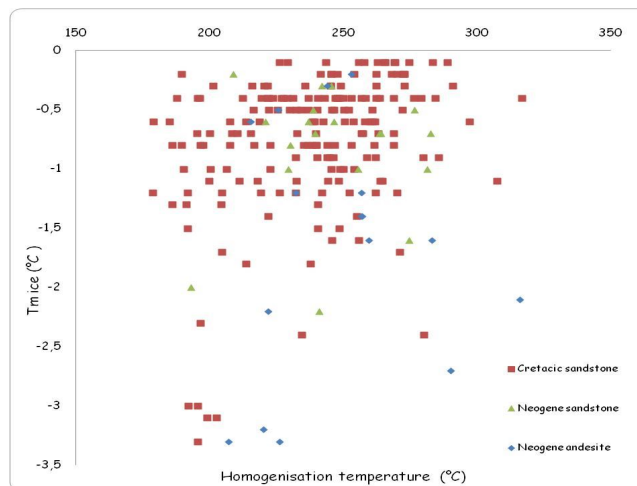


Fig. 14.4. Relația dintre temperatura ultimei topiri a gheții și temperatura de omogenizare a incluziunilor fluide din cuarțul hidrotermal din zăcământul de la Certej în funcție de roca gazdă: fliș cretacic (n=227), gresii neogene (n=98) și andezite neogene (n=75).

Capitolul 15. Spectroscopie Raman

Investigațiile de spectroscopie Raman au fost efectuate pe asociații minerale și pe incluziuni fluide din cristale de cuarț și sfalerit. Au fost determinate numeroase faze minerale de dimensiuni mici sau sub formă de incluziuni solide: anataz, sfalerit, pirită, magnetit, hematit, bournonit, jamesonit, alabandină, tetraedrit, calcit, baritină, muscovit, cuarț. Mineralele identificate în probe exclusiv prin această metodă sunt hematitul, bournonitul și jamesonitul.

Prin analiza Raman a incluziunilor fluide din cristalele de cuarț hidrotermal a fost pusă în evidență prezența următoarelor componente volatile, caracterizate prin vibrații Raman-active specifice (Fig. 15.1): CO₂ (pic dublu la ~1284 cm⁻¹ și ~1387 cm⁻¹), CH₄ (~2918 cm⁻¹), N₂ (~2331 cm⁻¹), H₂S (~2611 cm⁻¹), H₂S solubil în apă (~2590 cm⁻¹), CO (~2143 cm⁻¹) și H₂O (1600 cm⁻¹, 2900 cm⁻¹ și 3750 cm⁻¹).

Compoziția fluidelor capturate, determinată la temperatura ambiantă, diferă mult de cea înregistrată la nivelul temperaturii de omogenizare (Tabelul 15.1). La temperatura camerei concentrația CO₂ arată valori între 4,97 și 95,55 % molar, iar H₂O între 0 și 94,41 % molar. În contrast, fluidul omogenizat conține 0–29,75 % molar CO₂ și 67,00–99,98 % molar H₂O. Aceste diferențe mari indică variabilitatea compozițiilor omogenizate și sugerează capturarea eterogenă a fluidelor în cristalele de cuarț în creștere. Trebuie ținut cont, însă, și de faptul că incluziunile fluide conțin și faze care nu sunt Raman-active, cum sunt NaCl și/sau CaCl₂.

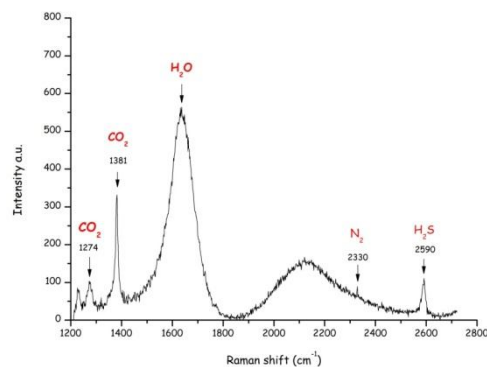


Fig. 15.1. Spectru Raman indicând prezența moleculelor CO₂, H₂O, N₂ și H₂S în incluziunea fluidă dintr-un cristal de cuarț hidrotermal de la Certej (proba CRTJ_32). Analiză la temperatura camerei (22 °C).

Tabelul 15.1. Concentrația (în % molar) componentilor Raman-activi ai incluziunilor fluide din cristale de cuarț hidrotermal la temperatura ambiantă și la temperatura de omogenizare (T_h).

Component	Concentrația la temperatura camerei (mol.%)	Concentrația la T _h (mol.%)
CO ₂	4,97–95, 5	0,00–29,75
CH ₄	0,00–1,20	0,00–0,27
N ₂	0,00–11,19	0,00–7,24
H ₂ S	0,00–5,55	0,00–3,14
H ₂ O	0,00–94,41	67,00–99,98

Capitolul 16. Analize cu microsonda electronică

Rezultatele analizelor la microsonda electronică pentru minerale metalice și minerale de gangă din zăcămintul de la Certej sunt expuse în Tabelele 16.1. Dintre elementele native au fost identificate argintul antiv și telurul nativ cu ajutorul spectrelor ED. Sulfurile și sulfosărurile puse în evidență la Certej în studiul de față includ pirită, sfalerit, galenă, calcopirită, arsenopirită, stibină, minerale din seria tennantit-tetraedrit, bournonit și gersdorffit. Teluridele întâlnite sunt deosebit de bogate în specii minerale (Fig. 16.1): hessit, petzit, altait, coloradit, nagyágit, silvanit, stützit, melonit (Fig. 16.2 și Tabelul 16.2). Anatazul și teluritul reprezintă oxizii detectați. Carbonați, sulfați (gips, baritină și jarosit) și fosfați-sulfați de aluminiu (APS) sunt prezente de asemenea. Dintre silicați au fost identificați feldspatul potasic, illitul și caolinitul.

Tabelul 16.1. Minerale identificate cu microsonda electronică la diferite nivele miniere ale zăcământului de la Certej.

Nivelul probării (m d.n.m.)	Minerale identificate
575	pirită, anataz, cuarț, jarosit, feldspat potasic, illit
566	pirită, anataz, cuarț, jarosit, feldspat potasic, illit
566	pirită, anataz, cuarț, baritină, illit
562	pirită, sfalerit, galenă, baritină, illit
562	pirită, sfalerit, galenă, stibină
542	sfalerit, sulfosare neidentificată cu Cu-Pb-Sb-S
534	sfalerit, tetraedrit, cuarț, calcit
533	sfalerit, galenă, cuarț, APS, feldspat potasic, illit
532	pirită, anataz, APS, feldspat potasic, illit
526	pirită, sfalerit, galenă, calcopirită, silvanit/krennerit, anataz, cuarț, gips, APS, calcit, feldspat potasic, caolinit
494	pirită, sfalerit, galenă, baritină, epidot, feldspat potasic
494	argint, telur, pirită, sfalerit, gersdorffit, hessit, silvanit, melonit, anataz, baritină, APS, Feldspat potasic, illit
492	pirită, sfalerit, galenă, stibină, fază neidentificată cu As-Sb-Cu-Pb-S, fază neidentificată cu Cu-Sb-S, cuarț, anataz, illit
490	pirită, galenă, cuarț, rodocrozit
490	pirită, sfalerit, tennantit-tertaedrit, cuarț, anataz, rodocrozit, feldspat potasic
487	pirită, Ag-Te, anataz, feldspat potasic, illit
481	pirită, sfalerit, fază neidentificată cu Cu-Sb-S, fază neidentificată cu Cu-Sb-Ag-S, albit, feldspat potasic
476	telur, argint, pirită, sfalerit, fază neidentificată cu Cu-As-Sb-S, hessit, petzit, altait, coloradoit, nagyágit, silvanit/krennerit, stütztit, melonit, telurite, feldspat potasic
473	pirită, sfalerit, galenă, calcopirită, hessit, dolomit
470	pirită, sfalerit, galenă, tetraedrit, hessit
450	pirită, sfalerit, calcopirită, bourmonit, cuarț, feldspat potasic
403	pirită, arsenopirită, cuarț

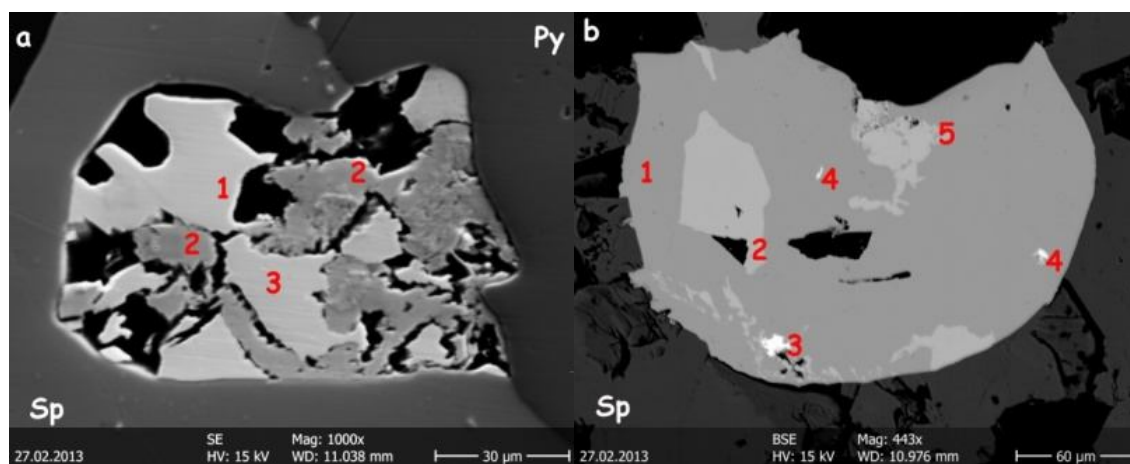
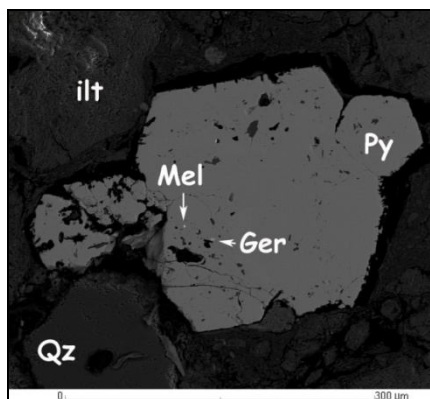


Fig. 16.1. Telururi în proba CRTJ_100. **a)** Imagine SE cu hessit (1), telurit (2) și stütztit (3) în sfalerit (Sp); Py - pirită; **b)** imagine BSE cu hessit (1), petzit (2), coloradoit (3), altait (4) și silvanit (5) în sfalerit (Sp).



Tabelul 16.2. Compoziția melonitului (% masa) determinată la microsonda electronică. Proba CRTJ_242

Element	Conținut
Ni	15,39
Te	79,05
S	2,1
Fe	3,45
Total	99,99

Fig. 16.2. Imagine de electroni retroimprastiați ale unui granule de pirita (Py) cu incluziuni de gersdorffit (Ger) și melonit (Mel). Proba CRTJ_242. Alte abrevieri: illit (ilt), cuarț (Qz).

Capitolul 17. Dată radiometrică K-Ar

Vârste K-Ar au fost obținute pe separate minerale de illit și 'adular'. Valorile de vârstă radiometrică rezultate, de $11,86 \pm 0,2$ Ma și $12,29 \pm 1,56$ Ma, pentru cele două minerale cu conținut de K (illit și 'adular') sunt practic identice (ținând cont de mărimea erorilor analitice). Din acest motiv, o vârstă K-Ar de aproximativ 12 Ma poate fi considerată reală pentru activitatea hidrotermală generatoare a mineralizației de la Certej.

Capitolul 18. Discuții

Zăcămintele minerale se formează ca o consecință a interacțiunii unui număr de factori favorabili. În cazul zăcămintului de la Certej un ansamblu de condiții structurale, litologice și geochemice au permis concentrarea și depunerea metalelor utile. În general, în cadrul unui sistem hidrotermal o anumită combinație a câtorva factori poate conduce la formarea unei mineralizații epitermale. Dintre acești factori cei mai importanți sunt: compoziția, temperatura și presiunea soluțiilor hidrotermale, tipul rocilor gazdă, interacțiunea specifică dintre fluide și rocile gazdă („tamponul petrografic”; Giggenbach, 1984, 1997) și starea echilibrului dintre fluide și roci (Robb, 2005).

Controlul structural. Au fost identificate trei tipuri de elemente structurale posibil implicate în formarea mineralizației la Certej: a) regimul de stres regional, b) efectele interne ale răcirii corpului magmatic intruziv și c) deformarea rocilor gazdă de către intruziune. Elementele structurale regionale indică procese extensionale în direcția NE-SW. Elementele structurale locale (reprezentate de filonașele de cuarț, calcit și pirită din rocile sedimentare gazdă) au permis penetrarea și circulația fluidelor hidrotermale mineralizatoare. Fiecare tip de element structural a jucat un rol metalogenetic specific. Tectonica extensională regională a preconfigurat direcția și locul intruziunii magmei și punerea în loc a corpului andezitic de Băiaga și a determinat direcțiile majore de penetrare și căile de circulație ale fluidelor

hidrotermale în volumul rocilor gazdă. Deformarea și brecifierea rocilor gazdă legate de intruziune a fost crucial în localizarea și limitarea spațială a procesului de mineralizare. Rolul sistemului de fisuri de răcire al corpului intruziv însuși rămâne neclar, dar se probabil a fost minor în comparație cu ceilalți doi factori structurali.

Tipul genetic al proceselor hidrotermale de la Certej.

Atât observațiile macroscopice cât și cele microscopice sugerează condiții alternative de sistem deschis și sistem închis în care s-au desfășurat procesele hidrotermale de la Certej. Astfel de condiții au fost favorizate de prezența rocilor flișului cretacic, a șisturilor argiloase în particular. La Certej sunt prezente în abundență produse ale alterării filice și ale alterării potasice. În consecință, trăsătura chimică caracteristică majoră a procesului hidrotermal o reprezintă metasomatoza potasică, care a evoluat de la tipul potasic timpuriu la tipul filic târziu odată cu răcirea generală a sistemului. Paragenezele minerale formate conțin și minerale caracteristice alterării argilice intermediare („intermediate argillic” alteration, Gifkins et al., 2005), cum sunt caolinitul, illitul, interstratificațiile illit/smectit și halloysitul. Aceste minerale se suprapun local peste produsele de alterare hidrotermală anterioare.

Intensitatea procesului hidrotermal și raportul fluid/rocă. Transformarea pervazivă a andezitului de Băiași și a rocilor sedimentare înconjurătoare, precum și prezența ubicuă a produselor metasomatismului potasic, indică circulația intensă a fluidelor hidrotermale în masa rocilor mineralizate de la Certej (a se vedea și Udubașa et al., 1979; Alderton și Fallick, 2000). Acest lucru sugerează valori ridicate ale raportului fluid/rocă, care a controlat depunerea mineralizației.

Compoziția fluidelor hidrotermale

Informații asupra compoziției soluțiilor hidrotermale au fost obținute prin analize NAA și prin studiul microtermometric și Raman al incluziunilor fluide din cristalele de cuarț hidrotermal. Conținuturile de elemente urmă ale cuarțului hidrotermal sugerează prezența elementelor volatile/semivolatile, cum sunt As și Sb în fluidele epitermale.

Observațiile microscopice asupra incluziunilor fluide, împreună cu observațiile și măsurătorile microtermometrice au permis identificarea unui sistem H₂O-NaCl, care a funcționat la Certej. Sunt prezente atât incluziuni fluide bogate în lichid cât și cele bogate în gaz. Participarea componentelor volatile CO₂, N₂, CH₄ și H₂S în sistemul epitermal este dovedită de studiile spectroscopice Raman.

Cristalele de cuarț hidrotermal au capturat fluide bogate în H₂O în timpul creșterii lor. Marea variabilitate a conținuturilor de H₂O (67,00-99,98 % molar) și CO₂ (0,00-29,75 % molar) în incluziunile fluide omogenizate sugerează că cristale de cuarț individuale au crescut rapid într-un mediu de fierbere. Fierberea fluidului hidrotermal este indicată și prin prezența simultană a incluziunilor fluide bogate în lichid

și a celor bogate în gaz, de aceeași generație. Datorită fierberii, acești componenți (gaz și lichid) ai soluțiilor hidrotermale au fost capturați în proporții aleatoare în cristalele de cuarț crescute rapid.

Intervalul larg al temperaturilor primei topiri a gheții (-19,3 la -22,2 °C) măsurate în incluziunile fluide ale cuarțului de la Certej, este dificil de explicat de vreme ce fiecare incluziune fluidă măsurată reflectă condiții locale restrânse de capturare. După Bodnar și Vityk (1994), un sistem H₂O-NaCl are punctul eutectic la -21,2 °C, în timp ce eutecticul sistemului H₂O-NaCl-KCl este la -23.5 °C. Datele microtermometrice obținute indică un sistem hidrotermal în ansamblu de tip H₂O-NaCl, care conține, însă, și un component KCl.

H₂O, CO₂, SO₂ și H₂S sunt componenții volatili cei mai comuni ai sistemelor hidrotermale (Einaudi et al., 2003). Incluziunile fluide găzduite de cuarțurile hidrotermale de la Certej conțin, în afară de acestea, N₂ și CH₄. N₂ și CH₄, împreună cu CO₂ și H₂S își pot avea originea în șisturile argiloase cretacice bogate în carbon organic, care reprezintă gazda principală a mineralizației. Acești componenți volatili au jucat, probabil, un rol important în procesul de mineralizare acționând ca agenți catalizatori și regulatori ai transportului și precipitării metalelor. Rocile gazdă ale mineralizației de la Certej sunt, în principal, șisturi argiloase și gresii cretacice cu conținut de materie organică (carbon organic). Astfel, CO₂, N₂, CH₄ și H₂S, puse în evidență în incluziunile fluide ale cuarțului hidrotermal, pot fi interpretate ca provenind, cel puțin parțial, din aceste roci gazdă. Prezența H₂S (nu neapărat de origine exclusiv organică), de exemplu, favorizează transportul metalelor în fluidul hidrotermal, în timp ce restul componenților identificați nu formează liganzi cu metalele prezente în mineralizație. Acestea au contribuit mai degrabă la crearea condițiilor locale (ex. mediu reducător) favorabile depunerii mineralelor metalice din soluții.

Evoluția fluidelor hidrotermale

Evidențe din caracteristicile cristalografice ale cuarțului hidrotermal

Cristalele mari de cuarț hidrotermal, care prezintă nuclee sau părți inferioare/bazale tulburi, bogate în incluziuni fluide (structuri de tip „pânză de păianjen”) și periferii sau vârfuri limpezi, indică atât schimbări ale caracteristicilor soluțiilor hidrotermale în timp, cât și creștere secvențială. Formele pozitive și negative de „cuarț sceptor”, fețele de prismă striate și prezența fețelor de romboedru de indice ridicat, toate sugerează schimbări în timp ale soluțiilor hidrotermale parentale.

Zonarea intensă observată pe suprafețele corodate ale cristalelor tăiate de cuarț hidrotermal sugerează, deasemenea, variații semnificative ale parametrilor fizico-chimici ai soluțiilor hidrotermale pe durata creșterii cristalelor. Unul din parametrii chimici variabili este conținutul de Al. Se știe că înlocuirea Si⁴⁺ prin Al³⁺ în rețeaua cristalină a cuarțului poate cauza deformări structurale puternice mergând până la ruperea locală a legăturilor Si-O-Si (Hashimoto, 2008). După Sunagawa et al. (1999), maclarea Braziliană se realizează atunci când ionii Fe³⁺ intră în rețeaua cristalină a cuarțului. Cum observațiile cristalografice asupra cuarțului hidrotermal de la Certej au arătat predominanța macrelor Braziliene, se poate presupune rolul semnificativ al înlocuirilor Si⁴⁺ cu Fe³⁺ în timpul creșterii cristalelor.

Schimbări subtile în morfologia cuarțului și caracteristicile de zonare ale acestuia (ex. alternanța fețelor de prismă în trepte cu fețele de romboedru), ca și rezultatele studiului prin metoda catodoluminescenței reflectă probabil evoluții chimice ale fluidelor hidrotermale parentale.

Evidențe din asociațiile și succesiunea mineralelor hidrotermale

Schimbarea compoziției fluidelor în timp este atestată de produsele hidrotermale formate în urma unor procese succesive: depunerea piritei → alterare silicică → alterare potasică (formarea feldspatului potasic) → carbonatare → alterare filică (sericitică). Toate acestea indică caracterul acid spre neutru al fluidelor în fazele hidrotermale timpurii, când temperaturile erau în jur de 175 °C și când depunerea piritei și silicifierea au atins intensitatea maximă. În cursul răcirii fluidele au devenit treptat neutre spre ușor alcaline, timp în care a avut loc dezvoltarea alterării potasice (formarea feldspatului potasic/adularului), a carbonatării și alterării filice. În acord cu datele experimentale fazele smectit, illit-smectit, illit și feldspat potasic (toate prezente abundent în zăcămintul de la Certej) se formează la valori neutre de pH, în timp ce halloysitul, caolinitul (ambii prezenți doar sporadic la Certej) și pirofillitul precipită din fluide acide (Meunier, 2005).

Schimbarea de la acid spre neutru și ușor alcalin în timpul răcirii soluțiilor este de asemenea favorabilă transportului unor concentrații ridicate de Au în fluide de origine magmatică de salinitate redusă și activitate ridicată a sulfurului (Gammons & Williams-Jones, 1997; Heinrich, 2005). Concentrația de K în fluide a putut crește pe parcursul proceselor hidrotermale timpurii (când soluțiile acide-neutre au afectat mineralele juvenile cu conținut de K și au eliberat K din rețeaua cristalină a acestora) pentru a permite formarea ulterioară a feldspatului potasic și a sericitului prin metasomatoză potasică (când soluțiile au devenit neutre-alkaline). Pe măsura consumării K prin procesele de transformare potasică și filică, s-au creat condiții favorabile pentru formarea târzie a illitului cu conținut de NH₄ (*i.e.* tobelit, identificat în probele de la Certej, Gál et al., 2010) (Higashi, 2000).

Caracteristici ale mineralelor metalice sugerează și ele schimbări chimice în timpul evoluției proceselor hidrotermale. Zonarea și structurile de supracreștere asociate cu conținuturi variabile de As observate în granulele de pirită, de exemplu, pot fi puse și ele pe seama schimbărilor compoziționale ale soluțiilor hidrotermale parentale (ex. sărăcirea în As în urma cristalizării sulfurilor purtătoare de As). Prezența granulelor xenomorfe de pirită sugerează fenomene de resolubilizare care au afectat cristalele inițial idiomorfe, așa cum indică și granulele de pirită cu texturi poroase. Au fost observate coroane de supracreștere peste granule xenomorfe de pirită conducând spre aceeași concluzie.

Sfaleritul din filonașele părții inferioare a exploatării miniere subterane arată culori variate reflectând variația conținutului de elemente minore (Fe) și/sau urmă (Mn, Cd) și, posibil, rate de creștere reduse similare celor descrise de către Di Benedetto et al. (2005).

Caracteristicile T-P ale fluidelor hidrotermale

Cea mai mare parte a informației privind condițiile termale ale proceselor hidrotermale a fost obținută din datele investigației microtermometrice. Acestea indică un interval de temperatură pentru soluțiile hidrotermale de la Certej cuprins între 179 °C și 317 °C (Tabelul 14.1).

Cum conținutul de Fe în sfalerit este dependent de presiune, anume scade cu creșterea presiunii (Lusk et al., 1993), zonarea observată a conținutului de Fe în unele cristale de sfalerit sugerează oscilații ale presiunii în sistemul hidrotermal, cel puțin în timpul creșterii acelor cristale particulare.

Condițiile de presiune în care au evoluat fluidele hidrotermale pot fi evaluate pe baza salinității calculate a incluziunilor fluide (Steele-MacInnis et al., 2012), care variază între 0,18-5,41 mass% NaCl_{eq} în cazul cuarțului hidrotermal de la Certej corespunzând unor valori de presiune între 6,8-135,3 bar. Acest interval foarte mare de valori calculate sugerează că condițiile de presiune au fost extrem de variabile (probabil atât în timp cât și în spațiu) în timpul transformărilor hidrotermale și mineralizării. Alternanța între condiții de sistem deschis (caracterizat prin presiune hidrostatică) și condiții de sistem închis (când presiunea litostatică a fost determinantă), datorită succesiunii de procese legate de brecifiere/fracturare (scădere de presiune) și obturarea fracturilor/fisurilor (creștere de presiune) poate reprezenta o explicație plauzibilă pentru ecartul larg de presiuni calculate.

Variația spațială a caracteristicilor proceselor hidrotermale

Frecvența mai ridicată a incluziunilor fluide primare în cuarțul format la adâncime față de cel format la nivele mai elevate sugerează că disponibilitatea fluidelor hidrotermale a fost de asemenea mai mare (Roedder, 1962) la adâncimi mai mari din zăcământul de la Certej, observație compatibilă cu traseul ascendant al fluxului de fluide.

Comparând asociațiile minerale principale întâlnite la Certej (sens strict: zona Coranda) și în mina Dealul Grozii cu schema lui Corbett și Leach (1998), pot fi deduse unele constrângeri privind temperatura și pH-ul soluțiilor. Temperaturi mai ridicate și valori neutre de pH în zonele mai adânci, pe de o parte, și temperaturi medii și pH neutru spre alcalin la nivele mai apropiate de suprafață, pe de altă parte, sunt caracteristice părții vestică a zăcământului de la Certej (Coranda). Asociațiile minerale de la suprafața actuală indică condiții ușor mai alcaline și temperaturi mai ridicate pentru soluțiile hidrotermale. La temperaturi similare fluidele hidrotermale, care au acționat în zona Dealul Grozii a zăcământului (partea estică a ariei studiate) i par să fi fost mai alkaline decât în partea vestică.

Originea fluidelor hidrotermale

Judecând după datele de izotopi stabili ai O și H ($\delta^{18}\text{O} = \sim 7\text{‰}$ la $\sim 40\text{‰}$ SMOW și $\delta^{34}\text{S} = 0\text{‰}$ CDT), o origine dominant juvenilă a fost dedusă pentru soluțiile hidrotermale de la Certej (Alderton et al., 1998; Alderton și Fallick, 2000).

Datele microtermometrice obținute pentru incluziunile fluide din cuarț și sfalerit se proiectează în diagrama de discriminare salinitate-temperatură de omogenizare (Lattanzi, 1991; Hedenquist et al., 1998 și Naden et al., 2005) într-un câmp atribuit parțial fluidelor epitermale de origine magmatică (juvenile) și parțial unui domeniu cu afinități meteorice (Fig. 18.1). O astfel de situație este interpretată de către Heinrich (2005) ca reprezentând un domeniu de amestec între ape juvenile și ape meteorice. Cu mare probabilitate și la Certej fluidele epitermale juvenile au fost continuu amestecate cu cantități semnificative de apă meteorică.

Indicații suplimentare privind originea fluidelor hidrotermale sunt date de către asociațiile de minerale metalice. Asociația mineralelor de telur cu telur nativ indică un aport magmatic direct în soluțiile mineralizatoare (Fadda et al., 2005). Formarea fazelor de Te în stadiile timpurii ale procesului de mineralizare la Certej marchează un aport juvenil inițial mai substanțial. Mai târziu, aportul de ape meteorice a schimbat semnificativ evoluția întregului sistem hidrotermal.

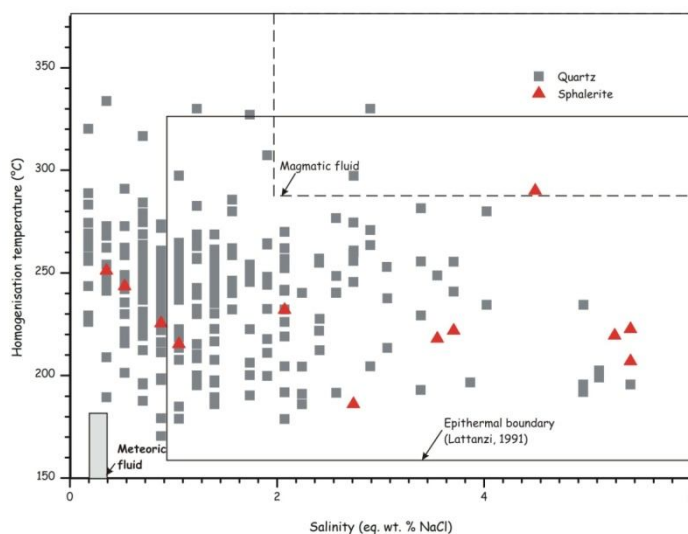


Fig. 18.1. Distribuția temperaturilor de omogenizare ale incluziunilor fluide din cuarț și sfalerit în funcție de valorile de salinitate calculate la Certej în comparație cu domeniile apelor meteorice și apelor juvenile (după Lattanzi, 1991; Hedenquist et al., 1998, Naden et al., 2005).

Formarea mineralizației. Datele obținute conduc la concluzia că mineralele de Te (cu excepția melonitului) au precipitat la început, fiind urmate de sulfuri și, în final, sulfosăruri. Pirită și sfaleritul au format mai mult decât o generație. În general, adularul precede formarea mineralelor metalice. Cum nu a fost găsit Au nativ în probele studiate, poziția lui în succesiunea genetică nu poate fi discutată pe baze observaționale. Mineralele purtătoare de Au (petzit, nagyágit și silvanit) au precipitat în stadii timpurii.

Fugacitatea sulfurului și telurului. Informații privind valorile de fugacitate a sulfurului și telurului în fluidul hidrotermal mineralizator se pot obține folosind diagrama lui Afifi et al. (1998) (Fig. 18.2). Fazele minerale relevante, care pot fi luate în considerație la evaluarea fugacităților sunt pirită, aurul nativ, telururile de Ni (melonit), de Hg (coloradoit) și de Ag (hessit). Conform câmpurilor lor de stabilitate în diagrama fugacităților (Fig. 18.2), valorile $\log fS_2$ variază între $-6,8$ și $-1,5$ iar ale $\log fTe_2$ de la $7,5$ la $14,5$. Aceste valori sunt caracteristice pentru definirea stării (gradului) de sulfurare a fluidelor. Evoluția fugacității Te în funcție de fugacitatea S în sistemul hidrotermal de la Certej este atestată de succesiunea în timp

observată a mineralelor purtătoare de Te și, respective, a sulfurilor și sulfosărilor: valorile de fugacitatea a Te scade în timp pe măsura ce fugacitatea S crește.

Fierberea. Sunt numeroase evidențe privind ocurența fierberii în sistemul hidrotermal la Certej. Formarea brechiilor hidrotermale în medii epitermale este acceptat, de regulă, ca o dovadă a fierberii. Creșterea presiunii fluidelor în sistem poate conduce la fracturare hidraulică și, în consecință, la căderi bruște de presiune declanșând brecifierea (Berger și Eimon, 1983; Cole și Drummond, 1986; Jobson et al., 1994; Jébrak, 1997). Prezența adularului reprezintă un alt indiciu posibil al fierberii. Cauza precipitării adularului o poate reprezenta eliberarea CO₂ în timpul fierberii, cauzând astfel creșterea pH-ului soluției. În consecință are loc deplasarea sistemului din câmpul de stabilitate a illitului către câmpul de stabilitate a feldspatului potasic (a se vedea de ex. Browne și Ellis, 1970; Browne, 1978; André-Mayer et al., 2002; Canet et al., 2011). Cu toate acestea, evidența majoră a fierberii provine din datele studiului incluziunilor fluide, care arată capturarea eterogenă a fluidelor și raporturi fluid/gaz extrem de variabile (Bodnar et al., 1985).

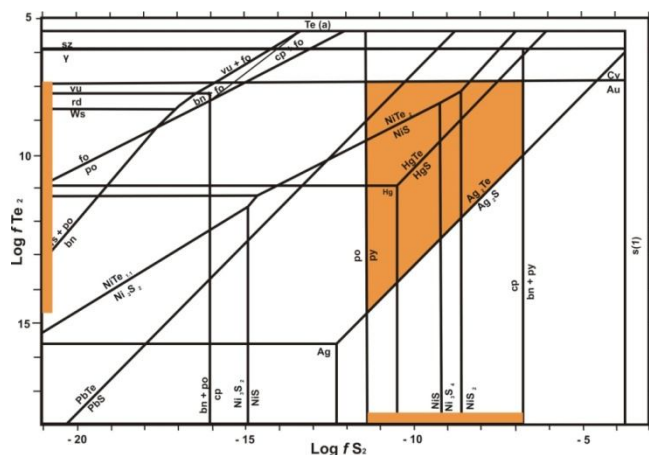


Fig. 18.2. Diagrama de fugacitate a telurului (f_{Te_2}) în funcție de fugacitatea sulfurului (f_{S_2}) a lui Afifi et al. (1988) cu domeniile de stabilitate ale fazelor minerale de telururi și sulfuri.

Rolul materiei organice. Prezența materiei organice (carbon organic) în rocile gazdă cretacee a contribuit, cel mai probabil, la crearea condițiilor locale favorabile precipitarii aurului. Materia organică induce schimbări ale potențialului redox al soluțiilor hidrotermale, deplasându-l de la oxidant la reducător. Carbonul organic putea contribui și la depunerea altor minerale metalice și de gangă (pirită, calcopirită, baritină).

Considerații privind tipul genetic al mineralizației de la Certej

“Low sulphidation” sau “intermediate sulphidation”?

Zăcămintul de la Certej a fost descris anterior drept o mineralizație epitermală de tip ‘low to intermediate sulphidation’ (Bundell et al., 2005; Kouzmanov et al., 2005). Rezultatele obținute în prezentul studiu obligă, totuși, la revizuirea acestei concepții.

În conformitate cu datele înregistrate în studiul de față, mineralizația de la Certej satisface majoritatea criteriilor pentru a fi clasificată în rândul depozitelor minerale epitermale de grad de sulfurare intermediar (“intermediate sulphidation epithermal deposits”) (John, 1999, 2000, Hedenquist et al., 2000, John & Wallace, 2000, Einaudi et al., 2003, Sillitoe & Hedenquist, 2003 and Gemmell, 2004), anume: prezența abundentă a sericitului, ansamblu de minerale metalice conținând sfalerit, galenă, tetraedrit și telururi, conținut scăzut de Fe în sfalerit (0,05-0,125 % molar Fe – după datele spectroscopiei Raman și 0-0,67 % masa Fe – după datele spectrometriei ED), cuarț hidrotermal în filoane/filonase, breccii și geode și, probabil, mediu de mineralizare puțin adânc (relativ la paleonivelul freatic). În diagrama fugacității sulfurului în funcție de temperatura de formare a lui Einaudi et al. (2003), mineralizația de la Certej se proiectează clar în câmpul depozitelor minerale de tip “intermediate sulphidation” (Fig. 18.3).

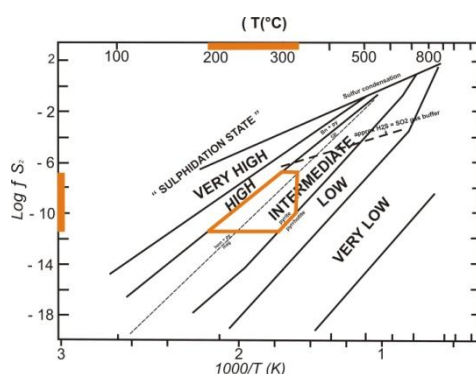


Fig. 18.3. Discriminarea diferitelor grade de sulfurare a mineralizațiilor epitermale în diagrama fugacității sulfurului în funcție de temperatură a lui Einaudi et al. (2003). Poziția zăcămintului Certej este marcată cu poligonul din centrul diagramei în acord cu intervalele de log fS₂ și 1000/T rezultate din acest studiu.

Tip Carlin?

Mineralizațiile de aur de tip Carlin au o origine complexă, care implică atât procese de mineralizare magmatic-hidrotermale cât și roci gazdă sedimentare (Muntean et al., 2011). Se poate pune, astfel, în mod justificat, întrebarea dacă nu cumva zăcămintul de la Certej aparține acestui tip genetic. Argumentul principal în favoarea unei asemenea interpretări îl constituie natura rocilor care găzduiesc mineralizația (șisturi argiloase și gresii cretacee). Aceste roci au furnizat un mediu reducător pentru fluidele hidrotermale metalifere determinând, în cele din urmă, precipitarea aurului. Unele dintre caracteristicile relevante ale mineralizației de Au de la Certej sunt compatibile cu o geneză de tip Carlin. Argumentele principale în favoarea ipotezei sunt următoarele: a) regimul geodinamic al Munților Apuseni de Sud este unul extensional în timpul proceselor de mineralizare (miocen) în care o amprentă de subducție, probabil moștenită, este

evidentă (ex. Roșu et al., 2004; Harris et al., 2013); b) mineralizația este, în esență, găzduită de roci sedimentare; c) aurul este conținut sub formă de particule extreme de fine (“aur invizibil”) asociate cu pirită arseniferă diseminată; d) tipul fluidului (sistem dominant H₂O-NaCl cu conținut de CaCl₂, MgCl₂ sau KCl) și temperaturile de formare (179-317 °C) sunt cel puțin parțial comaptibile; e) componenta de apă meteorică în sistem este presupusă în mod rezonabil pe baza datelor studiului; f) conținutul de H₂S al incluziunilor fluide (0-3,14 % molar la temperaturile de omogenizare) este compatibil cu media mineralizațiilor de Au de tip Carlin.

Cu toate acestea, două dintre caracteristicile majore ale zăcământului de Au de la Certej nu se potrivesc cu mineralizațiile clasice de tip Carlin (Hausen & Kerr, 1968): a) rocile sedimentare gazdă nu sunt în esență carbonatice la Certej, deși o componentă carbonatică este prezentă în secvențele de fliș cretacic (ex. ciment carbonatic în gresii și siltite); b) mineralizația de la Certej este evident asociată cu procese magmatice intrusive, iar fluidele hidrotermale mineralizatoare sunt, în mare parte, de origine juvenilă.

În concluzie, deși nu este identic cu mineralizațiile de Au de tip Carlin definite clasic, zăcământul de la Certej poate fi clasificat ca unul de tip Carlin într-un sens mai larg. Într-o astfel de accepțiune, originea în întregime non-juvenilă a fluidelor mineralizatoare și prezența unor roci gazdă carbonatice nu reprezintă condiții necesare pentru geneza minereului de tip Carlin. Această nouă incadrare genetică intenționează să accentueze caracterul “sediment-hosted” al zăcământului Certej, considerat definitiv pentru geneza mineralizației. Amestecul dintre fluidele magmatice și apa meteorică a jucat și el un rol important în geneza mineralizației de la Certej. Penetrarea apei meteorice spre nivele mai adânci, facilitată de prezența brecciilor și a fracturilor, a dus la scăderea temperaturii și la creșterea valorilor de pH. Astfel de schimbări ale condițiilor fizico-chimice au putut contribui la precipitarea sulfurilor și sulfosărilor metalelor prezente în zăcământ.

Capitolul 19. Concluzii

Mineralizația epitermală de la Certej asociată cu activitatea magmatică neogenă din Munții Apuseni de Sud, cu intruziunea corpului andezitic Băiaga în particular, prezintă trăsături specifice datorate interacțiunii complexe ale factorilor geologici, structurali, mineralogici și fizico-chimici.

Magma, în deplasarea sa de la NW spre SE în lungul unui plan abrupt de forfecare extensională, a provocat fisurarea intensă și breșificarea rocilor gazdă sedimentare de vârstă cretacică și neogenă. Această direcție a stresului a permis penetrarea și circulația ulterioară a fluidelor hidrotermale mineralizatoare. Vârsta K-Ar a illitului și adularului, minerale formate în etapele timpurii ale procesului, indică începutul activității hidrotermale aproximativ acum 12 Ma.

Pe lângă mineralizare, soluțiile hidrotermale au indus un metasomatism predominant potasic în corpul andezitic și, în particular, în cadrul rocilor gazdă sedimentare adiacente. Acesta a început cu o alterare potasică timpurie (cu formare de illit și feldspat potasic/adular) care apoi a trecut, odată cu răcirea soluțiilor, la o alterare de tip sericitic (cu formare de muscovit fin granular). Local, procese de alterare argilică marchează stadiul final al procesului hidrotermal.

Majoritatea parametrilor fizici și chimici ai fluidelor, cum sunt raportul fluid-rocă, cantitatea și tipul elementelor volatile/semi-volatile prezente, pH-ul și temperatura, au variat în limite largi în timpul activității hidrotermale. Compoziția și caracteristicile fizice ale incluziunilor fluide din cuarțul hidrotermal indică nu numai condiții de fierbere, cel puțin în fazele timpurii, mai fierbinți ale activității hidrotermale și la nivele mai adânci, dar și aportul de apă meteorică amestecată cu fluidele de origine preponderant magmatică. Acest aport a putut determina variația semnificativă a temperaturii și concentrației fluidelor hidrotermale. În final, au rezultat fluide apoase conținând NaCl, KCl și CO₂. Șisturile argiloase cretacice, ca rocile gazdă principale ale mineralizației, au contribuit la rândul lor cu anumite cantități de azot, metan și hidrogen sulfurat.

Încărcătura fluidelor hidrotermale este oglindită de către spectrul extrem de larg al mineralelor generate: sfalerit, pirită, gersdorffit, melonit, stibină, tetradrit, Ag nativ, hessit, silvanit, coloradoit, altait, telurit, stützit, nagyágit, petzit, jarosit, minerale APS (aluminium-phosphate-sulphate minerals), anataz, cuarț, calcit, dolomit, rodocrozit, gips, baritină. Aceste minerale s-au format într-o anumită ordine: mineralele de Te (cu excepția melonitului) au precipitat primele, fiind urmate de sulfuri (pirită, sfalerit și galenă), apoi de sulfosăruri. Pirită și sfaleritul s-au format în câteva generații.

Nu s-a găsit aur nativ în cursul prezentului studiu, dar au fost puse în evidență minerale cu conținut de Au (petzit, nagyágit și silvanit). Precipitarea lor pare să fi fost favorizată de mediul reducător creat de șisturile argiloase cretacice bogate în materie organică.

Analizele de microscopie electronică, analizele de difracție a razelor X și, mai ales, investigațiile microtermomterice și de spectroscopie Raman ale incluziunilor fluide s-au dovedit a reprezenta instrumente potrivite pentru atingerea scopurilor acestui studiu, anume “lămurirea principalelor procese genetice

specifice care au dus la formarea mineralizației aurifere epitermale de tip “intermediate sulphidation” de la Certej asociate andezitului de tip Băiaga”.

Datele de teren și rezultatele analitice obținute în cercetarea mineralizației de la Certej au permis: 1) clasificarea riguroasă a zăcămintului, 2) deducerea direcțiilor de circulație a fluidelor hidrotermale, 3) stabilirea evoluției lor fizice și chimice, și 4) elucidarea raporturilor dintre mineralizație și rocile gazdă. Printre multitudinea de minerale puse în evidență, unele au fost semnalate pentru prima dată în zăcămintul de la Certej (argint nativ, telur nativ, gersdorffit, altait, coloradoit, nagyágit, stützit, melonit, anataz, tellurit și minerale APS) și în zona de alterare supergenă a minereului exploatat (apjohnit, halotrichit, hexahidrit, copiapit, aluminocopiapit, pickeringit, jarosit, hydroniumjarosit, goethit, alunogen, gibbsit și voltait). Melonitul este semnalat și descris pentru prima oară în România.

Mineralizația de la Certej satisface criteriile pentru a fi clasificată în categoria zăcămintelor epitermale de tip ‘intermediate sulphidation’ și nu în acela a celor de tip ‘low-to-high sulphidation’ cum a fost considerat anterior. Caracteristici suplimentare sugerează includerea mineralizației de la Certej printre zăcămintele de tip Carlin.

Mulțumiri

În primul rând aș vrea să mulțumesc Doamnei Prof. Dr. Corina Ionescu pentru îndrumarea atentă și de un înalt nivel profesional a acestei cercetări și, nu mai puțin, pentru răbdarea și încurajările sale și ajutorul dat pentru depășirea inerentelor momente dificile întâmpinate în timpul elaborării formei finale a tezei.

Apreciez mult și mulțumesc pentru sprijinul valoros primit din partea firmei DevaGold S.A. Company (European Goldfields) și a companiei predecesoare Cuprumin Deva pentru facilitarea accesului, muncii de teren și eșantionării în ariile lucrărilor miniere subterane și în carieră la Certej.

Aduc mulțumiri colective personalului profesional și administrativ al Departamentului de Mineralogie și al grupului de cercetare LRG din cadrul Departamentului de Petrologie și Geochimie ale Universității Eötvös Lóránd din Budapesta pentru suportul permanent și prietenos pe parcursul mai multor ani în care am efectuat o bună parte a investigațiilor mele analitice și de laborator. Deasemenea, am beneficiat norm de sprijinul generos al colegilor mei de la Departamentul de Geologie al Universității Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca. Nu în mai mică măsură, am fost sprijinită prin asistența amabilă și competentă a personalului Departamentului de Mineralogie și Petrografie din Universitatea din Miskolc, Ungaria, unde am întreprins o parte din investigațiile mele analitice.

Țin să adresez mulțumiri speciale următoarelor persoane, care mi-au oferit suport tehnic și uman peste așteptări într-un spectru larg de domenii incluzând tehnici analitice și instrumente speciale, precum și asistență în procesarea, analizarea și vizualizarea computerizată a datelor:

- Enikő Bali, Márta Berkesi, Boglárka Kis, Kalin Kouzmanov, Erzsébet Tóth și András Fall – pentru sfaturi și consultații,
- Márta Berkesi și Tamás Váczi – în domeniul spectroscopiei Raman,
- Ferenc Lázár Forray – în analizele geochimice, tehnici GPS și procesarea computerizată a datelor,
- István Gatter, Ferenc Molnár, Csaba Szabó și Ioan Pinteș – în studiile de incluziuni fluide,
- Lucreția Ghergari † – în studiile de morfologia cristalelor și investigarea mineralelor argiloase,
- Ferenc Kristály și Tamás Weiszburg – în investigațiile de XRDP,
- Ferenc Kristály și Norbert Zajzon – în analizele cu microsonda electronică,
- István Márton – logistica lucrărilor de teren, investigații structurale, construirea hărții asistate de computer,
- Zsuzsa Molnár – investigații prin metoda activării cu neutroni (NAA),
- Emilia Mosonyi – interpretarea datelor structurale,
- Béláné Nagy – analize OES,
- Zoltán Pécskay – datarea radiometrică K-Ar a separatelor minerale,
- Monica Mereu – desenarea hărților asistată de computer.

Prof. Dr. Lucreția Ghergari † m-a ajutat mult în alegerea și definitivarea temei principale a acestui studiu. Îi sunt profund îndatorată.

În timpul anilor de studii doctorale am beneficiat de bursele de mobilitate oferite generos de către Ministerul Ungar al Educației, Fundația Koch Sándor și Programul CEEPUS.

Deasemenea, mulțumesc prietenilor mei, care m-au ascultat răbdător și m-au încurajat în momentele dificile în decursul anilor.

În sfârșit, aduc mulțumiri profunde membrilor familiei mele fără răbdarea, înțelegerea și dragostea cărora nu reușeam să duc la bun sfârșit această lucrare.

În încheiere cer scuze tuturor celor cu care am interacționat într-o manieră pozitivă și prietenească în timpul studiilor mele și pe care nu i-am menționat nominal aici mai degrabă din cauza ignoranței mele inocente decât din rea intenție sau resentimente.

Bibliografie

- Ackner, J., 1855, Mineralogie Siebenbürgens. mit Geognostischen en Andeutungen Hermannstadt. Druck und Verlag von Theodore Steinhausen, 392 p.
- Afifi, A.M., Kelly, W.C., Essene, E.J., 1988, Phase relations among tellurides, sulfides, and oxides. I. Thermochemical data and calculated equilibria; II. Applications to telluride-bearing ore deposits. *Economic Geology*, v. 83, p. 377-394 and 395-404.
- Alderton, D.H.M., Fallick, A.E., 2000, The Nature and Genesis of Gold-Silver-Tellurium Mineralization in the Metaliferi Mountains of Western Romania. *Econ Geol*, v. 95, p. 495-516.
- Allan, M.M., Yardley, B.W.D., 2007, Tracking meteoric infiltration into a magmatic-hydrothermal system. A cathodoluminescence, oxygen isotope and trace element study of quartz from Mt. Leyshon, Australia. *Chem. Geol.*, v. 240, p. 343-360.
- André-Mayer, A.-S., Leroy, J., Bailly, L., Chauvet, A., Marcoux, E., Grancea, L., Llosa, F., Rosas, J., 2002, Boiling and vertical mineralization zoning. a case study from the Apacheta low-sulphidation epithermal gold-silver deposit, southern Peru. *Miner. Deposita*, v. 37, p. 452-464.
- Apopei, A.I., Damian, G., Buzgar, N., 2012, A preliminary Raman and FT-IR spectroscopic study of secondary hydrated sulfate minerals from the Hondol open pit (Metaliferi Mts., Romania). *Rom. J. Min. Dep.*, v. 85, p. 1-6.
- Apopei, A.I., Damian, G., Buzgar, N., Milovska, S., Buzatu, A., 2014, New occurrences of hessite, petzite and stützite at Coranda-Hondol open pit (Certej gold-silver deposit, Romania). *Carpath. J. Earth Env. Sci.*, v. 9, p. 71-78.
- Berbeleac, I., Popa, T., Ioan, M., Iliescu, D., Costea, C., 1995, Main characteristics of Neogene volcanic-subvolcanic structures and hosted ore deposits in Metaliferi Mountains. *Geol. Maced.*, v. 9, p. 51-60.
- Berger, B.R., Eimon, P., 1983, Conceptual models of epithermal precious metal deposits. In: W.C. Shanks (Editor), *Cameron Volume on Unconventional mineral Deposits*, AIME Soc. Mining Eng., p. 191-205.
- Bodnar, R.J., Reynolds, T.J., Kuehn, C.A., 1985, Fluid inclusion systematic in epithermal system. *Rev. Econ Geol*, v. 2 - *Geology and geochemistry of epithermal systems*, p. 73-88.
- Bodnar, R.J., Vityk, M.O., 1994, Interpretation of microthermometric data for H₂O-NaCl fluid inclusions. In: *Fluid inclusions in minerals, methods and applications*, B. De Vivo and M. L. Frezzotti (Eds.), Virginia Tech. Blacksburg, VA, p. 117-130.
- Browne, P.R.L., 1978, Hydrothermal alteration in active geothermal fields. *Annu. Rev. Earth Pl. Sc.*, v. 6, p. 229-250.
- Browne, P.R.L., Ellis, A.J., 1970, The Ohaki-Brodlands hydrothermal area, New Zealand. *Mineralogy and related geochemistry. Am. J. Sci.*, v. 269, p. 97-131.
- Bundell, D., Arndt, N., Cobbold, P.R., Heinrich, C., 2005, Geodynamics and ore deposit evolution in Europe. *Ore Geol. Rev.*, p. 360.
- Canet, C., Franco, S.I., Prol-Ledesma, R.M., González-Partida, E., Villanueva-Estrada, R.E., 2011, A model of boiling for fluid inclusion studies. Application to the Bolaños Ag-Au-Pb-Zn epithermal deposit, Western Mexico. *J. Geochem. Explor.*, v. 110, p. 118-125.
- Ciobanu, C.L., Cook, N.J., Tămaş, C.G., Leary, S., Manske, S., O'Connor, G.V., Minuţ, A., 2004, Tellurides-gold-base metal associations at Roşia Montană. The role of hessite as gold carrier. In: Cook, N.J. and Ciobanu, C.L. (Eds.), *IGCP International Field Workshop Project 486, Alba Iulia, 2004, Intern. As. Geol. Ore Dep. Guidebook Series*, v. 12, p. 187-202.
- Cioflică, G., Jude, R., Lupulescu, M., 1992, Cupriferous metallization processes associated with Upper Cretaceous-Eocene magmatites from Romania. *Rom. J. Mineral.*, v. 76, p. 1-16.
- Cioflică, G., Jude, R., Lupulescu, M., Ducea, M., 1996, Lower crustal origin of the Late Cretaceous-Eocene arc magmatism in the western part of the South Carpathians, Romania. In: *Terranes of Serbia*, Knežević, V., Krstić, B. (Eds.), Faculty of Mining and Geology and Committee for Geodynamics of Serbian Academy of Science and Art, Belgrade, p. 103-107.
- Cole, D.R., Drummond, S.E., 1986, The effect of transport and boiling on Ag/Au ratios in hydrothermal solutions. a preliminary assessment and possible implications for the formation of epithermal precious-metal ore deposits. *J. Geochem. Explor.*, v. 25, p. 45-79.
- Cook, N.J., Ciobanu, C.L., Capraru, N., Damian, G., Cristea, P., 2005, Mineral assemblages from the vein salband at Săcărâmb, Golden Quadrilateral, Romania. II. Tellurides. *Miner. Petrol.*, v. 43, p. 47-55.
- Corbett, G.J., and Leach, T.M., 1998, Southwest Pacific gold-copper systems. Structure, alteration and mineralization. *Soc. Econ. Geo. Spec. Pub.*, v. 6, p. 238.
- Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J., 2003, *Rock-Forming Minerals*, 3A. 2nd ed. Geol. Soc. London, 712 p.
- Di Benedetto, F., Bernadini, G.P., Costagliola, P., Plant, D., and Vaughan, D.J., 2005, Compositional zoning in sphalerite crystals. *Am. Mineral.*, v. 90, p. 1384 - 1392.
- Einaudi, M.T., Hedenquist, J.W., Inan, E.E., 2003, Sulphidation State of Fluids in Active and Extinct Hydrothermal Systems. Transition from Porphyry to Epithermal Environments. *Econ. Geol., Sp.Publ.*, 10, p. 285-313.
- Fadda, S., Fiori, M., Grillo, S.M., 2005, Chemical variations in tetrahedrite-tennantite minerals from the Furtei epithermal Au deposit, Sardinia, Italy: Mineral zoning and ore fluids evolution. *Bulgarian Academy of Sciences, Geochemistry, Mineralogy and Petrology, IGCP Project 486, 2005 Field Workshop, Kiten, 14-19 September 2005*, v. 43, p. 79-84.
- Fichtel, J.E., 1780, *Beytrag zur Mineralgeschichte von Siebenbürgen*, I-II. Nürnberg, 158 p.
- Gál, Á., Kristály, F., Szakács, A., Molnár, F., Weiszbürg, T.G., 2010, Illite and kaolinite in the Coranda low sulphidation type epithermal deposit, Apuseni Mts., Romania. *Acta Mineral.-Petrogr., Abstr. series*, v. 6, p. 295.
- Gammons, C.H., Williams-Jones, A.E., 1997, Chemical mobility of gold in the porphyry-epithermal environment. *Econ. Geol.*, v. 92, p. 45-59.

- Gemmell, J.B., 2004, Low and intermediate sulphidation epithermal deposits. 24th Gold Workshop, CODES Sp. Publ., v. 5, p. 57-63.
- Ghițulescu, T.P., Socolescu, M., 1941, Etude géologique et minière des Monts Métallifères (Quadrilatère aurifère et régions environnantes). An. Inst. Geol. Rom., v. 21, p. 181-464.
- Gifkins, C.C., Allen, R.L., McPhie, J., 2005, Apparent welding textures in altered pumice-rich rocks. J. Volcanol. Geotherm. Res., v. 142, p. 29-47.
- Giggenbach, W.F., 1984, Mass transfer in hydrothermal alteration systems – A conceptual approach. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 48, p. 2693-2711.
- , 1997, The origin and evolution of fluids in magmatic-hydrothermal systems. In Barnes, H. L., ed., Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 3rd ed., John Wiley & Sons New York, p. 737–796.
- Goldstein, R.H., Reynolds, T.J., 1994, Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals: SEPM (Soc. Sedim. Geol.), Short Course Notes, v. 31, p. 1-213.
- Götze, J., 1998, Geochemistry and provenance of the Altendorf feldspathic sandstone in the Middle Bunter of the Thuringian basin (Germany): Chem. Geol., v. 150, p. 43-61.
- Götze, J., Plötze, M., Graupner, T., Hallbauer, D.K., Bray, C.J., 2004, Trace element incorporation into quartz: A combined study by ICP-MS, electron spin resonance, cathodoluminescence, capillary ion analysis, and gas chromatography. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 68, p. 3741-3759.
- Götze, J., Plötze, M., Habermann, D., 2001, Cathodoluminescence (CL) of quartz: origin, spectral characteristics and practical applications. Mineral. Petrol., v. 71, p. 225-250.
- Gubareva, D.B., Stenina, N.G., Gutakovsky, A.K., 1999, Crystal chemical features of water and impurity incorporation in natural quartz. Mater. Struct., v. 6, p. 124-128.
- Harangi, S., Lenkey, L., 2007, Genesis of the Neogene to Quaternary volcanism in the Carpathian–Pannonian region. role of subduction, extension and mantle plume: GSA Spec. Pap., v. 418, p. 67–92.
- Harris, C.T., Peacey, J.G., Pickles, C.A., 2013, Selective sulphidation and flotation of nickel from a nickeliferous laterite ore. Minerals Eng., v. 54, p. 21-31.
- Hashimoto, T., 2008, An overview of red-thermoluminescence (RTL) studies on heated quartz RTL application to dosimeter and dating. Geochronometria, v. 30, p. 9-16.
- Hausen, D.M., Kerr, P.F., 1968, Fine gold occurrence at Carlin, Nevada. : in Ridge, J.D., ed., Ore deposits of the United States, 1933–1967: New York, Am. Inst. Mining Eng., v. 1, p. 908–940.
- Hedenquist, J.W., Arribas, A., Jr., Reynolds, T.J., 1998, Evolution of an intrusion-centered hydrothermal system: Far Southeast-Lepanto porphyry and epithermal Cu-Au deposits, Philippines. Econ. Geol., v. 93, p. 373–404.
- Hedenquist, J.W., Arribas, R.A., Gonzalez-Urien, E., 2000, Exploration for epithermal gold deposits. Rev. Econ. Geol., v. 13, p. 245-277.
- Heinrich, C.A., 2005, The physical and chemical evolution of low-salinity magmatic fluid at the porphyry to epithermal transition. A thermodynamic study: Miner. Deposita, v. 39, p. 864–889.
- Herbich, F., 1873, On the systematics of eruptive rocks in Transylvania (in Hungarian). Erdélyi Múzeum Egyesület Évkönyve, v. 6, p. 141-146.
- Higashi, S., 2000, Ammonium-bearing mica and mica / smectite of several pottery stone and pyrophyllite deposits in Japan: their mineralogical properties and utilization. Appl. Clay Sci., v. 16, p. 171-184.
- Hosaka, M., Miyata, T., Sunagawa, I., 1995, Growth and morphology of quartz crystals synthesized above the transition temperature. J. Cryst. Growth, v. 152, p. 300-306.
- Inkey, B., 1885, Geological and mining conditions of Săcărâmb. Magyar Természettud. Társ., v. VIII, p. 175. (in Hungarian).
- Ioan, M., Șimon, G., Alderton, D.H.M., 1993, A new occurrence of tellurides at Măgura Hondol, Metaliferi Mountains, Romania. Rom. J. Mineral., v. 76, p. 25.
- Ionescu, C., and Hoeck, V., 2010, Mesozoic ophiolites and granitoids in the Apuseni Mts. RO2 Field trip guide, IMA-2010. Acta Mineral. Petrogr. (Szeged). Field Guide Series, v. 20, p. 1-45.
- Jébrak, M., 1997, Hydrothermal breccias in vein-type ore deposits. A review of mechanisms, morphology and size distribution. Ore Geol. Rev., v. 12, p. 111-134.
- Jobson, D.H., Boulter, C.A., Foster, R.P., 1994, Structural controls and genesis of epithermal gold-bearing breccias at the Lebung Tandai mine, Western Sumatra, Indonesia. J. Geochem. Explor., v. 50, p. 409-428.
- John, D.A., 1999, Magmatic influence on characteristics of Miocene low-sulphidation Au-Ag deposits in the northern Great Basin. Geol. Soc. Am. Abstr. Program, v. 31, p. A-405.
- , 2000, Magmas and Miocene low-sulphidation Au-Ag deposits in the northern Great Basin. Geol. Soc. Am. Abstr. Program, v. 31, p. A-250.
- John, D.A., Wallace, A.R., 2000, Epithermal gold-silver deposits related to the northern Nevada rift, in Cluer, J.K., Price, J.G., Struhsacker, E.M., Hardyman, R.F., and Morris, C.L., ed., Geol.ore deposit+ 2000. The Great Basin and beyond. Symp. Proceed., Geol. Soc. of Nevada, Reno, v. 1, p. 155-175.
- Kawasaki, M., 1995, Effect of Al upon the morphology of synthetic quartz crystals. J. Cryst. Growth, v. 155 p. 75-80.
- , 2003, Growth-induced inhomogeneities in synthetic quartz crystals revealed by the cathodoluminescence method. J. Cryst. Growth, v. 247, p. 185-191.
- Koch, A., 1885, Critical overview of minerals from Transylvania (in Hungarian). Orvos-Természettud. Társ., Cluj, p. 211.
- Kouzmanov, K., Ivășcanu, P., and O'Connor, G., 2005, 1-1: Porphyry Cu–Au and epithermal Au–Ag deposits in the southern Apuseni Mountains, Romania: South Apuseni Mountains district: Lat. 46°03' N, Long. 22°58' E. Ore Geol. Rev., v. 27, p. 46–47.

- Lattanzi, P., 1991, Applications of Fluid Inclusions in the Study and Exploration of Mineral Deposits. *Eur. J. Mineral.*, v. 3, p. 689-701.
- Leary, S., O'Connor, G.V., Minuț, A., Tămaș, C.G., Manske, S., Howie, K., 2004, The Roșia Montană ore deposit: in Cook, N.J., and Ciobanu, C.L., eds., Au-Ag-telluride deposits of the Golden Quadrilateral, Apuseni Mts., Romania: IGCP International Field Workshop Project 486, Alba Iulia, 2004, International Association for the Geology of Ore Deposits, Guidebook Series 12, p. 89-98.
- Lusk, J., Scott, S.D., Ford, C.E., 1993, Phase relations in the Fe–Zn–S system to 5 Kbars and temperatures between 325 and 150 °C: *Econ. Geol.*, v. 88, p. 1880–1903.
- Meunier, A., 2005, Hydrothermal process-thermal metamorphism. Springer New York, 415 p.
- Milu, V., Leroy, J.L., and Piantone, P., 2003, The Bolcana Cu–Au ore deposit (Metaliferi Mountains, Romania): first data on the alteration and related mineralisation. *Compt. Rend. Geosci.*, v. 335, p. 671-680.
- Monecke, T., Kempe, U., Götze, J., 2002, Genetic significance of the trace element content in metamorphic and hydrothermal quartz: a reconnaissance study. *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 202, p. 709-724.
- Muntean, J.L., Cline, J.S., Simon, A.C., Longo, A.A., 2011, Magmatic-hydrothermal origin of Nevada's Carlin-type gold deposits. *Nat. Geosci.*, v. 4, p. 122-127.
- Naden, J., Kiliyas, S.P., Leng, M.J., Cheliotis, I., Shepherd, T.J., 2005, Do fluid inclusions preserve $\delta^{18}\text{O}$ values of hydrothermal fluids in epithermal systems over geological time? Evidence from paleo- and modern geothermal systems, Milos island, Aegean Sea. *Chem. Geol.*, v. 197, p. 143–159.
- Pécskay, Z., Lexa, J., Szakács, A., Balogh, K., Seghedi, I., Konečný, V., Kovács, M., Márton, E., Kaličiak, M., Széky-Fux, V., Póka, T., Gyarmati, P., Edelstein, O., Roșu, E., Zeč, B., 1995, Space and time distribution of Neogene-Quaternary in the Carpatho-Pannonian Region. *Acta Vulcanol.*, v. 7, p. 15-28.
- Pécskay, Z., Lexa, J., Szakács, A., Seghedi, I., Balogh, K., Konečný, V., Kovács, M., Márton, E., Zelenka, T., Póka, T., Fülöp, A., Panaiotu, C., Cvetković, V., 2006, Geochronology of Neogene-Quaternary magmatism in the Carpathian arc and Intra-Carpathian area: a review. *Geol. Carpath.*, v. 57, p. 511-530.
- Pricopie, M., Tușa, L., Cristea, P., Căpraru, N., Márton, I., 2004, Geology of the Certej project and a new model for high-grade gold mineralisation hosted within the Dealu Grozii-Hondol parameter (Certej deposit). *IAGOD: Guidebook Series*, v. 12, p. 105-110.
- Primics, G., 1888, Geological observations in the territory of the Cetraș Mountains. *Földtani közlöny*, v. XVIII, p. 5-31. (in Hungarian).
- Robb, L., 2005, Introduction to ore-forming processes, Wiley-Blackwell, Oxford, 373 p.
- Roedder, E., 1962, Studies of fluid inclusions I: Low Temperature application of dual purpose freezing and heating Stage. *Econ. Geol.*, v. 57, p. 1045-1061.
- Roșu, E., Pécskay, Z., Ștefan, A., Popescu, G., Panaiotu, C., Panaiotu, C.E., 1997, The evolution of the Neogene volcanism in the Apuseni Mountains (Romania): Constrain from new K-Ar data. *Geol. Carpath.*, v. 48, p. 353-359.
- Roșu, E., Seghedi, I., Downes, H., Alderton, D.H.M., Szakács, A., Pécskay, Z., Panaiotu, C., Panaiotu, C.E., Nedelcu, L., 2004, Extension-related Miocene calc-alkaline magmatism in the Apuseni Mountains, Romania: Origin of magmas. *Schweiz. Miner. Petrog.*, v. 84, p. 153-172.
- Rudnick, R., and Gao, S., 2003, Composition of the continental crust. In: Holland, H. and Turekian, K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*, v. 3, p. 1-64.
- Saccani, E., Nicolae, I., Tassinari, R., 2001, Tectono-magmatic setting of the ophiolites from the South Apuseni Mountains (Romania). *Petrological and geochemical evidence. Ofioliti*, v. 26, p. 9–22.
- Seghedi, I., Downes, H., Szakács, A., Mason, P.R.D., Thirlwall, M.F., Roșu, E., Pécskay, Z., Márton, E., Panaiotu, C., 2004, Neogene–Quaternary magmatism and geodynamics in the Carpathian–Pannonian region: a synthesis. *Lithos*, v. 72, p. 117-146.
- Sillitoe, R.H., Hedenquist, J.W., 2003, Linkages between volcanotectonic settings, ore-fluid compositions, and epithermal precious-metal deposits. *Soc. Econ. Geol. Sp. Publ.*, v. 10, p. 315-343.
- Șimon, G., Alderton, D.H.M., Bleser, T., 1994, Arsenian nagyágite from Săcărâmb, Romania; a possible new mineral species. *Mineral. Mag.*, v. 58, p. 473-478.
- Șimon, G., Alderton, D.H.M., Stumpfl, E.F., Bleser, T., 1995, Telluriantimony in Romania; first occurrences in Europe. *Mineral. Petrol.*, v. 53, p. 115-124.
- Steele-MacInnis, M., Lecumberri-Sanchez, P., Bodnar, R.J., 2012, HokieFlincs_H₂O–NaCl: A Microsoft Excel spreadsheet for interpreting microthermometric data from fluid inclusions based on the PVTX properties of H₂O–NaCl. *Comput. Geosci.*, v. 49, p. 334-337.
- Sunagawa, I., Berhardt, H.-J., Schmetzer, K., 1999, Texture formation and element partitioning in trapiche ruby. *J. Cryst. Growth*, v. 206, p. 322-330.
- Swamy, V., Saxena, S.K., Sundman, B., Zhang, J., 1994, A thermodynamic assessment of silica phase diagram. *J. Geophys. Res.*, v. 99B, p. 11787–11794.
- Udubașa, G., 1993, TX constraints of ore parageneses with some case studies. *Rom. J. Min.*, v. 76 p. 7-13.
- Udubașa, G., Istrate, G., Văluoreanu, M., 1979, Metallogenesis in the Coranda-Hondol area, Metaliferi Mountains. *D.S. Inst. Geol. Geofiz.*, v. 67 (2), p. 197-232.
- Udubașa, G., Strusievicz, R.O., Dafin, E., Verdeș, G., 1992, Mineral occurrences in the Metaliferi Mts., Romania. *Rom. J. Min.*, v. 75 p. 1-35.
- Van den Kerkhof, A.M., and Hein, U.F., 2001, Fluid inclusion petrography. *Lithos*, v. 55, p. 27-47.
- von Hingenau, O.F., 1857, Geologisch-bergmännische Skizze des Bergamtes Nagyág und seiner nächsten Umgegend. *Jahrb. der k.k. Geol. Reichs.*, v. 8, p. 82-143.