

UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI, CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE BIOLOGIE ȘI GEOLOGIE
DEPARTAMENTUL DE GEOLOGIE

TEZĂ DE DOCTORAT

Rezumat

Reinterpretări metalogenetice ale zăcămintelor epitermale
asociate vulcanismului neogen din câmpul metalogenetic Băiuț,
districtul Baia Mare

Conducător științific:

Conf. dr. *habil.* Călin Gabriel Tămaș

Doctorand:

Réka Kovács

Cluj-Napoca

2024

Cuprins

1. Introducere.....	3
2. Geologia regiunii.....	3
3. Geologia districtul metalogenetic Baia Mare.....	5
4. Geologia perimetrului Băiuț.....	8
4.1. Geologia zăcământului Breiner	8
4.2. Geologia zăcământului Văratec.....	9
4.3. Geologia zăcământului Cisma/Poiana Botizii.....	10
5. Materiale și metode de studiu.....	10
6. Rezultate obținute asupra zăcământului Breiner.....	10
7. Rezultate obținute asupra zăcământului Văratec.....	11
7.1 Mineralizații identificate în zăcământul Văratec.....	11
7.2 Depozit de sinter silicios.....	12
8. Rezultate obținute asupra zăcământului Cisma.....	14
9. Analize izotopice.....	17
10. Interpretarea rezultatelor.....	18
11. Concluzii.....	26
12. Bibliografie.....	29

Cuvinte cheie: enargit, famatinit, luzonit, Breiner, Văratec, Cisma, Băiuț, districtul metalogenetic Baia Mare

1. Introducere

Teza de doctorat intitulată "*Reinterpretări metalogenetice ale zăcămintelor epitermale asociate vulcanismului neogen din câmpul metalogenetic Băiuț, districtul Baia Mare*" a fost realizată sub conducerea științifică a Conf. univ. dr. *habil.* Călin Gabriel Tămaș la Școala Doctorală de Geologie Teoretică și Aplicată, Universitatea Babeș-Bolyai din Cluj-Napoca. Prezenta cercetare își propune să actualizeze înțelegerea secțiunii estice a districtului metalogenetic neogen Baia Mare, o concentrație semnificativă de minereuri polimetalice și subordonat de aur – argint din Europa. Obiectivul principal a fost documentarea, studiul și identificarea naturii alterărilor hidrotermale și mineralizației epitermale din câmpul minier Băiuț, respectiv zăcămintele Breiner, Văratec și Cisma. Cercetarea de teren a fost realizată pentru a identifica și caracteriza rocile gazdă, alterațiile hidrotermale și minereurile. S-au colectat eșantioane reprezentative pentru studii mineralogice și petrografice detaliate, inclusiv analize chimice multi-element și analize izotopice ale plumbului din minereuri. Rezultatele, adunate între 2017 și 2024, au fost prezentate la 6 manifestări științifice și publicate în 7 reviste de specialitate, 3 serii de lucrări ale conferințelor și 4 volume de rezumate. Trei dintre articolele publicate au apărut în reviste indexate Web of Science.

2. Geologia regiunii

Carpații fac parte din regiunea carpato-panoniană, legând Alpii de Est cu Balcanii. Această regiune constă din două microplăci, Alcapa și Tisia (fig.2.1), separate de linia/falia Mediană Ungară (Csontos și Nagymarosy, 1998). Microplăcile Alcapa și Tisia au avut evoluții tectonice distincte în timpul Mezozoicului și Cenozoicului, marcate de mișcări de rotație opuse și translații diferite (Csontos et al., 1992; Csontos, 1995; Seghedi et al., 1998; Márton et al., 1992; Pătrașcu et al., 1994; Panaiotu et al., 1996). Arcul carpatic a rezultat din coliziunea dintre plăcile africană și europeană în timpul închiderii Oceanului Tethys (Royden, 1988; Csontos et al., 1992). Activitatea vulcanică neogen-cuaternară în regiunea carpato-panonică a avut loc pe ambele microplăci Alcapa și Tisia, formând un lanț vulcanic în România, în partea interioară a arcului carpatic, constituind centura cea mai vestică a Carpaților Orientali.

Arcul vulcanic din Carpații Orientali este rezultatul proceselor de subducție, coliziune, post-coliziune și extensie care au avut loc între plăcile Europa de Est și Tisia-Dacia (Seghedi și Downes, 2011). Activitatea vulcanică în Carpați a început cu vulcanism felsic calco-alkalin

în Eggenburgian (21-18 Ma, Aquitanian-Burdigalian), urmată de un vulcanism felsic intermediar și calco-alkalin în Eggenburgian-Pannonian (18-8 Ma, Burdigalian-Tortonian), și s-a încheiat cu vulcanism bazaltic alcalin în Pannonian-Cuaternar (10-0.1 Ma, Tortonian-Messinian). Seghedi și Downes (2011) clasifică rocile vulcanice din regiunea carpato-panonică în patru grupuri pe baza variațiilor SiO_2 vs. $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$: calco-alkalin, Na-alkalin, K-alkalin, și ultra-K. Grupul calco-alkalin include roci piroclastice felsice miocene, roci calco-alkaline din miocen - cuaternare, roci adakitice cu raporturi ridicate Sr/Y și subgrupuri de tranziție cu conținut ridicat de Nb. Rocile Na-alkaline au format câmpuri vulcanice monogenetice în timpul miocenului târziu până în cuaternar. Vulcanismul K-alkalin include vulcani de platou de mare volum în bazinul Stiria, în timp ce vulcanismul ultra-K este rar, reprezentat de vulcani îngropați de leucitit și lamproit (Seghedi et al., 2008).

În Munții Gutâi au fost identificate două tipuri distincte de activitate vulcanică: 1) vulcanism acid legat de caldere, care a început în urmă cu aproximativ 15,4 milioane de ani (Fülöp, 2002, 2003), rezultând într-un ansamblu complex de ignimbrite și echivalentele lor redepozitate în partea sud-vestică a zonei vulcanice; și 2) vulcanism intermediar multifazic, desfășurat între 13,4 și 7,0 milioane de ani în urmă (Kovacs și Fülöp, 2003), care a dus la formarea unor structuri vulcanice variate, incluzând vulcani compoziți, domuri extrusive și intruziuni (Kovacs et al., 2017). Activitatea metalogenetică complexă a districtului Baia Mare este asociată cu vulcanismul intermediar, reprezentat de bazalte, riolite, andezite, bazaltic andezite (Iancu și Kovacs, 2010).

Structurile vulcanice cheie includ andezite, dacite și bazalte (Kovacs et al., 2017) asociate cu activitate metalogenetică semnificativă. Linia Mediană Bogdan Vodă-Dragoș Vodă, orientată est-vest și situat în sudul Munților Gutâi, reprezintă secțiunea cea mai estică a Liniei Mediane Ungare (Csontos și Nagymarosy, 1998, Tischler et al., 2007) și a jucat un rol important în formarea zăcămintelor minerale din districtul metalogenetic Baia Mare, servind ca un control structural major (Neubauer et al., 2005).

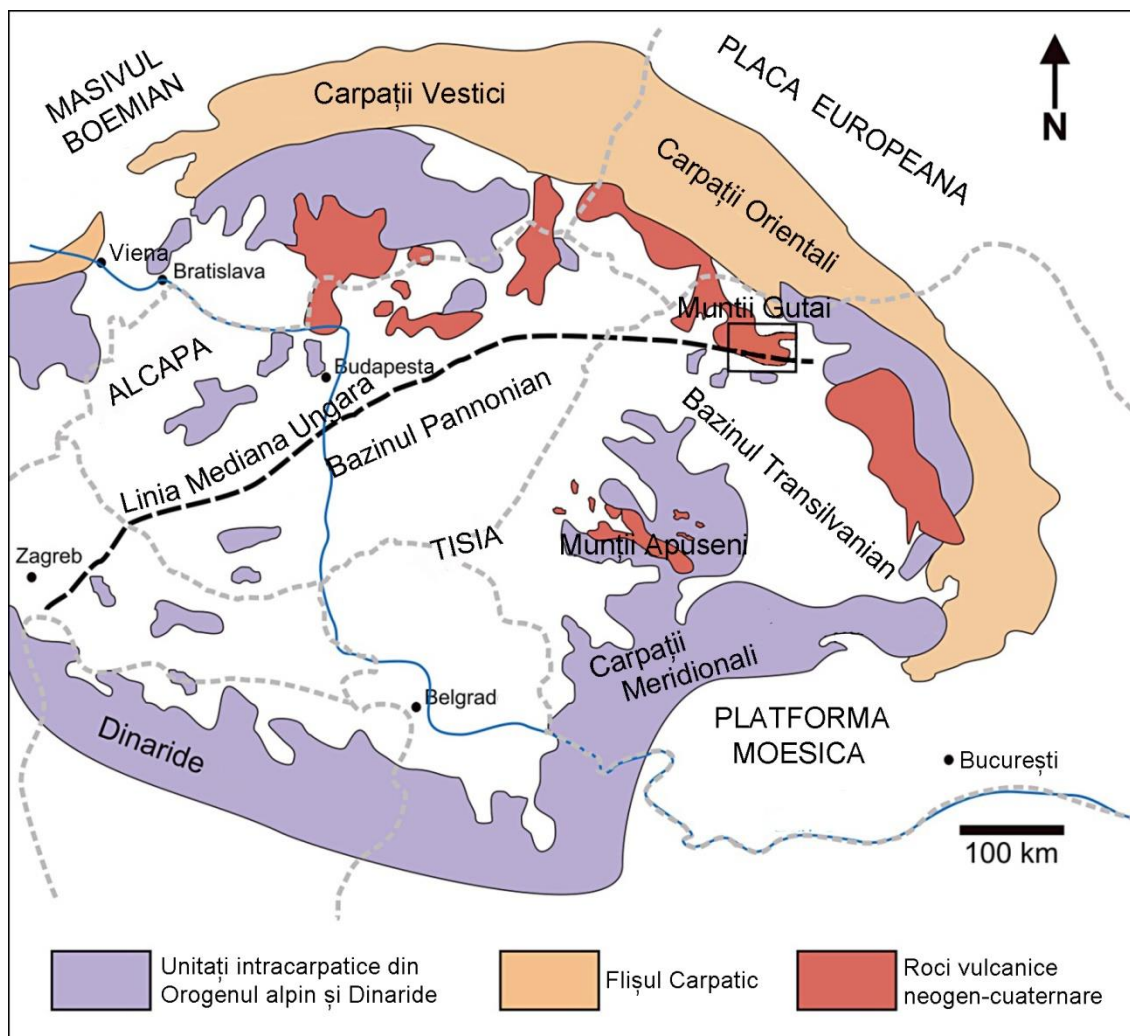


Fig. 2.1. Hartă geotectonică simplificată a Regiunii Carpato-Panonică. Dreptunghiul negru indică locația Munților Gutâi (modificată după Neubauer et al., 2005; Kovacs și Fülöp, 2010).

3. Geologia districtului metalogenetic Baia Mare

Districtul metalogenetic Baia Mare (fig. 3.1) este situat în partea de sud a Munților Gutâi și constă din zeci de zăcăminte de Pb-Zn-Cu și Au-Ag (Borcoș et al., 1984). Localizarea zăcămintelor din district este controlată structural de sistemul de falii Bogdan Vodă-Dragoș Vodă, orientat est-vest, situat de-a lungul părții sudice a Munților Gutâi. Datele din minerit și foraje, imaginile satelitare și anomaliile gravitaționale indică faptul că falia este parțial acoperită de roci vulcanice neogene, deși este bine expusă în secțiunea estică a districtului Baia Mare (Grancea et al., 2002). Controlul magmatic al zăcămintelor este dat de un pluton situat de-a lungul Munților Gutâi sudici, identificat prin metode geofizice și foraje (Grancea et al., 2002).

Districtul metalogenetic Baia Mare este împărțit în trei subdistricte (Borcoș et al., 1974; Kovacs și Fülöp, 2010):

1. Ilba-Nistru (Pb-Zn-Cu±Au, Ag);
2. Săsar-Dealul Crucii (Au, Ag);
3. Herja-Băiuț (Pb-Zn-Cu și Au-Ag).

Zăcămintele sunt asociate cu vulcanismul calco-alkalin intermediar și sunt considerate de mulți autori ca aparținând categoriei sau tranziției dintre *low* și *high sulfidation*. Corpurile de minereuri apar în principal sub formă de filoane (Iancu și Kovacs, 2010; etc.), în timp ce *stockwork*-urile, *breccia dykes* și *breccia pipes* apar subordonat (Gurău et al., 1970; Tămaș, 2002; Iancu și Kovacs 2010), prezentând o zonare geochimică verticală clară (Manilici et al., 1965; Mârza, 2002; Mariaș, 2005).

Bailly et al. (1998) și Grancea et al. (2002) au identificat cinci etape de depunere a minereurilor în districtul Baia Mare, după cum urmează:

1. etapa Fe cu hematit, magnetit, wolframit și scheelit;
2. etapa Cu-Bi-(W) cu calcopirită, pirită, covellit, sulfuri de bismut și sulfosăruri cu aur subordonat;
3. etapa Pb-Zn cu sfalerit, galenă, calcopirită, tetraedrit, tennantit și aur în cuarț, adular, illit/smectit, rodonit, calcit, kutnohorit și gangă de rodocrozit;
4. etapa Sb cu bournonit, tetraedrit, stibină, aur subordonat și realgar și auripigment rar;
5. etapa Au-Ag cu aur, proustit/pirargirit, pearceit/polibazit și arsen nativ.

Măsurătorile de vârstă radiogenă indică faptul că activitatea hidrotermală din districtul metalogenetic Baia Mare este de vârstă panoniană (11,5-7,9 Ma; Lang et al. (1994) și Kovacs et al. (1997b)). Conform Lang et al. (1994) și Kovacs et al. (1997b), zăcămintele din subdistrictele Ilba-Nistru și Săsar-Dealul Crucii sunt de vârstă panonian inferior (11,5-10,0 Ma), în timp ce cele din subdistrictul Herja-Băiuț sunt de vârstă panonian superior (9,4-7,9 Ma). Progresia în vârstă a zăcămintelor de minereuri de la vest la est reflectă progresia în vârstă a vulcanismului, cu un decalaj de aproximativ 1 Ma între vulcanism și depunerea minereurilor (Mariaș, 2005).

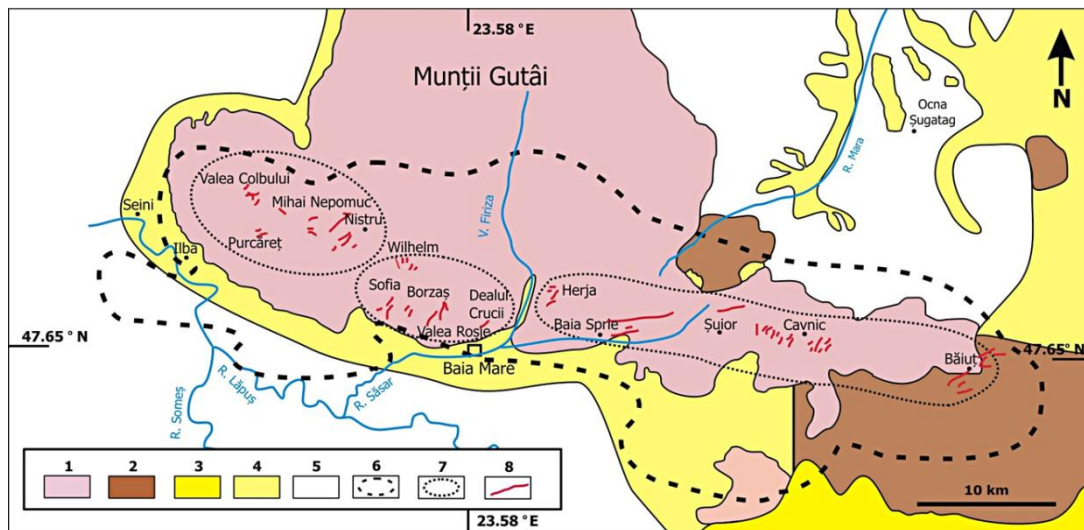
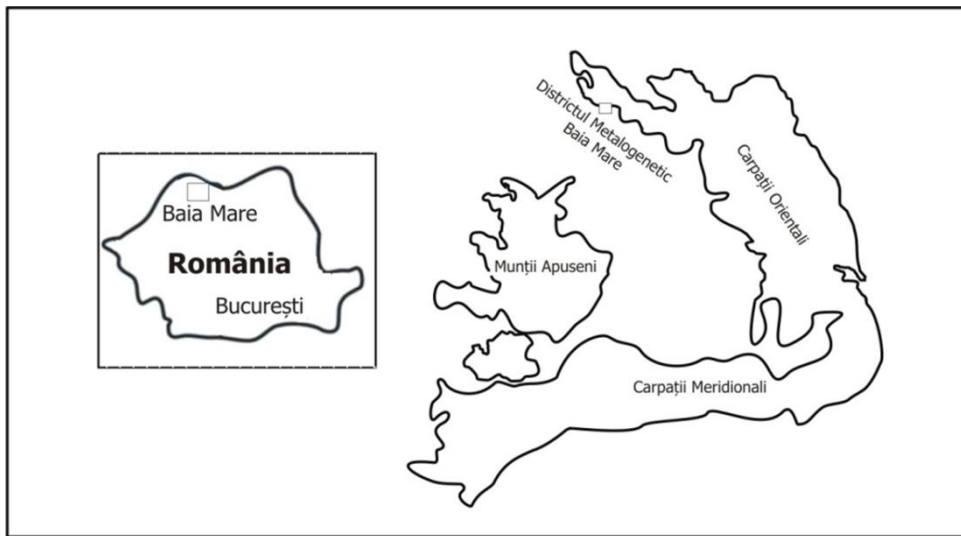


Fig. 3.1. Harta geologică simplificată a districtului metalogenetic Baia Mare (redesenată după Kovacs și Fülöp, în Iancu și Kovacs, 2010; Kovacs et al., 2017; Kovács și Tămaș, 2020): 1) roci vulcanice neogene din Munții Gutâi; 2) roci sedimentare paleogene din jurul Munților Gutâi; 3) roci sedimentare oligocene-miocene; 4) roci sedimentare neogene; 5) roci sedimentare cuaternare; 6) conturul plutonului subjacent; 7) subdistricte metalogenetice (de la vest spre est): Ilba-Nistru; Săsar-Dealul Crucii; Herja-Băiut; 8) corpuri de minereu: filoane, corpuri de brechie (*dyke, pipe*), stockwork.

4. Geologia perimetrului Băiuț

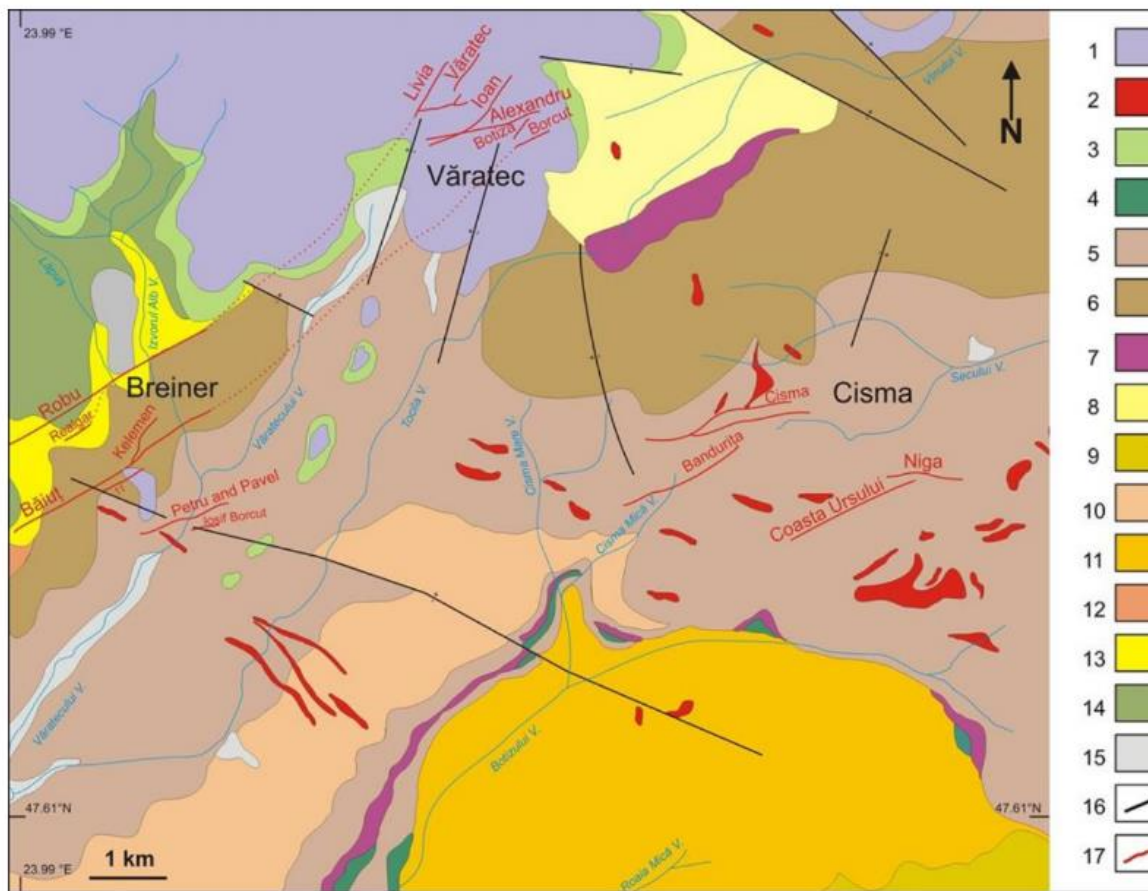


Fig. 4.1. Harta geologică simplificată a câmpului metalogenetic Băiuț (modificată după Săndulescu și Russo-Săndulescu, 1981 și Mariaș, 2005; din Kovacs și Tămaș, 2020): 1) andezite piroxenice pontiene; 2) roci vulcanice neogene; 3) formațiuni andezitice vulcano-sedimentare pontiene (odessian); 4) marne și marnocalcare cărămizii senonian-turoniene; 5) fliș șistos nisipos paleocen-eocen; 6) fliș nisipos lutețian; 7) argile negre și vișinii paleocene-eocene; 8) fliș șistos nisipos priabonian; 9) argile, marne, șisturi marnoase, gresii lutețian-priaboniene; 10) gresii și marne oligocene (?); 11) fliș nisipos oligocen-miocen inferior cu intercalații de fliș nisipos marnos; 12) gresii și tufuri badeniene; 13) marne și nisipuri volhynian-bessarabian; 14) marne și nisipuri odessiene; 15) depozite holocene; 16) falii; 17) filoane.

4.1. Geologia zăcămintului Breiner

Zăcămintul Breiner este situat la limita vestică a câmpului metalogenetic Băiuț. Conform lui Săndulescu și Russo-Săndulescu (1981), zăcămintul Breiner este definit de prezența flișului nisipos din Paleocen-Eocen, flișului nisipos paleogen (Lutetian), împreună cu gresii și tufuri neogene (Badenian), marne și nisipuri Volhynian-Bessarabian și Odessian, precum și marne

și nisipuri Odessian. Rocile magmatice sunt reprezentate de microdiorite, andezite (Săndulescu și Russo-Săndulescu, 1981). Rocile vulcanice au fost afectate de o serie de alterații hidrotermale reprezentate prin silicificare, adularizare și sericitizare (Costin, 2000). Structurile filoniene principale, cum ar fi Petru și Pavel, Băiuț și Robu, au fost exploatate extensiv, dezvăluind mai multe etape de mineralizare (Mariaș, 2005; Edelstein et al., 1992). Aceste etape includ mai multe secvențe de depunere, și anume cuarț roșu-vișiniu cu oxizi de fier și pirită, cuarț gri-închis cu sulfuri comune, carbonați cu galenă și sfalerit și cuarț cu baritină și stibină (Borcoș et al., 1977; Pop et al., 1982; Costin, 2000). Texturile minereului variază foarte mult, de exemplu, brecifiate, rubanate și masive, printre altele, reflectând procesele diverse de mineralizare care au avut loc la temperaturi de peste 300°C (Manilici și Kalmár, 1973).

4.2 Geologia zăcământului Văratec

Zăcământul Văratec, situat în partea central-vestică a câmpului metalogenetic Băiuț, constă din aproximativ 18 structuri filoniene orientate NV-SE (Costin, 2007). Filoanele semnificative includ TransLivia, Livia, Văratec, Radu-Vasile și altele, filonul Livia fiind considerat o extensie a filonului Robu din zona Breiner-Băiuț (Edelstein et al., 1992; Mariaș, 2005). Înclinarea acestor filoane variază între 55° și 85° spre NV, cu o medie de 70° (Costin și Vlad, 2005). Structurile de filoane prezintă diverse texturi, precum rubanate, brecifiate, masive și de tip cocardă. Mișcările tectonice au creat fracturi care au facilitat instalarea corpurilor subvulcanice și migrarea fluidelor hidrotermale (Costin și Vlad, 2005). Filoanele sunt găzduite de microdiorite de cuarț, andezite, formațiuni vulcano-sedimentare panoniene și roci sedimentare paleogene, cum ar fi flișul nisipos din Paleocen-Eocen (Mariaș, 2005; Borcoș et al., 1977; Săndulescu și Russo-Săndulescu, 1981). Filoanele conțin aur nativ, sulfuri comune (predominant pirită, calcopirită, sfalerit, galenă și tetraedrit-tennantit) și diverse sulfosăruri, inclusiv bournonit și membri ai seriei polibazit-pearceit. Minerale adiționale, adică hematit, magnetit, siderit, calcit, malachit, ceruzit, gips, baritină și anglezit, au fost menționate de Costin (2007) și Costin și Vlad (2005). Borcoș et al. (1977) au identificat patru etape de mineralizare: 1) cuarț, oxizi de Fe; 2) cuarț, oxizi de Fe, pirită, calcopirită, siderit; 3) cuarț, oxizi de Fe, sulfuri, adular, siderit, caolinit; 4) cuarț, carbonați, marcasit. Alterațiile hidrotermale semnificative includ adularizarea, silicifierea, carbonatarea, precum și alterarea filică și propilitizarea (Costin și Vlad, 2005). Zăcământul Văratec se caracterizează printr-o semnătură geochemică dominată de Pb, Zn, Cu, Au, Ag, Cd, Ni, V, Cr, Ti, Sb, As, Bi și W (Costin, 2003). Fluidele hidrotermale responsabile pentru

depunerea minereului au avut temperaturi cuprinse între 228.4°C și 356.6°C (Costin și Vlad, 2005).

4.3. Geologia zăcământului Cisma/Poiana Botizii

Zăcământul Cisma/Poiana Botizei este cel mai estic zăcământ din câmpul metalogenetic Băiuț. Acest zăcământ constă din mai multe structuri de filoane, cum sunt Cisma, Bandurița, Prisăcele, Coasta Ursului și Olimpiu (Borcoș și Gheorghiță, 1976; Damian et al., 2016; Istvan et al., 1995; Edelstein et al., 1992; Mariaș, 2005). Corpurile de minereu sunt cantonate în flișul nisipos Paleocen-Eocen, care a fost traversat de microdiorite și microgranodiorite cu cuarț neogene (Săndulescu și Russo-Săndulescu, 1981; Plotinskaya et al., 2012). În zăcământul Cisma au fost identificate două etape distincte de mineralizare: 1) hematit, pirită, calcopirită, tennantit și tetraedrit, ± sfalerit, galenă, wolframit și pirotină; această etapă include și minerale din seria lillianit-gustavit și bismut nativ (Damian și Damian, 2004); 2) galenă, sfalerit, pirită, calcopirită, marcasit, aur nativ, stibină, realgar, auripigment, semseyit, boulangerit și jamesonit (Damian și Damian, 2004). Texturile filoanelor sunt predominant masive.

5. Materiale și Metode

Eșantioanele colectate pe teren sunt reprezentative deoarece au fost adunate dintr-o mare varietate de fragmente de rocă și minereuri din haldele de steril, precum și din aflorimente de-a lungul văilor principale, versanților și părții superioare a masivelor. Pe haldele de steril, materialul expus reprezintă o combinație de roci-gazdă și varietăți de minereu extrase din lucrările miniere de deschidere și producție, iar selecția eşantioanelor a permis colectarea tuturor tipurilor disponibile de rocă și minereu.

În timpul cercetării doctorale au fost utilizate următoarele metode analitice:

- microscopie optică în lumină polarizată reflectată;
- microscopie optică în lumină polarizată transmisă;
- difracție cu raze X;
- analize geochimice;
- microscopie electronică prin baleiaj (SEM);
- microanalize chimice la microsonda electronică (EPMA);
- analize ale compoziției izotopice a plumbului.

6. Rezultate obținute asupra zăcământului Breiner

La zăcământul Breiner au fost identificate diverse tipuri de breicii hidrotermale, caracterizate prin compoziții diferite ale clastelor și cimentului: 1) breicii cu ciment piritos; 2) breicii cu claste rotunjite; 3) breicii silicifiată; 4) breicii de tip cocardă; 5) breicii cu goluri libere; 6) breicii

controlate tectonic; 7) brezii polimictice; 8) brezii cu claste masive de pirită; 9) brezii cu ciment de cuarț-pirită; 10) brezii polimictice cu ciment de cuarț.

Studiul la microscopul optic în lumină polarizată transmisă a clarificat natura rocilor gazdă, ce sunt reprezentate prin marne cu granulație fină și gresii mai grosiere. Aceste tipuri de roci apar și sub formă de claste în breziile hidrotermale, uneori asociate cu minerale metalice, cea mai abundentă fiind pirita. Breziile hidrotermale sunt silicifiate, sericitizate și carbonatate.

În ordinea descrescătoare a abundenței, asociația mineralogică cuprinde pirită, sfalerit, galenă, calcopirită și hematit, în timp ce mineralele de gangă sunt reprezentate în principal de cuarț și, ocazional, de carbonați. Cele mai mari conținuturi de Au, Ag și Cu se găsesc în brezii hidrotermale cu ciment de pirită și în brezii hidrotermale cu claste masive de pirită. Conținuturi semnificative de Au, Ag, Cu, Pb și Zn subordonat sunt găzduite de brezii hidrotermale cimentate cu cuarț și de brezii cu pirită (fie ca ciment, fie sub formă de claste) conținând ciment de cuarț sau fiind tăiate de filoane de cuarț (Tabelul 6.1).

Tabelul 6.1. Rezultatele geochemice pe probele de minereu din zăcământul Breiner.

Eșantion	Au (ppm)	Ag (ppm)	As (ppm)	Cu* (ppm)	Fe (%)	Pb (ppm)	Sb (ppm)	Zn (ppm)
5038	2.52	5.07	1180	1570	26.4	161	26.6	98
5039B	0.79	3.14	322	68.9	5.46	1320	28.8	152
5040B	1.92	25.1	1410	1.58 %	20.0	67.6	12.15	86
5040C	2.54	108	8280	7.27 %	22.9	4890	>10000	695
5041	1.64	4.81	351	439	4.95	308	92.3	896
5043	3.78	3.39	890	184	23.1	178.5	56.8	8
5044	6.15	43.4	1680	1.64 %	30.2	696	32	114
5047	0.29	0.79	162.5	119	3.73	159	23.3	507
5048	1.97	5.11	1040	789	19.15	209	18.2	19
5049	4.63	17.35	1155	814	13	860	37.6	2080

*Pentru trei probe, valorile conținutului sunt exprimate în %, conform notației, în timp ce pentru restul probelor, valorile sunt exprimate în ppm.

7. Rezultate obținute asupra zăcământului Văratec

7.1. Mineralizații identificate în zăcământul Văratec

Între probele colectate în cursul cercărilor de teren există diverse tipuri de materiale specifice mediului hidrotermal, și anume: 1) minereu rubanat cu secvențe alternante de pirită și cuarț roșu; 2) brezii hidrotermale polimictice cu claste angulare-subangulare din roci sedimentare paleogene și ciment de cuarț; 3) brezii tectonice/de prăbușire cu ciment de cuarț; 4) blocuri de *vuggy silica*, specifice sistemelor *high sulfidation*; 5) brezii hidrotermale cu

spații deschise cu mineralizații de calcopirită și pirită; 6) breccii hidrotermale cu ciment de pirită și claste angulare din roci sedimentare paleogene.

Observațiile de microscopie optică au revelat prezența adularului hidrotermal sub formă de cristale idiomorfe rombice caracteristice, sericitizarea intensă, care apare după cimentarea cuarțului hidrotermal al brecciiilor, și carbonatarea. În ordinea descrescătoare a abundenței, au fost identificate următoarele minerale metalice: sfalerit, calcopirită, hematit-magnetit, galenă, pirită, tetradrit-tennantit și aur nativ. Studiul microscopic optic al minereurilor a confirmat prezența aurului nativ în minereurile din zăcământul Văratec. Aurul nativ este asociat predominant cu sfalerit sau calcopirită. O altă asociație mineralogică comună a aurului nativ este cu hematit în gangă de cuarț. Dimensiunea granulelor de aur nativ variază între 10 și 30 μm .

Concentrații ridicate de Au, As, Fe și Sb (Tabelul 7.1.1) există în minereul rubanat masiv cu gangă/ciment de cuarț conținând hematit și pirită. Probele cu conținut relativ ridicat de Ag, Pb și Sb corespund brecciiilor hidrotermale cu ciment de cuarț și pirită; de exemplu, cele mai mari conținuturi de Cu și Sb au fost găsite într-o breccie hidrotermală cu ciment de cuarț și pirită.

Tabelul 7.1.1. Rezultatele geochemice pe probele de minereu din zăcământul Văratec.

Eșantion	Au (ppm)	Ag (ppm)	As (ppm)	Cu (ppm)	Fe (%)	Pb (ppm)	Sb (ppm)	Zn (ppm)
5051	59.1	21.3	565	791	9.49	2760	32.6	7300
5054	1.85	158	246	1.47 %	11.85	3.44 %	18.2	1.02 %
5056	32	31	4330	9560	31.3	324	281	168
5058	0.24	122	821	4.72 %	12.3	7.24 %	824	1.01 %
5060	0.316	139	254	1.96 %	9.59	13.85 %	95	5.86 %
5064A	9.75	132	1405	2.53 %	25.3	2450	9.3	793
5064B	9.29	109	305	2.36	12.95	6.32 %	55.3	6450
5065	4.44	86.2	1340	7940	14.15	1.25 %	124.5	2.32 %
5070	0.88	196	75.2	3420	2.14	4.81 %	93.6	33
5075	23.2	48.6	59.8	1370	14.95	4300	25.4	92
5083	2.98	238	155	1560	9.79	19.1 %	145.5	142
5084	8.98	221	1210	2.9 %	19.6	12.6 %	85	162
5087	0.06	130	243	2.68 %	12.35	14.6 %	65	3.46 %

Rezultatele EPMA au arătat că granulele de aur nativ analizate au conținut de aur cuprins între 73,071 și 90,278 wt.% și un conținut de argint cuprins între 10,145 și 24,448wt.%.

7.2. Depozit de sinter silicios

În timpul cercetării de teren, au fost identificate mai multe fragmente de sinter silicios în zona Văratec, cu dimensiuni cuprinse între câțiva zeci de centimetri și câțiva metri. Acestea au fost găsite de-a lungul Văii Albă, ceea ce ne-a determinat să investigăm partea superioară a masivului în căutarea sursei acestor fragmente. După o ascensiune dificilă și traversarea unei păduri prăbușite, a fost descoperit un mare depozit de sinter silicios. Acesta apare sub forma unui martor de eroziune având aproximativ 600 metri lungime și 30-50 de metri lățime. Depozitul de sinter silicios se află în sectorul vestic al perimetrului minier Văratec.

Examinarea macroscopică în teren a pus în evidență mai multe tipuri texturale, cum ar fi: 1) depozite masive de sinter cu impregnări de hidroxizi de fier supergene; 2) *vuggy silica*; 3) breccii *clast supported*, interpretate ca breccii hidrotermale; 4) sinter masiv cu rubanări ritmice tăiate de breccii hidrotermale cu ciment alb și breccii de tip *clast supported*; 5) secvențe de sintere silicioase rubanate de dimensiuni centimetrice până la metrice.

Microscopia optică în lumină transmisă a permis identificarea naturii sinterului și a mai multor caracteristici texturale, cum ar fi: 1) secvențe de silice cu textură microcristalină extrem de fină, tăiate de filoane de cuarț; 2) texturi globulare formate din particule de silice extrafină; aceste globule sunt cristalizate foarte fin la marginea exterioară și cristalizează progresiv mai grosier spre partea interioară, încheindu-se cu secvențe interne de cristale de cuarț euhedral; 3) texturi breccioase formate din fragmente de silice microcristalină înglobate în ciment de cuarț hidrotermal format din cristale de cuarț bine definite, indicând prezența breccifierii care a afectat secvențele de silice microcristalină/criptocristalină depuse în etape anterioare.

Rezultatele geochemice pentru eșantioanele colectate din perimetrul minier Văratec sunt rezumate în Tabelul 7.2.1 și indică următoarele aspecte geochemice:

1. proba 5148, un fragment de sinter silicios cu textură de tip *vuggy silica*, prezintă cele mai mari conținuturi dintre toate elementele metalice analizate;
2. conținuturile de aur și argint sunt foarte scăzute, cu excepția probei 5148;
3. proba 5164, un fragment de sinter silicios foarte dizolvat, arată concentrații ridicate de As (652 ppm), Sb (45.8 ppm) și Pb (43.9 ppm);
4. natura bogată în cupru a probelor colectate este confirmată de conținutul relativ ridicat de Cu: 1170 ppm în proba 5148, în timp ce celelalte probe au valori foarte scăzute, cuprinse între 5.4 și 41 ppm.

Tabelul 7.2.1. Rezultatele geochemice pentru probele de sintier siliceos din partea vestică a perimetrului minier Văratec.

Eșantion	Au	Ag	As	Cu	Fe (%)	Pb	Sb	Zn
5148	61.9	22.5	1005	1170	13.1	1760	25.2	4950
5154	0.024	0.1	35.2	17.5	8.33	22.3	1.49	133
5155	0.011	0.06	29.6	6.9	0.94	41.1	10.1	9
5156	0.003	0.07	12.4	6.8	0.91	5.1	6.37	6
5157	0.007	0.04	26.2	4.6	1.16	9.5	11.4	14
5158	0.025	0.04	27.2	6.5	0.88	6	4.12	11
5159	0.061	0.04	54.8	8.8	1.18	8.8	7.64	8
5160	0.009	0.43	29.5	18.4	1.22	57.7	7.07	5
5161	0.003	0.03	9.2	5.4	0.68	5.6	1.99	4
5162	0.005	0.03	26.8	9.8	1.15	8.9	7.51	8
5163	0.01	0.03	29.2	41	1.18	10.9	7.57	10
5164	0.016	0.17	652	33.1	6.26	43.9	45.8	12

8. Rezultate obținute asupra zăcământului Cisma

Eșantioanele colectate din zăcământul Cisma/Poiana Botizii ilustrează diverse tipuri de minereuri, cum ar fi: 1) brezii hidrotermale cu claste de roci sedimentare înconjurate de secvențe ritmice de sulfuri și cuarț; 2) minereu polimetalic brecifiat, cu gangă de cuarț; 3) brezii hidrotermale cu ciment de pirită și fragmente de roci sedimentare paleogene; 4) brezii hidrotermale polimictice cu fragmente de roci sedimentare paleogene angulare la subangulare; 5) structuri filoniene cu gangă de cuarț conținând pirită și calcopirită; 6) *vuggy silica* rubanat; 7) brezii hidrotermale cu ciment de cuarț ametist; 8) brezii cu claste rotunjite înglobate într-un ciment hidrotermal cu pirită și hematit.

Mineralele metalice cele mai abundente identificate macroscopic includ pirită, calcopirită, galena și hematitul; acestea sunt asociate cu gangă de cuarț hidrotermală.

Studiul microscopic al minereurilor din zăcământul Cisma a condus la identificarea unei asociații de minerale metalice constând în calcopirită, hematit, galenă, sfalerit, enargit și tetraedrit-tennantit, după cum este descris de Kovács și Tămaș (2020).

Analizele de difracție cu raze X efectuate asupra mineralelor metalice și de gangă selectate de la Cisma confirmă prezența caolinitului și a calcitului, asociate cu galena.

Rezultatele geochimice obținute pentru probele de minereu colectate în perimetrul minier Cisma sunt prezentate în Tabelul 8.1. Aceste rezultate obținute pe 36 de probe evidențiază mai multe caracteristici importante, după cum detaliem în continuare:

1) aurul este prezent constant în minereurile din Cisma, doar 9 probe prezentând concentrații sub 0.1 ppm, în timp ce 13 probe au depășit 1 ppm, ajungând până la un maxim de 4.78 ppm Au (proba 5168A).

2) conținuturi ridicate de argint, în special în probele 5168A (487 ppm) și 5189 (226 ppm).

3) conținuturi mari de cupru au fost identificate în probele 5178 (2.09 %) și 5200 (2.63 %).

4) conținut semnificativ în As în proba 5175 (2020 ppm) și în Sb în proba 5168A (352 ppm); cea mai mare concentrație în Pb de 5.48 % este prezentă în proba 5168A.

Rezultatele analizelor geochimice indică concentrații mai mari de As în comparație cu Sb, sugerând posibila prezență a mineralelor de tip tennantit din grupul tetraedrit-tenantit. Conținutul ridicat de As în mai multe probe, în special în 5170 și 5178 (1920 și respectiv 2020 ppm As), indică potențiala prezență a mineralelor bogate în As, cum ar fi enargitul (Cu_3AsS_4).

Proba 5178, care constă din minereu masiv cu cuarț și ciment de pirită, prezintă niveluri ridicate de As (2020 ppm), Cu (2.09 %) și Fe (35.4 % Fe). În general, probele cu conținut relativ ridicat de Ag, Pb și Sb constau în fragmente de minereu care conțin pirită, calcopirită și galenă, de exemplu, proba 5168A cu 487 ppm Ag; 5.48 % Pb; și 352 ppm Sb. Proba 5174 prezintă cea mai mare concentrație de Au, de 4.78 ppm, în timp ce cea mai mare concentrație de Cu se găsește într-un minereu rubanat (proba 5200).

Tabelul 8.1. Rezultatele geochimice pe probele de minereu colectate din perimetrul minier Cisma (Kovács și Tămaș, 2020). Valorile conținutului sunt exprimate în ppm, cu excepția celor indicate ca „,%”.

Eșantion	Au	Ag	As	Bi	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Sb	Se	Te	Zn
5167	0.12	0.43	134.5	2.2	3.06	96.8	9.45	4340	106.5	8.66	3	0.52	714
5168 A	1.37	487	1450	948	10.6	1.56 %	26.4	2020	5.48 %	352	110	13.1	363
5168 B	1.94	69.5	1190	106.5	791	7460	27	2000	2.31 %	17.6	21	1.96	16.5 %
5169	1.77	10.85	797	27	4.05	8220	23.5	269	163.5	11.5	50	3.5	756
5170	2.58	27.1	1920	85.1	4.75	1060	35.5	91	3530	23.5	26	3.45	910
5171	2.00	4.75	1410	20.8	4.81	407	28.3	390	409	4.84	18	1.82	929
5172	0.04	0.56	47.9	1.11	0.55	134	5.5	1120	84.8	3	2	0.52	194
5173	0.73	2.56	476	13.4	0.71	236	16.1	135	107.5	35.9	20	1.25	116
5174	4.78	7.78	944	38.1	0.28	1510	21.5	136	66.5	34	45	3.3	55
5175	2.56	4.25	595	21.8	0.38	752	15.75	319	62.9	29.2	28	2.08	80

5176	0.22	11.3	191.5	22.1	0.59	421	6.77	585	2000	11	6	0.65	117
5177	0.03	4.57	145	3.39	2.66	3940	5.62	3270	269	138.5	1	0.15	134
5178	2.33	32.6	2020	9.08	0.61	2.09	35.4	49	16.2	3.33	111	2.47	70
						%							
5179	1.29	15.25	1010	36.1	0.3	2360	32.2	78	106.5	6.93	50	1.76	59
5180	0.50	16.65	543	34.2	5.25	863	11.55	446	1900	8.66	9	0.94	1040
5181	0.05	5.39	215	7.28	13.45	2330	4.72	2320	727	262	2	0.28	608
5182	0.32	34.2	318	55.9	32.2	5080	7.86	173	5400	82.9	12	1.54	1260
5183	0.37	5.46	841	14.4	3.78	371	13.9	192	978	20.9	12	2.55	792
5184	0.02	1.5	136	1.06	1.8	1680	7.78	5920	127	118.5	1	0.1	104
5185	1.08	102	719	169.5	527	5130	19.8	965	4.13	16.5	<1	2.41	9.53 %
									%				
5186	0.33	12.7	917	19.75	11.75	5850	11.45	2700	1550	313	8	0.76	1120
5187	0.09	12.3	194.5	15.4	127.5	665	7.9	2310	9570	9.98	9	0.87	2.72 %
5188	0.78	31.5	843	7.58	207	1140	12.85	1300	5.06	29.6	16	0.68	3.67 %
									%				
5189	1.00	226	1110	451	14.1	1.66	29.7	1120	2.71	12.15	24	2.97	2000
						%			%				
5190	0.20	10.15	255	6.18	432	3390	8.63	1640	1660	5.79	5	0.35	9.65 %
5191	0.03	3.08	24.4	3.79	9.28	275	1.51	308	325	119	1	<0.05	2370
5192	1.82	21.7	888	19.05	1.2	6200	14.15	124	334	15.05	45	2.04	252
5193	1.87	11.85	1150	50.3	1.79	3010	22.3	97	505	12.6	24	1.58	370
5194	0.93	27.5	794	8.67	1.87	1.18	14.5	120	46.2	14.7	44	0.97	351
						%							
5195	0.03	1.99	22.1	2.85	1.13	324	1.25	129	147.5	25.8	2	0.15	259
5196	0.69	7.75	467	9.02	0.25	1440	11.55	118	32.9	11.8	23	0.96	55
5197	3.08	12.05	1050	47.9	0.44	6720	16	92	126.5	5.92	24	1.5	64
5198	0.07	20.2	89.4	45.6	0.44	840	1.95	134	1680	76.8	2	1.16	25
5199	0.85	3.01	321	12.25	0.12	856	8.61	118	83	5.98	11	0.89	24
5200	0.06	26.4	91.4	23.4	1.29	2.63%	8.37	861	100	12.5	8	1.1	108
5200 banded	0.06	13.6	93.6	169.5	0.61	8650	12.2	716	132.5	41.4	8	1.85	70

Microscopia electronică prin baleiaj (SEM) a confirmat prezența mineralelor enargit/luzonit, tetraedrit-tenantit, galenă și calcopirită ce au fost prezentate de Kovács și Tămaș (2020). Imaginile SEM-BSE au dezvăluit nuanțe distincte de gri în granulele de enargit/luzonit; acestea reflectă variații ale conținutului în As și Sb. Unele granule prezintă zonare internă, având o margine exterioară albicioasă (Kovács și Tămaș, 2020).

Analizele EPMA au furnizat date chimice cantitative pentru granulele de enargit/luzonit și o serie de sulfuri. Granulele de sfalerit analizate conțin, pe lângă Zn și S, cantități minore de alte elemente chimice cum ar fi Fe, Cd, Cu și Mn, dar care împreună nu depășesc valoarea de 4,2 wt%. Formula chimică medie calculată pentru sfalerit este $(\text{Zn}_{0.91}, \text{Cu}_{0.004}, \text{Fe}_{0.05}, \text{Cd}_{0.01}, \text{Mn}_{0.001}, \text{As}_{0.0003})_{\Sigma=0.97} \text{S}_{1.03}$.

Rezultatele EPMA pentru calcopirită au rpus în evidență valori aproape ideale pentru Cu, Fe și S. Formula chimică calculată pentru calcopirita analizată este $\text{Cu}_{0.99} \text{Fe}_{1.00} \text{S}_{2.01}$. Datele EPMA obținute pentru granulele minerale din seria tetradrit-tennantit indică valori medii mai mari pentru As (17,38 wt%) comparativ cu Sb (2,17 wt%), cu compoziții chimice heterogene variind între 15,48 – 18,10 wt% pentru As, și 1,67 – 3,12 wt% pentru Sb.

Tennantitul conține sistematic Ag, cu un conținut de argint variind între 0,35 și 0,60 wt%. Formula chimică medie calculată pentru tennantitul analizat este $(\text{Cu}_{10.22}, \text{Fe}_{1.76}, \text{Ag}_{0.07}, \text{Pb}_{0.05}, \text{Cd}_{0.01})_{\Sigma=12.11} (\text{Sb}_{0.26}, \text{As}_{3.43})_{\Sigma=3.69} \text{S}_{13.20}$.

Folosind analizele la microsonda electronică, au fost obținute un număr de 15 analize chimice punctuale valide pentru enargit/luzonit, acestea ilustrând variații chimice. Enargitul analizat prezintă un conținut variabil de As, variind între 12,07 și 17,96 wt%, precum și un conținut variabil de Sb, variind între 0,27 și 8,74 wt%. Formula chimică calculată pentru enargit este $(\text{Cu}_{2.97}, \text{Fe}_{0.06}, \text{Zn}_{0.004})_{\Sigma=3.03} (\text{As}_{0.80}, \text{Sb}_{0.14})_{\Sigma=0.94} \text{S}_{4.03}$ (Kovács și Tămaș, 2018).

9. Analize izotopice

Rapoarte izotopice ale plumbului ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) au fost obținute pentru 6 probe de minereu din câmpul metalogenetic Băiuț și sunt prezentate în Tabelul 9.1. În ceea ce privește zăcământul Văratec, rapoartele izotopice ale celor două probe de minereu analizate sunt net diferite. Una dintre acestea (proba 5051) prezintă cea mai radiogenă compoziție izotopică din întregul câmp minier Băiuț ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 18.88; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 15.7; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 39.2), în timp ce a doua probă (5060) prezintă raporturi izotopice ale plumbului care se situează între cele obținute pentru minereurile din Breiner ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 18.69-18.72; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 15.61-15.65; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 38.6-38.79) și cele din Cisma ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 18.23-18.32; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 15.26-15.29; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 37.92-37.93), respectiv 18.52 pentru $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, 15.46 pentru $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ și 38.26 pentru $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

Minereurile din zăcământul Cisma prezintă cele mai slab radiogene rapoarte izotopice din câmpul metalogenetic Băiuț ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 18.23; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 15.26; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 37.93).

Tabel 9.1. Rapoartele izotopice ale plumbului ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) din minereurile de sulfuri polimetalice din zona minieră Băiuț.

Eșantion	Zăcămînt	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
5041	Breiner	18.69	15.65	38.6
5049		18.72	15.61	38.79
5051	Văratec	18.88	15.7	39.2
5060		18.52	15.46	38.26

5168B	Cisma	18.23	15.26	37.93
5185		18.32	15.29	37.92

10. Interpretarea rezultatelor

Breiner

Studiul actual oferă o descriere detaliată a diferitelor tipuri de minereuri colectate în timpul cercetărilor de teren în cadrul zăcămintului Breiner. Acesta evidențiază prezența unei varietăți largi de breicii mineralizate cu diverse relații între ciment, claste și spațiile libere. Literatura existentă nu menționează existența în cadrul zăcămintului Breiner a breiciilor și bineînțeles nu oferă informații aferente, cum ar fi tipurile descriptive și genetice de breicii, mecanismele de breциfiere, mineralizațiile asociate, mineralogia minereurilor și alterațiile hidrotermale asociate breiciilor.

Prezența structurilor de filoane breциfiate, rubanate și masive cu texturi de *vuggy silica*, atât în filone cât și în roca, a fost anterior notată în zona Breiner de către Borcoș și Gheorghită (1976), precum și de către Costin (2000).

În ceea ce privește alterațiile hidrotermale identificate prin observații microscopice, notăm prezența silicifierii asociate cimentului de cuarț hidrotermal. Având în vedere relația genetică directă între breциfierea hidrotermală și cimentul de cuarț, silicificarea este considerată o alterație hidrotermală sin-breциfiere. Microscopia optică în lumină transmisă ne-a permis să identificăm carbonatarea. Această alterare hidrotermală este târzie, apărând după depunerea cimentului de cuarț hidrotermal, deoarece carbonații acoperă cristalele de cuarț hidrotermal euhedrale până la subhedrale din cimentul breциei. Prezența mineralelor identificate prin microscopie calcografică în probele colectate din halda de steril asociată zăcămintului Breiner confirmă observațiile făcute de Borcoș și Gheorghită (1976), precum și cele realizate de Costin (2000).

Având în vedere succesiunea depunerii mineralelor metalice la scara districtului metalogenetic și rezultatele mineralogice obținute pentru perimetrul Breiner, breциile hidrotermale analizate s-au format în principal în timpul etapei 1 (hematit + pirită) și, mai rar, în timpul etapei 2 sau 3 (sulfuri comune) definite de Bailly et al. (1998) la scara districtului Baia Mare.

Analizele geochemice efectuate pe probele din zăcămintul Breiner au indicat că cele mai mari concentrații de metale prețioase și metale comune există în:

i) brecciile hidrotermale cu filoane de cuarț care taie mineralizația semi-masivă de pirită (proba 5040 C), care posedă cele mai mari conținuturi de Ag, Cu, As, Sb și Pb (108 ppm, 7,27%, 828 ppm, >10000 ppm și 4890 ppm);

ii) brecciile hidrotermale cu fragmente masive de pirită și ciment de cuarț au cele mai mari conținuturi de Au și Fe (6,15 ppm și 30,2%, proba 5044);

iii) brecciile hidrotermale polimictice intens silicifiate (proba 5049) au un conținut relativ ridicat de Au (4,63 ppm) și cel mai mare conținut de Zn (2080 ppm).

Semnătura argentiferă a zăcămintului Breiner este confirmată prin prezența constantă a acestui metal prețios în probele analizate. Deși valorile Ag sunt nominal mai mari decât cele ale aurului, din punct de vedere economic, acestea sunt modeste. Doar una din zece probe analizate depășește 100 ppm Ag, mai precis 108 ppm, în timp ce restul variază între 0.79 și 43.4 ppm Ag. Conținutul maxim de Ag cunoscut anterior pentru minereul Breiner era de 42.23 ppm (Costin, 2000). Natura polimetalică a depozitului Breiner este evidentă, fiind ilustrată de conținuturile ridicate a metalelor comune, cu valori maxime de 7.27 % Cu, 4890 ppm Pb și 2080 ppm Zn, depășind semnificativ valorile menționate anterior de 1.04% Cu, 1.44% Pb și 1.33% Zn (Costin, 2000).

Proba cu cel mai mare conținut de Cu conține și cel mai mare conținut de As (8280 ppm) și Sb (>10000 ppm), sugerând prezența mineralelor cuprifere precum tetraedrit-tenantit și/sau enargit/luzonit. În general, conținutul de As al eşantioanelor analizate este cu unul până la două ordine de mărime mai mare decât conținutul de Sb, cu excepția probei 5040C. Predominanța As față de Sb indică o tendință spre tennantit în seria tetraedrit-tenantit și spre enargit/luzonit în cazul mineralelor de tip enargit/luzonit-famatinit. Conținutul ridicat de Sb în proba 5040C poate indica, de asemenea, prezența stibinei.

Văratec

Prezentul studiu prezintă brecciile mineralizate dintr-o perspectivă descriptivă și genetică, evidențiind astfel omniprezența structurilor de breccii hidrotermale în acest zăcământ. Succesiunea alterațiilor hidrotermale asociate minereurilor din zăcământul Văratec este silicifiere, adularizare, sericitizare și carbonatare.

Costin (2003) afirmă că zăcământul Văratec aparține celei de-a treia etape de depunere a mineralizațiilor dintre cele patru etape definite de Borcoș et al. (1977), după cum urmează: (1) cuarț, oxizi de Fe; (2) cuarț, oxizi de Fe, pirită, calcopirită, siderit; (3) cuarț, oxizi de Fe, sulfuri, adular, siderit, caolinit; (4) cuarț, carbonați, marcasit. Prezentul studiu confirmă observațiile făcute de Borcoș et al. (1977) și Costin (2003) prin identificarea piritei,

calcopiritei, sfaleritului, galenei, tetraedritului, adularului, hematitului și magnetitului în ganga de cuarț. În plus, a fost identificat și aurul nativ. Având în vedere mineralogia evidențiată de studiul microscopic optic, minereurile din zăcământul Văratec se încadrează celei de-a treia etape de mineralizare definită de Borcoș et al. (1977), cu sulfuri, adular și aur nativ, și corespund etapelor 1 și 3 definite de Bailly et al. (1998).

Analizele geochemice ale probelor colectate de la Văratec au pus în evidență mai multe particularități chimice ale minereurilor, după cum urmează:

- i) minereul rubanat, cu secvențe alternante de pirită și cuarț roșu (proba 5051), posedă cel mai mare conținut de aur, atingând 59.1 ppm;
- ii) minereul polimetalic masiv, dominat de prezența piritei și galenei (proba 5083), prezintă cele mai mari conținuturi de argint și plumb, de 238 ppm și respectiv 19.1 %;
- iii) minereul cu calcopirită și tetraedrit-tennantit (proba 5056) are cel mai mare conținut de arsen și fier, de 4330 ppm și respectiv 31.3 %;
- iv) minereul cu galenă, sfalerit și calcopirită (proba 5058) prezintă cel mai mare conținut de stibiu și cupru, de 824 ppm și respectiv 4.72 %.

Analizele geochemice ale probelor colectate din perimetrul Văratec au pus în evidență cel mai mare conținut de aur de 59.1 ppm (proba 5051). În plus, conținutul a 6 probe de minereu din 13 depășește 8 ppm Au. Aceste rezultate sugerează natura auriferă a zăcământului Văratec și că prezența aurului nativ este o caracteristică mineralogică și geochemică comună în cadrul brechiilor hidrotermale.

Semnătura argentiferă a zăcământului Văratec este indicată de prezența frecventă a argintului în probele analizate. De exemplu, din cele 13 eșantioane analizate, 9 dintre ele depășesc un conținut de 100 ppm Ag, valoarea maximă fiind de 238 ppm Ag, în timp ce restul variază între 21.2 și 86.2 ppm Ag.

Rezultatele analizelor EPMA ale granulelor de aur nativ arată că, compoziția chimică a granulelor de aur nativ este relativ omogenă la scara granulei. Totuși, există variații semnificative de compoziție între granule, ceea ce indică existența a trei tipuri compoziționale de aur nativ în funcție de conținutul în argint, după cum urmează:

- i) primul tip compozițional de aur nativ se caracterizează prin cel mai mare conținut de argint (24,99 wt.%), conținutul de argint al acestui tip compozițional de aur nativ depășește valorile maxime raportate de Costin și Vlad 2005;
- ii) al doilea tip compozițional de aur nativ are o compoziție Au-Ag în intervalul menționat de Costin și Vlad (2005): 16,75-18,49 wt.% Ag și 12,27-15,25 wt.% Ag;

iii) al treilea tip compozițional de aur nativ are cel mai mare conținut de aur (90,268 wt.%) și cel mai mic conținut de argint (10,280 wt.%).

În ansamblu, rezultatele mineralogice și geochimice obținute pentru minereurile din perimetrul Văratec ne permit să considerăm că acesta este un zăcământ aurifer și polimetalic, cu argintul ca subprodus.

Depozit de sinter silicios

Comparativ cu depozitele de sinter silicios descrise de Mariaș (2005) în zona Cavnic, sinterul Văratec Vest este semnificativ mai mare, având o lungime de 600 de metri și o lățime de 30-50 de metri. Aspectul macroscopic al sinterului Văratec arată o varietate de texturi precum masivă, rubanată, *vuggy silica*, breccii de tip *clast supported* și breccii cu spații libere, confirmând observațiile lui White și Hedenquist (1995) și ale lui Mariaș (2005).

Observațiile microscopice optice prin transmisie au permis observarea de secvențe extra fine de silice și texturi globulare, susținând prezența sferoizilor de silice nano și micro, așa cum au argumentat Rodgers et al. (2004) și Lynne et al. (2007). Silicea suferă schimbări morfologice și structurale în funcție de condițiile termodinamice, recircularea fluidelor și alți factori.

Analizele geochimice ale probelor din sinterul Văratec Vest arată conținuturi semnificative de As (9.2-1005 ppm), Sb (1.49-45.8 ppm) și Cu (4.6-1170 ppm), cu proba 5164 având cele mai mari valori. În general, conținuturile de Au și Ag sunt minore, cu excepția probei 5148 colectată dintr-un bloc mare de sinter alotohton identificat în Valea Albă, care are un conținut de 61,9 ppm Au și 22,5 ppm Ag.

Comparativ cu sinterul Piatra Malnaș (Mariaș, 2005), sinterul Văratec Vest are conținuturi mai mici de Au dar mai mari de Ag. Valorile de Au ale probei 5148 sunt comparabile cu depozitul de sinter Waiotapu din Noua Zeelandă (33 ppm). Natura polimetalică a sinterului, legată de activitatea hidrotermală și metalogenia depozitului Văratec, sugerează asocierea sa cu un mediu de tip *low* și *intermediate sulfidation* (Sillitoe, 2000).

Cisma/Poiana Botizii

Microscopia calcografică a pus în evidență relațiile dintre diferitele minerale metalice, cum ar fi hematitul depus înaintea sulfurilor, înlocuirea parțială a calcopiritei de către enargit/luzonit și tennantitul care taie și înlocuiește parțial toate aceste minerale.

În ceea ce privește mineralele nemetalice care definesc alterațiile hidrotermale, prezența abundentă a caolinitului în asociația mineralogică enargit-tennantit-calcopirită sugerează

condiții specifice unui mediu *intermediate/high sulfidation*. Similar, bazându-se exclusiv pe asocierea mineralelor metalice enargit cu tennantit și galena, ca în cazul zăcământului Herja, Kovacs și Tămaș (2020) sugerează că minereul din depozitul Cisma s-a format într-un mediu de tip *intermediate/high sulfidation*.

Analizele chimice ale sfaleritului de la Cisma arată conținuturi similare de Fe (2,62-3,21wt.%) cu cele raportate de Plotinskaya et al. (2014) pentru același zăcământ (1,3-4,6wt.%). Sfaleritul analizat are conținut mai scăzut de Mn (0,06-0,08wt.%) și mai mare de Cd (0,61-0,64wt.%) în comparație cu sfaleritul de prima generație separat de Plotinskaya et al. (2014), care posedă 0,5-0,7% Mn și 0,2% Cd. În plus, Plotinskaya et al. (2014) au identificat un sfalerit de a doua generație la Cisma, caracterizat de abundența incluziunilor de calcopirită. Acest sfalerit de a doua generație are un conținut mai mare de Mn (0,2wt.%), similar de Fe (1,9-4,5wt.%) și mai scăzut de Cd (0,2-0,5wt.%) în comparație cu sfaleritul analizat în studiul actual (Mn: 0,06-0,08wt.%; Fe: 2,62-3,21wt.%; Cd: 0,61-0,64wt.%).

Conform lui Damian și Damian (2003), zăcămintele de minereuri din districtul metalogenetic neogen Baia Mare conțin tetraedrit cu conținut ridicat de Zn și tennantit cu conținut ridicat de Fe, cu până la 7,69 wt.% Zn și 6,46wt.% Fe. Cu toate acestea, doar unul dintre cele patru granule de tennantit analizate în prezent conține Zn (0,08wt.%), aproape de limita de detecție (0,065wt.%), în timp ce toate granulele analizate au valori ridicate de Fe (5,70-8,15wt.%), depășind limita superioară menționată anterior. Tennantitul de la Cisma prezintă conținut ridicat de Fe (5,70-8,15wt.%), conținut scăzut de Zn (sub limita de detecție până la 0,8wt.%), și lipsă de Mn. Aceste caracteristici chimice pot fi interpretate ca indicatori ai naturii *high sulfidation* a minereului (Kovacs și Tămaș, 2020).

Conținutul în Ag al tennantitului de la Cisma (0,35-0,60 wt.%) este în concordanță cu datele anterioare ale lui Damian și Damian (2003), care au menționat că de tetraedritul-tennantitul din minereurile din districtul Baia Mare au conținuturi de argint mai mici de 2 wt.%.

Observațiile calcografice (Andras, 2017) și analizele chimice semi-cantitative (Kovacs și Tămaș, 2018) converg spre validarea prezenței de minerale de tip enargit în zona minieră Băiuș. Noile rezultate EPMA, prezentate de Kovacs și Tămaș (2020), reprezintă primele dovezi chimice cantitative care confirmă prezența mineralelor enargit/luzonit în districtul metalogenetic neogen al Baia Mare.

Imaginile SEM-BSE realizate de Kovacs și Tămaș (2020) surprind granule de enargit/luzonit cu diferite nuanțe de gri, indicând heterogenitatea chimică a granulelor minerale, în special în arsen (As) și stibiu (Sb). Zonele mai închise, cum sunt punctele 5-7 și 11-14, prezintă

conținut scăzut de Sb (0,27-2,42 wt.%), în timp ce zonele mai deschise (punctele 8-10) prezintă conținut mai ridicat de Sb (7,17-8,74 wt.%).

Menționăm că identificarea mineralogică prin microscopie calcografică a enargitului și luzonitului este incertă datorită proprietăților optice aproape identice ale acestora (Uytenbogaardt și Burke, 1971; Pracejus, 2015).

În ceea ce privește variația compozițională a enargitului și tennantitului la Cisma, Kovacs și Tămaș (2020) discută rezultatele de chimism folosind diagrama propusă de Ciobanu et al. (2005). Conform acestei abordări, Kovacs și Tămaș (2020) sugerează prezența mineralelor tennantit și enargit în zăcămintul Cisma. Mai precis, compoziția granulelor analizate sugerează faze intermediare mai aproape de polul enargit/luzonit și apropiindu-se de polul compozițional al tennantitului.

Enargitul (Cu_3AsS_4) cristalizează în sistemul ortorombic, famatinitul (Cu_3SbS_4) în sistemul tetragonal, în timp ce luzonitul (Cu_3AsS_4) cristalizează și el în sistemul tetragonal.

Bazându-se pe analizele de microscopie electronică, Pósfai și Sundberg (1998) concluzionează că enargitul și luzonitul sunt frecvent amestecate la nivel atomic. În trecut, Gaines (1957) și Springer (1969) au sugerat diferențierea între enargit și luzonit pe baza analizelor chimice, notând în mod specific că dacă conținutul de Sb este sub 6wt.%, mineralul analizat corespunde enargitului. Conform rezultatelor obținute pentru minereul din zăcămintul Cisma și urmând criteriile propuse de Springer (1969) și Pósfai și Sundberg (1998), analizele punctelor 8, 9 și 10, cu conținuturi de Sb (în wt.%) de 8,74, 7,17 și 8,38 depășesc limita de wt.6% menționată de Springer (1969). În contrast, valorile obținute pentru punctele 1, 2 și 3, exprimate în wt. % de 6,15, 6,08 și 5,94, sunt foarte aproape de limita de 6 wt.%.

Conform lui Kovacs și Tămaș (2020), aceste valori indică prezența enargitului și luzonitului în zona Cisma, marcând prima mențiune a acestor minerale în districtul metalogenetic Baia Mare pe baza analizelor chimice cantitative.

Conform studiului realizat de Pósfai și Buseck (1998), atunci când enargitul coexistă cu luzonitul, luzonitul conține în mod tipic mai mult Sb decât enargitul. Pósfai și Buseck (1998) menționează de asemenea că enargitul care coexistă cu luzonitul-famatinitul conține mai puțin de 3,3wt.% Sb. Având în vedere aceste observații, punctele EPMA 1-4 cu conținuturi de Sb cuprinse între 4,84% și 6,15% în greutate reprezintă luzonit, în timp ce punctele EPMA 5-7 și 11-14, cu conținuturi de Sb cuprinse între 0,27 și 2,42% în greutate corespund enargitului (Kovacs și Tămaș, 2020).

Pfitzer și Bernert (2004) investighează sistemele $\text{Cu}_3\text{AsS}_4\text{-Cu}_3\text{SbS}_4$ din prisma formării cristalelor mixte folosind investigațiile prin difracții cu raze X. Structura cristalină a cristalelor $\text{Cu}_3\text{As}_x\text{Sb}_{1-x}\text{S}_4$ produse prin experimente de laborator variază distinct în funcție de valoarea lui x . În mod specific, în sistemul sintetic $\text{Cu}_3\text{As}_x\text{Sb}_{1-x}\text{S}_4$, există două regiuni distincte bazate pe valoarea lui $x = 0,8$:

- compozițiile cu $x < 0,8$ cristalizează sub formă de famatinit, în sistemul tetragonal.
- compozițiile cu $x > 0,8$ cristalizează sub formă de enargit, în sistemul ortorombic (Pfitzer și Bernert, 2004).

Enargitul cu cel mai ridicat conținut de Sb are compoziția $\text{Cu}_3\text{As}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}\text{S}_4$ (Pósfai și Buseck, 1998). Această indicație este în concordanță cu rezultatele experimentale obținute de Pfitzer și Bernert (2004), sugerând că limita compozițională identificată experimental coincide cu constatările evidențiate de analizele de laborator asupra materialului natural. Este important de menționat că formula chimică medie calculată pentru enargitul de la Cisma este $(\text{Cu}_{2,97}, \text{Fe}_{0,06}, \text{Zn}_{0,004})_{\Sigma=3,03} (\text{As}_{0,80}, \text{Sb}_{0,14})_{\Sigma=0,94} \text{S}_{4,03}$ (Kovacs și Tămaș, 2020), reprezentând punctul de demarcație între cele două tipuri de compoziții chimice corespunzătoare structurilor cristaline distincte. Referitor la valorile de As și Sb exprimate în wt.% corespunzătoare compoziției chimice medii a enargitului de la Cisma, acestea sunt 15,20% pentru As și 4,16% pentru Sb, valori care corespund valorii $x=0,8$ pentru As identificată de Pósfai și Buseck (1998) și Pfitzer și Bernert (2004) ca valoare discriminantă între structurile cristaline ale famatinitului și enargitului.

Pe baza raționamentului de mai sus, pot fi trase următoarele concluzii (fig. 10.1):

- i) famatinitul este caracterizat printr-un conținut de As $< 15,20\%$ în greutate;
- ii) enargitul care coexistă cu famatinitul are un conținut de Sb mai mic de 3,3% în greutate, în timp ce luzonitul prezintă conținut variabil de Sb.

Având în vedere concluziile anterioare, se poate afirma că:

- i) punctele de analiză EPMA numerotate 1, 2, 3 și 8, 9, 10 corespund famatinitului;
- ii) punctele de analiză EPMA numerotate 5, 6, 7 și 11, 12, 13, 14 corespund enargitului; în timp ce
- iii) punctul de analiză EPMA numerotat 4 corespunde luzonitului, conform Fig. 10.1.

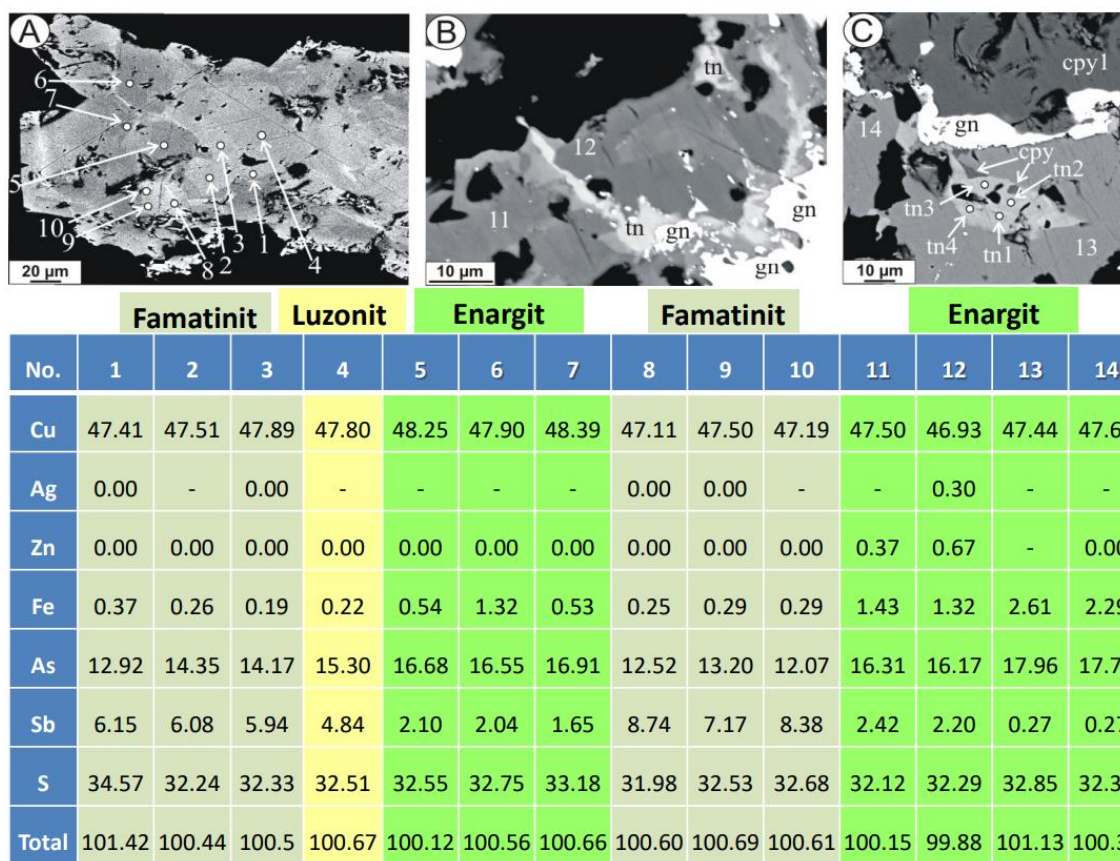


Fig. 10.1. Correspondența dintre imaginile SEM-BSE obținute la microscopul electronic de Kovacs și Tămaș (2020), care includ pozițiile punctelor de analiză EPMA și datele chimice extrase din aceeași publicație, marcate distinct pentru famatinit, enargit și luzonit, evidențiate în zăcământul Cisma.

În concluzie, reinterpretând datele publicate de Kovacs și Tămaș (2020), am ajuns la concluzia că în afară de enargit, așa cum au descris acești autori, minereul din Cisma conține suplimentar famatinit și luzonit.

Analize izotopice

Conform lui Marcoux et al. (2002), zăcămintele epitermale neogene din districtul metalogenetic Baia Mare prezintă în general compoziții izotopice ale plumbului omogene, similare cu cele ale rocilor vulcanice calco-alkaline din district. Această observație formează baza interpretării lui Marcoux et al. (2002), care sugerează o semnătură magmatică pentru plumbul din minereuri. Totuși, autorul menționează că magmele din districtul Baia Mare au compoziții izotopice ale plumbului ce indică și o contribuție crustală datorată asimilării crustale.

Minereurile din districtul metalogenetic Băiuț sunt heterogene și prezintă variații semnificative. În plus, aceste minereuri prezintă semnături izotopice ale plumbului care le disting de celelalte din districtul Baia Mare. Minereurile din Breiner și o probă din Văratec prezintă raporturi izotopice ale plumbului mai apropiate de cele ale minereurilor din districtul metalogenetic Baia Mare, în timp ce celelalte minereuri, în special Cisma și o altă probă din Văratec, prezintă semnături izotopice ale plumbului semnificativ mai puțin radiogene, minereurile de la Cisma fiind chiar mai slab radiogene decât minereurile VMS paleozoice din districtul Baia Borșa.

Distribuția rapoartelor izotopice ale plumbului în minereurile din câmpul metalogenetic Băiuț, în comparație cu cele din districtele neogene Baia Mare și Baia Borșa și a minereurilor paleozoice din Baia Borșa, sugerează că plumbul din minereurile de la Băiuț provine din surse caracterizate prin o mare variabilitate. În mod specific, rapoartele izotopice ale minereurilor din Breiner, Văratec și Cisma se diferențiază de cele ale rocilor vulcanice, considerate de Marcoux et al. (2002) ca fiind principala sursă de Pb pentru zăcămintele epitermale neogene din districtul Baia Mare. Mai mult, compoziția izotopică a plumbului mai slab radiogen al minereurilor din zăcămintul Cisma sugerează că sursa plumbului are o compoziție izotopică similară cu cea a câmpului mantelic definit de Zartman și Doe (1981). O posibilă explicație pentru heterogenitatea compoziției izotopice a plumbului din minereurile din Băiuț, inclusiv caracterul mai slab radiogen al zăcămintului Cisma, care contrastează cu minereurile mai radiogene din Breiner și Văratec, este că sursa plumbului este o crustă cu o variabilitate mare, conținând domenii cu compoziții izotopice ale plumbului slab radiogene, similare cu cele mantelice și/sau a rocilor vulcanice de tip arc insular, precum și litologii cu compoziții izotopice ale plumbului mai radiogene (tip crustă superioară, conform lui Zartman și Doe, 1981), din care magmele și/sau fluidele hidrotermale au asimilat plumbul.

11. Concluzii

Zăcămintul Breiner, localizat în partea vestică a câmpului metalogenetic Băiuț, este caracterizat printr-o varietate largă de breicii hidrotermale care ilustrează diverse relații între cimentul hidrotermal și claste. Acestea includ breicii hidrotermale cu claste din roci sedimentare, breicii cu claste din breicii rebrecifiate și altele, descrise pentru prima dată în acest zăcămint. În afară de breicii hidrotermale, au fost identificate și filoane rubanate brecefiate și nebrecefiate și *vuggy silica*. Observațiile microscopice au pus în evidență natura litologică a clastelor, de exemplu argile, gresii și fragmente de roci metamorfice.

În ceea ce privește alterațiile hidrotermale, în cazul zăcământului Breiner s-a observat că silicifierea apare simultan cu brecifierea, în timp ce carbonatarea apare după silicifiere. Mineralogia minereurilor este simplă, cu o secvență de depunere a piritei, galenei și calcopiritei. Prezența acestor minerale metalice, împreună cu realgarul și auripimentul (Edelstein et al., 1992; Mariaș, 2005), sugerează că minereurile de la Breiner s-au format într-un mediu de tranziție de la condiții *intermediate*- la *high sulfidation*. Analizele geochemice ale probelor de minereu indică conținuturi relativ constante și semnificative de aur, cu majoritatea probelor prezentând valori >1 ppm Au, pe lângă concentrații ridicate de metale de bază (Cu: până la 7,27%; Pb: până la 4890 ppm; Zn: până la 2080 ppm). Cele mai mari concentrații de metale prețioase au fost găsite în brechiile hidrotermale, cu valori care ajung până la 6,15 ppm Au și 108 ppm Ag.

Zăcământul Văratec este caracterizat printr-un spectru larg de brechi hidrotermale (de exemplu, polimictice cu claste din roci sedimentare, brechi cu spații deschise, etc.), nementionate anterior în literatura de specialitate. În plus, sunt prezente minereuri rubanate cu gangă de cuarț roșu și *vuggy silica*. Examinarea microscopică a pus în evidență alterațiile hidrotermale, ce constau din silicifiere, adularizare, sericitizare și carbonatare, în succesiunea silicifiere, adularizare, sericitizare și carbonatare. Mineralele metalice identificate (pirită, calcopirită, sfalerit, galenă, tetradrit, adular, hematit, cuarț) sugerează că majoritatea minereurilor de la Văratec corespund etapelor 1 și 3 de depunere a minereurilor conform clasificării lui Bailly et al. (1998) la scara districtului Baia Mare.

Cel mai ridicat conținut de Au în Văratec, și pentru întregul câmp metallogenetic Băiuț, a fost găsit într-un minereu filonian cu textură rubanată (59,1 ppm Au). Menționăm că 6 probe din acest zăcământ depășesc conținutul de 8 ppm Au. În plus, pe lângă caracterul aurifer, zăcământul Văratec are și caracter argentifer și polimetalic. Ocurența aurului nativ este comună în brechiile hidrotermale.

În cadrul perimetrului Văratec a fost descoperit un sinter silicios, denumit sinterul Văratec Vest. Acesta măsoară aproximativ 600 m lungime și 30-50 m lățime, fiind semnificativ mai mare decât cele descrise de Mariaș (2005) în zona Cavnic. Acest depozit de sinter prezintă o varietate mare de texturi (sinter masiv, texturi în benzi, texturi *vuggy silica*, brechi *clast supported*), reflectând natura dinamică a sistemului hidrotermal responsabil pentru formarea sa. Analizele geochemice ale probelor de sinter au revelat conținuturi semnificative de As, Cu și Sb, în timp ce conținutul de aur și argint este minor. O probă de sinter siliceos (volant) prezintă conținuturi ridicate de Au (61,9 ppm).

Eșantioanele de minereuri colectate din perimetrul Cisma ilustrează diverse tipologii: breccii hidrotermale cu claste din roci sedimentare și cuiburi de sulfuri însoțite de secvențe de cuarț; minereuri polimetalice cu textură brecciată; breccii hidrotermale cimentate cu pirită; breccii cu spații libere; breccii polimictice; structuri filoniene; și *vuggy silica*. Observațiile calcografice au evidențiat prezența piritei, calcopiritei, galenei, hematitului, tennantitului și enargitului asociate cu cuarț hidrotermal gri, alb sau violet. Goba, depunerea sulfurilor a avut loc după depunerea hematitului, iar enargitul/luzonitul au înlocuit parțial calcopirita în timp ce ultimul mineral depus a fost tennantitul.

Mineralogia minereului de la Cisma a beneficiat în mod semnificativ de analizele chimice efectuate la microsonda electronică. Aceste analize au confirmat prezența mineralelor din grupul tetradrit-tennantit, precum și a enargitului, famatinitului și luzonitului. Pe baza analizelor microchimice, aceste minerale au fost descrise pentru prima dată în zăcămintul Cisma. Cu excepția identificării enargitului prin difracție de raze X la Herja (Kovacs și Tămaș, 2020), trio-ul de minerale enargit, famatinit și luzonit este descris pentru prima dată la scara districtului metalogenetic Baia Mare pe baza analizelor chimice cantitative.

Caolinitul a fost identificat prin difracție de raze X în asociație mineralogică cu enargit-tennantit-calcopirită. Analizele geochemice efectuate pe probele din zăcămintul Cisma indică o prezență consistentă a aurului, cu 13 probe prezentând concentrații mai mari de 1 ppm, atingând un maxim de 4.78 ppm.

Analizele izotopice efectuate pe probele de minereuri din câmpul metalogenetic Băiuț indică o mare variabilitate a rapoartelor izotopice ale plumbului, acoperind un spectru larg de valori: 18,23 - 18,88 pentru $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, 15,26 - 15,7 pentru $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ și 37,92 - 39,2 pentru $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Probele din zona Băiuț prezintă semnături izotopice ale plumbului distincte față de cele ale minereurilor din restul districtului metalogenetic Baia Mare.

Probele de minereuri din Breiner și o probă din Văratec prezintă semnături izotopice mai apropiate de cele tipice ale districtului Baia Mare (cu toate că ușor distincte). În contrast, minereurile din zăcămintul Cisma și o altă probă de minereu din Văratec posedă compoziții izotopice ale plumbului mult mai slab radiogene. Aceste rații izotopice, care indică natura slab radiogenă a minereurilor de la Cisma, sugerează că sursa plumbului este heterogenă, provenind în principal dintr-o sursă crustală heterogenă și într-o măsură subordonată din magmele responsabile de vulcanismul din Munții Gutâi, care reprezintă principala sursă de plumb pentru restul minereurilor din districtul metalogenetic Baia Mare.

Bibliografie

András, K. (2017). Studiul mineralogic al minereurilor din perimetrul Băiuț (județul Maramureș), cu privire specială asupra zăcămintelor Văratec, Cisma, Coasta Ursului, Johan Hell, Breiner și Poiana Botizei. Dizertație de masterat, University Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca.

Bailly, L., Milési, J.P., Leroy, J., Marcoux, E. 1998. Les minéralisations épithermales à Au-Cu-Zn-Sb du district de Baia Mare (Nord Roumanie): nouvelles données minéralogiques et microthermométriques (in French with English summary). Académie des Sciences, Géomatériaux, Paris, 327: 385-390.

Borcoș, M., Gheorghită, I. 1976. Neogene hydrothermal ore deposits in the volcanic Gutâi Mountains. IV. Băiuț-Văratec-Botiza metallogenic field. Revue Roumaine de géologie, géophysique et géographie, Série de géologie, 20(2): 197-209.

Borcoș, M., Gheorghită, I., Mândroi, V., Volanschi, E. 1977. Considerații privind procesele metalogenetice desfășurate în extremitatea estică a Munților Gutâi (Zăcămintul Băiuț-Văratec).. Studii Tehnice și Economice, Seria A, 11: 53-96.

Ciobanu, C.L., Cook, N.J., Capraru, N., Damian, G., Cristea, P. (2005). Mineral assemblages from the veins salband at Săcărâmb, Golden Quadrilateral, Romania: I. Sulphides and sulphosalts. Geochemistry, Mineralogy and Petrology, 45, 47–55.

Costin, D. 2000. Major Elements Geochemistry of the Breiner Băiuț Ore Deposits (Gutâi Mts. Eastern Carpathians). Studia Universitatis Babes-Bolyai, Geologia, 45(1): 56-66.

Costin, D. 2003. Compositional data on bournonite–CuPbSb₃ from Văratec ore deposit, Băiuț mine field, Eastern Carpathians, Romania. Studia Universitatis Babes–Bolyai, Geologia, 48(1): 45-54.

Costin, D., Vlad, Ș. 2005. Ore formation at Văratec–Băiuț, Baia Mare region, East Carpathians, Romania. Geochemistry, Mineralogy and Petrology, 43: 64-68.

Costin, D. 2007. Genetic factors and environmental impact of acid mine drainage at Văratec Băiuț mine, Baia Mare district, Romania. Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Ambientum, 1(1-2): 75-85.

Csontos, L. 1995. Tertiary tectonic evolution of the Intra-Carpathian area: a review. Acta Vulcanologica 7(2): 1–15.

Csontos, L., Nagymarosy, A., Horváth, F., Kováč, M., 1992. Cenozoic evolution of the Intra-Carpathian area: a model. *Tectonophysics* 208: 221–241.

Csontos, L., Nagymarosy, A. 1998. The Mid-Hungarian Line: a zone of repeated tectonic inversions. *Tectonophysics*, 297(1-4): 51-71.

Damian, F., Damian, G. 2004. Mineral parageneses of the hydrothermal ore deposits from Baia Mare area Romania. *Scientific Bulletin of North University Centre of Baia Mare, Series D, Mining, Mineral processing, Non-ferrous metallurgy, Geology and environmental engineering*, 18: 155-172.

Damian, G., Damian, F., Konečný, P., Kollárová, V. 2016. A new occurrence of wolframite-ferberite in Romania. *Romanian Journal of Mineral Deposits*, 89(1-2): 49-54.

Edelstein, O., Bernád, A., Kovacs, M., Crihan, M., Pécskay, Z. (1992). Preliminary data regarding the K-Ar ages of some eruptive rocks from Baia Mare Neogene volcanic zone. *Revue Roumaine de géologie, géophysique et géographie, Série de géologie*, 36, 45-60.

Fülöp, A. (2002) Facies analysis of the volcanoclastic sequence built up above the 15.4 Ma rhyolitic ignimbrites from Gutâi Mts., Eastern Carpathians. *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Geologia, Special issue 1*, 199–206.

Fülöp, A. (2003) The beginning of volcanism in the Gutâi Mts.: Paleovolcanic and paleosedimentological reconstruction. *Editura Dacia Cluj-Napoca* 134 pp. (in Romanian).

Grancea, L., Bailly, L., Leroy, J., Banks, D., Marcoux, E., Milesi, J.P., Cuney, M., Andre, A.S., Istvan, D., Fabre, C. (2002). Fluid evolution in the Baia Mare epithermal gold/polymetallic district, Inner Carpathians, Romania. *Mineralium Deposita*, 37, 630-647.

Gurău, A., Roşu, N., Bălaşa, E., Bordea, R. (1970). Considerations regarding the structure and genesis of the Borzaş ore deposit (Baia Mare). *Dări de Seamă ale Şedinţelor Institutului Geologic*, 56 (2 for 1968-1969), 27-48.

Iancu, O.G., Kovacs, M. (2010). Ore deposits and other classic localities in the Eastern Carpathians: From metamorphics to volcanics. *Acta Mineralogica–Petrographica, Field Guide Series*, 19, 1–55.

Iştvan, D., Vârşescu, I., Halga, S., Grancea, L. (1995). Gold-silver epithermal levels and associations in the eastern area of the Gutâi Mts. and in the Văratec Mts. (Firiza-Botiza area), East Carpathians, Romania. *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Geologia*, 40 (1), 195-210.

Lang, B., Edelstein, O., Steinitz, G., Kovacs, M., Halga, S. (1994). Ar-Ar dating of adularia—A tool in understanding genetic relation between volcanism and mineralization: Baia Mare area (Gutâi Mountains), Northwestern Romania. *Economic Geology*, 89, 174-180.

Kovacs, M., Edelstein, O., Gabor, M., Bonhomme, M., Pécskay, Z. (1997b). Neogene magmatism and metallogeny in Oaş–Gutâi–Țibleș Mts.; a new approach based on radiometric datings. *Romanian Journal of Mineral Deposits*, 78, 35–45.

Kovacs, M., Fülöp, A. (2010). Baia Mare metallogenetic district. In G. Iancu and M. Kovacs (Eds.), *Ore deposits and other classic localities in the Eastern Carpathians: From metamorphics to volcanics. Acta Mineralogica-Petrographica, Field Guide Series*, 19, 5-13.

Kovacs, M., Fülöp, A., Seghedi, I., & Pécskay, Z. (2021). Architecture of volcanic plumbing systems inferred from thermobarometry: A case study from the Miocene Gutâi Volcanic Zone in the Eastern Carpathians, Romania. *Lithos*, 396-397, 106191. doi:10.1016/j.lithos.2021.106191.

Kovács, R., Tămaș, C.G. (2018). New geochemical data and mineralogical interpretation for Cisma ore deposit, Gutâi mountains. *Rom. J. Mineral Deposits*, vol. 91 (2018), No. 1-2, p. 43-47.

Kovács, R., Tămaș, C.G. (2020). $\text{Cu}_3(\text{As,Sb})\text{S}_4$ minerals from the Baia Mare metallogenic district, Eastern Carpathians, Romania - a case study from the Cisma ore deposit. *Geological Quarterly*, 64 (2), 263–274. doi: 10.7306/gq.1529.

Manilici, V., Giușcă, D., Stiopol, V. (1965). Studiul zăcămintului de la Baia Sprie (regiunea Baia Mare). *Memorii*, vol. VII, p. 1-95.

Marcoux, E., Grancea, L., Lupulescu, M., Milesi, J.-P. (2002). Lead isotope signatures of epithermal and porphyry-type ore deposits from Romanian Carpathians Mountains. *Mineralium Deposita*, 37, 173-184.

Mariaș, F. (2005). Metalogenia districtului minier Baia Mare, model bazat pe sistemul hidrotermal Căvnic (Maramureș), evaluări comparative cu alte sisteme epitermale din lume. Editura Cornelius, 450 p.

Márton, E., Pogác, P., & Tunyi, I. (1992). Paleomagnetic investigations on Late Cretaceous-Cenozoic sediments from the NW part of the Pannonian Basin. *Geologica Carpathica*, 43, 363–369.

Mârza, I. (2002). Geneza zăcămintelor de origine magmatică. 4. Metalogenie hidrotermală. Presa Universitară Clujeană, 516 p.

Neubauer, F., Höck, V., & Miller, C. (2005). Structure and kinematic evolution of the Giurgeu Batholith (Eastern Carpathians, Romania): implications for the kinematic evolution of the Carpathian–Pannonian system. *Tectonophysics*, 410(1-4), 407-428.

Panaiotu, C., Pécskay, Z., Panaiotu, C., 1996. Which is the time of rotation? Review of paleomagnetic and K-Ar data from Romania. *Mitteilungen Gesellschaft der Geologie und Bergbaustudenten* 41: 125.

Pătrașcu, S., Panaiotu, C., Șeclăman, M., Panaiotu, C.E. (1994). Timing of rotational motion of Apuseni Mountains (Romania): Paleomagnetic data from Tertiary magmatic rocks. *Tectonophysics*, 233, 163–176.

Pfützner, Arno, Thomas Bernert. (2004). The system Cu_3AsS_4 – Cu_3SbS_4 and investigations on normal tetrahedral structures. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 219, 20-26.

Plotinskaya, O.Y., Prokofiev, V.Y., Damian, G., Damian, F., Lehmann, B. (2012). The Cisma deposit, Băiuț district, Eastern Carpathians, Romania: sphalerite composition and formation conditions. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 7(2), 265–273.

Pop, N., Pop, V., Kovács-Pálffy, P. (1982). Date mineralogice, petrografice și geochemice asupra tufurilor vulcanice zeolitizate din bazinele Șimleu, Oaș și Izei. *Revista Mine, Petrol și Gaze*, 33(4), 175-182, București, România.

Pósfai, M., Sundberg, M. (1998). Stacking disorder and polytypism in enargite and luzonite. *American Mineralogist*, 83, 365–372.

Pósfai, M., Buseck, P. (1998). Relationships between microstructure and composition in enargite and luzonite. *American Mineralogist*, 83, 373–382.

Pracejus, B. (2015). *The Ore Minerals under the Microscope: An Optical Guide*. 2nd edition, Elsevier.

Rodgers, K.A., Browne, P.R.L., Buddle, T.F., Cook, K.L., Greatrex, R.A., Hampton, W.A., Herdianita, N.R., Holland, G.R., Lynne, B.Y., Martin, R., Newton, Z., Pastars, D., Sannazarro, K.L., Teece, C.I.A., 2004. Silica phases in sinters and residues from geothermal fields of New Zealand. *Earth Sci Rev* 66:1–61.

Royden, L.H. (1988). Late Cenozoic tectonics of the Pannonian Basin system. In L. Royden & F. Horváth (Eds.), *The Pannonian Basin. A study in basin evolution*. AAPG Memoir, 45, 27–48.

Săndulescu, M., Russo-Săndulescu, D., 1981. Geological map of Romania, 1:50 000, sheet 19c. Institutul de Geologie și Geofizică, București.

Seghedi, I., Balintoni, I., Szakács, A., 1998. Interplay of tectonics and Neogene post-collisional magmatism in the Intracarpathian area. *Lithos* 465: 483–499.

Springer, G. (1969). Compositional variations in enargite and luzonite. *Mineralium Deposita*, 4, 72–74.

Tămaș, C.G., 2002. Structuri de „breccia pipe” asociate unor zăcăminte hidrotermale din România. Teză de doctorat, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, România, 336 p.

Tischler, M., Gröger, H.R., Fügenschuh, B., Schmid, S.M., 2007. Miocene tectonics of the Maramureș area (Northern Romania): implications for the Mid-Hungarian fault zone. *International Journal of Earth Sciences, Geologische Rundschau*, 96: 473-496.

Uytenbogaardt, W., Burke, E.A.J. (1971). *Tables for microscopic identification of ore minerals*. 2nd ed. Elsevier, Amsterdam.

Zartman, R.E., Doe, B.R. (1981). Plumbotectonics – the model. *Tectonophysics*, 75, 135-162.