



UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE GEOLOGIE ȘI GEOFIZICĂ
CATEDRA DE MINERALOGIE



TEZĂ DE DOCTORAT

REZUMAT

Studiul aurului din România în vederea stabilirii provenienței obiectelor arheologice din patrimoniul cultural național



Coordonator științific Prof.dr. **Gheorghe C. POPESCU**

Doctorand **Daniela Cristea**

2012

CUPRINS

INTRODUCERE	02
CAPITOLUL 1. CADRUL GEOLOGIC SI UNITATILE METALOGENETICE CU ACUMULARI DE AUR DIN ROMANIA	05
1.1 Provincia metalogenetică a Munților Apuseni	05
1.1.1 Subprovincia metalogenetică asociată vulcanismului neogen	05
1.1.1.1 Districul metalogenetic Brad – Săcărâmb	06
a. Nodul metalogenetic Barza	07
b. Nodul metalogenetic Căinel-Băița	07
c. Nodul metalogenetic Trestia-Măgura-Hondol	07
d. Câmpul metalogenetic Săcărâmb	07
1.1.1.2 Districtul metalogenetic Almaș – Stănița	08
1.1.1.3 Districtul metalogenetic Roșia – Bucium	08
<i>Zăcămintul de la Roșia Montană</i>	08
1.2 Provincia metalogenetică de subducție a Carpaților Orientali	09
1.2.1 Subprovincia metalogenetică asociată magmatismului neogen	09
1.2.1.1 Districtul metalogenetic Baia Mare	09
<i>1. Câmpul metalogenetic Căvnic</i>	10
<i>Grupul filonian Căvnic-Roata</i>	10
3. Ocurențele de aur aluvionar și placersuri aurifere fosile	11
<i>Câmpul cu aur aluvionar de la Pianul de Sus</i>	11
CAPITOLUL 2. METODE DE ANALIZĂ COMPOZIȚIONALĂ	11
2. 1 Metode de analiză compozițională bazate pe fluorescența de raze X	11
2.1.1 Metoda XRF clasică – variantele cu tub de raze X și cu sursă radioactivă de excitație	11
2.1.1.1 Spectrometrul XRF portabil X-MET 3000TX	11
2.1.2 Metoda PIXE – Emisia de raze X Indusă de Protoni	12
2.1.3 Metoda SR-XRF – Fluorescența de Raze X indusă de Radiatia Sincrotronică	12
2.2 Metode de analiza bazate pe microscopie	13
2.2.1 Microscopia optică	13
2.2.2 Microscopia electronică de suprafață (sau cu scanare) – SEM – Surface (Scanning) Electron Microscopy	13
CAPITOLUL 3. STUDII COMPOZIȚIONALE PE ARTEFACTE PREISTORICE SI DACICE DE AUR DESCOPERITE ÎN TRANSILVANIA PRIN METODE BAZATE PE FLUORESCENȚĂ DE RAZE X	14
3.1 Studiarea artefactelor preistorice de aur cu ajutorul metodei XRF	14
3.2 Studiarea artefactelor dacice de aur cu ajutorul metodei XRF	18

CAPITOLUL 4. STUDIUL UNOR PROBE GEOLOGICE DE AUR NATIV ÎN VEDEREA IDENTIFICĂRII PREZENȚEI ELEMENTELOR URMĂ CARACTERISTICE – STIBIU, TELUR, STANIU	20
4.1 Studiul unor probe de aur nativ de la Mina Roata – Cavnic	21
4.1.1 Studiarea probelor cu ajutorul metodei XRF	21
4.1.2 Studiarea probelor cu ajutorul metodei micro-PIXE	22
4.1.3 Studiarea probelor cu ajutorul microscopiei optice și microscopiei electronice de suprafață	24
4.2. Studiul unor probe de aur nativ provenind din dealul Cetate, Roșia Montană	29
4.2.1 Studiarea probelor cu ajutorul metodei XRF	27
4.2.2 Studiarea probelor cu ajutorul metodei micro-PIXE	28
4.2.3 Studiarea probelor cu ajutorul microscopiei optice și microscopiei electronice	30
4.3 Studiul unei alte probe de la Roșia Montană provenind de la Muzeul Aurului Brad	32
4.4 Studiul prezenței staniului în probe de aur aluvionar	34
4.5 Analiza unor exponate de aur nativ de la Muzeul Aurului Brad	37
4.6 Micro-incluziunile de minerale de aur și argint ca elemente de identificare a provenienței aurului preistoric	44
CONCLUZII	45
BIBLIOGRAFIE SELECTIVA.....	48

INTRODUCERE SI OBIECTIVE

În ultimii ani, o dată cu apariția primelor artefacte de aur cu certă proveniență dacică – celebrele treisprezece (până acum) brățari spiralate, recuperate de autoritățile române de pe piața internațională de antichități unde ajunseseră datorită braconajului arheologic din zona Sarmizegetusei - s-a impus necesitatea studierii compoziției aurului arheologic și compararea sa cu aurul nativ din spațiul transilvan. Scopul acestor investigații este găsirea argumentelor științifice în ceea ce privește autenticitatea valoroaselor artefacte, autenticitate bazată în primul rând pe identificarea surselor de aur nativ folosite și pe prelucrarea aurului cu tehnici metalurgice specifice epocii, deci relativ primitive. Importanța acestor studii compoziționale în legătură cu tipul de metalurgie a aurului folosit de-a lungul istoriei – din Neolitic până în Epoca Dacică – în Transilvania este cu atât mai mare cu cât până acum se considera Civilizația Dacică o civilizație a argintului (*Daicoviciu, 1972*) nu a aurului, artefactele de aur dispărând pur și simplu din descoperirile arheologice din Transilvania după începutul Epocii Fierului. Explicația – dovedită gresită acum – era că dacii nu au prelucrat aurul ci doar l-au acumulat ca monopol al regilor, ulterior aurul fiind capturat de romani după cucerirea Daciei, dar tezaurile de brățări spiralate conținând și mii de monede de aur (stateri de tip Koson) găsite în zona Sarmizegetusa au demonstrat capacitatea dacilor de a exploata și prelucra aurul.

Scopul lucrării de față îl constituie găsirea argumentelor de tip geologic bazate pe compoziția elementală necesare atribuirii aurului artefactelor preistorice descoperite pe teritoriul României zăcămintelor din Transilvania cât și explicării procedeelelor metalurgice folosite de meșterii antici la producerea acestor artefacte.

În acest sens, lucrarea își propune să pună alături analize compoziționale făcute atât pe artefacte arheologice din Tezaurul Muzeului Național de Istorie a României (MNIR) București (*Tezaurul MNIR, 2009*), Muzeul Național de Istorie a Transilvaniei (MNIT) Cluj-Napoca, Muzeul Unirii Alba Iulia, Muzeul

Brukenthal Sibiu - multe din ele, provenite din braconaj arheologic, recuperate după anul 2006 de autoritățile române în colaborare cu cele internaționale (*Lazăr et al. 2008*), cât și pe probe de aur nativ din Transilvania – aluvionar și de filon – de la Muzeul Aurului din Brad, Muzeul de Mineralogie al Facultății de Biologie și Geologie de la Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, Departamentul de Mineralogie al Facultății de Geologie și Geofizică - Universitatea din București și pe probe furnizate de Muzeul de Mineralogie Baia Mare.

Prin analize compoziționale se înțelege determinarea concentrațiilor de aur, argint și cupru – principalele componente ale aliajului nativ Au-Ag din Munții Carpați, detectarea elementelor urmă specifice - stibiul și telurul, care intra în compoziția aurului din această centură metalogenetică carpatică, ale căror minerale pot fi identificate prin microscopie optică și electronică – dar și a staniului evidențiat în aurul aluvionar.

Analizele s-au constituit într-un studiu compozițional complex, folosindu-se în prima etapă determinarea concentrațiilor de aur, argint, cupru și a altor elemente urmă folosind trei metode de analiză elementală bazate pe raze X:

- XRF (Fluorescența de raze X) utilizată în laboratorul Departamentului de Fizică Nucleară Aplicată din cadrul Institutului de Fizică și Inginerie Nucleară – Horia Hulubei, unde se folosesc două spectrometre - unul bazat pe excitarea razelor X caracteristice cu ajutorul tubului de raze X cu anod de Rh (spectrometrul portabil X-MET 3000TX Oxford Instruments) și un spectrometru clasic cu sursă gama inelară de Am-241
- Metoda micro-PIXE (micro-Proton Induced X-ray Emission) am folosit-o pentru analiza probelor geologice de aur la acceleratoarele de tip Van der Graaff - AGLAE al Muzeului Louvre, Paris, Franța și AN2000 de la Laboratori Nazionali di Legnaro, Italia
- Metoda micro-SR-XRF (micro-Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence) utilizată Sincrotronul de electroni BESSY–Berlin la extensia BAM (Bundesanstalt fuer Angewandte Materialforschung - Institutul Federal pentru Cercetări și Testări de Materiale)

În etapa a doua de cercetare, pentru identificarea mineralelor de aur și argint – telururi și compuși cu stibiu (Te și Sb fiind considerate elemente urmă specifice zăcămintelor de aur din Transilvania) și a mineralului de staniu prezent în aurul aluvionar s-au folosit microscopia optică în lumină polarizată-reflectată cu ajutorul microscopului de tip AXIO IMAGER A1m de la Laboratorul de Caracterizări Microscopice al Institutului Național de Metale Neferoase și Rare și microscopia electronică de tip SEM-EDAX (Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) de la Institutul Național de Fizica Laserilor, Plasmei și Radiațiilor.

Principalele aspecte care au rezultat din analiza artefactelor arheologice (Neolitic, Epoca Cuprului - Chalcolithic, Epoca Bronzului, Epoca Dacică) sunt următoarele:

- preponderența titlului foarte înalt (90-93% aur) pentru artefactele din Neolitic și Epoca Cuprului
- o gamă mult mai variată de titluri în Epoca Bronzului – de la 55% la 90% aur (deci inclusiv aliaj nativ Au-Ag cu o foarte mare proporție de argint)
- o gamă ceva mai redusă de titluri în Epoca Dacică – de la 84% la 93% aur
- prezența urmelor de staniu (uneori sute de ppm – părți per milion) în majoritatea artefactelor
- prezența în multe artefacte a urmelor (zeci de ppm) de stibiu și telur
- o concentrație de cupru – până către 2% - mult mai ridicată decât există în aurul nativ din zăcămintele carpatice, adică sub 0.2%
- neomogeneitatea semnificativă a concentrațiilor de aur și argint în cadrul aceluiași artefact pentru multe din obiectele de podoabă din Epoca Bronzului
- prezența neuniformă – deseori sub formă de micro-incluziuni minerale – a tuturor elementelor urmă menționate – Sn, Sb, Te – cât și a cuprului și fierului

Plecând de la analizele compoziționale efectuate pe probe de aur nativ din Transilvania cum ar fi aur hidrotermal de la Roșia Montană, cariera Cetate și Cavnice, aur aluvionar provenit din Valea Pianului, Sebeș, Lupșa-Arieș, Dunăre între Bratislava și Budapesta - lucrarea explică aspectele menționate

mai sus prin considerații geologice obținute din studiul compoziției și micro-structurii acestor probe prin metode bazate pe raze X și pe microscopie optică și electronică.

De asemenea, în lucrare se face o descriere a tipurilor de metalurgie a aurului folosită în Transilvania de-a lungul timpului, așa cum rezultă din analizele făcute: de la ciocănirea la rece a pepitelor din râuri în Neolitic, baterea cu încălzire locală a 2-3 pepite în vederea obținerii unui obiect unitar prin “lipirea” acestora în Epoca Bronzului, până la “sinterizarea” în tipare-matrițe de piatră a amestecului de pepite de mici dimensiuni, paiete și praf aurifer aluvionar prin încălzire simultan cu ciocănire (neatingându-se însă punctul de topire al aurului) începând cu sfârșitul Epocii Bronzului și continuând și în Epoca Dacică.

Lucrarea este structurată în patru mari capitole:

În primul capitol sunt prezentate din punct de vedere geologic cele trei mari regiuni cu zăcăminte de aur nativ din Transilvania care se presupune că au furnizat aurul folosit pentru producerea artefactelor în Preistorie și Epoca Dacică (*Popescu et al. 2007*); Munții Metaliferi – cu accent special pe Roșia Montană, Musariu, Valea Morii, Ruda, Brădișor, Districtul metalogenetic Baia Mare – cu accent pe zăcămintul Cavnic precum și Munții Sebeș -Valea Pianului.

În capitolul al doilea sunt trecute în revistă metodele de analiză compozițională folosite – cele bazate pe raze X (XRF, micro-PIXE, micro-SR-XRF) și cele de microscopie optică în lumină polarizată-reflectată și electronică SEM-EDAX.

În capitolul al treilea sunt prezentate cele mai importante rezultate obținute în urma analizelor compoziționale realizate pe artefactele arheologice din muzeele românești.

În capitolul patru sunt incluse rezultatele cercetărilor realizate pe probe de aur nativ recuperate din fosta carieră Cetate de la Roșia Montană și din mina Roata (astăzi închisă) de la Cavnic cât și pe probe de aur aluvionar din Valea Pianului și de pe fluviul Dunărea - porțiunea dintre Bratislava și Budapesta - folosind atât metode de analiză elementală prin raze X cât și de identificare a mineralelor prin microscopie optică în lumină polarizată-reflectată și microscopie tip SEM-EDAX.

Rezultatele din acest capitol demonstrează că în aurul nativ există micro-incluziuni de minerale de aur și argint, stibiu, telur, arsen, cupru de tipul sulfosărilor și telururilor (de la câțiva microni până la câteva zeci de microni, greu sau imposibil de observat cu ochiul liber) care duc la prezența stibiului, telurului, staniului și cuprului în obiectele preistorice de aur fiind un indiciu de proveniență a metalului. Aceste micro-incluziuni influențează structura artefactelor preistorice datorită imposibilității detectării lor prealabile de către „minierul” (culegătorul preistoric), la care se adaugă tehnologia metalurgică primitivă care nu permitea topirea completă a aurului. De asemenea, în acest capitol este prezentată analiza prin microscopie electronică de tip SEM-EDAX a unor granule de casiterit provenind din probe de aur aluvionar de la Muzeul Aurului Brad, ceea ce se constituie într-o probabilă explicație a prezenței urmelor de staniu în artefactele preistorice realizate majoritar din aur aluvionar.

Tot în acest capitol sunt prezentate rezultate obținute prin aplicarea metodei micro-PIXE (spectre “hărți” și spectre “punct”) pe probe de aur de filon (șlifurile Roșia Montană, Musariu și Valea lui Stan, mici probe de la Valea Morii și Brădișor) și de aur aluvionar de la Muzeul de Mineralogie al Universității Babeș-Bolyai Cluj-Napoca (Rahău, Fizești, Valea Arieșului, Roșia Montană).

În finalul acestui capitol se face o scurtă prezentare preliminară a analizelor XRF privind concentrațiile de aur și argint pe numeroase probe de aur de filon și aluvionar de la Muzeul Aurului din Brad, comentându-se asupra conținutului aurului din aliajul nativ și a mineralelor asociate conținute în probe.

Lucrarea se încheie cu un capitol de Concluzii care sintetizează principalele rezultate obținute pe parcursul stagiului elaborării tezei de doctorat.

CAPITOLUL 1. CADRUL GEOLOGIC ȘI UNITĂȚILE METALOGENETICE CU ACUMULĂRI DE AUR DIN ROMÂNIA

România posedă unele dintre cele mai importante zăcăminte aurifere din Europa, a căror exploatare datează încă din perioada preistorică. Mineralizațiile aurifere sunt repartizate în trei zone distincte:

- a) celebrul “Patrolater aurifer” situat în Munții Metaliferi din cadrul Munților Apuseni
- b) zona Baia Mare
 - ambele fiind intens exploatare în trecut și cu posibilități de reluare parțială a exploatării și astăzi
- c) zona centrală a Carpaților Meridionali – mai ales Valea Pianului și Valea lui Stan (Munții Lotrului)
 - zăcăminte astăzi fie epuizate, fie cu exploatare greu de justificat economic.

Prezentarea unităților metalogenetice este făcută în teză în acord cu modul cu care acestea sunt prezentate în lucrarea “*Metalogenie aplicată și prognoză geologică*”, *Partea a II-a, publicată în 1986 de către Gheorghe C. Popescu.*

Provincia metalogenetică a Munților Apuseni

Unitatea metalogenetică a Munților Apuseni individualizează o unitate de tip alpin–carpat, cu caractere specifice pe de o parte, și cu caractere comune cu celelalte unități carpatice de pe teritoriul românesc, pe de altă parte. În plus, activitatea vulcanică neogenă și zăcămintele asociate pledează pentru continuarea evoluției unității Apusenilor în regim de convergență, dar modelele geodinamice avansate pentru explicarea acestor situații sunt încă discutabile. Pe fondul acțiunii factorilor crustali majori – divergența, convergența și fracturile crustale, au acționat factorii locali – petrogenetici și tectonici care au determinat individualizarea unităților metalogenetice de rang inferior – districte, sectoare, câmpuri și corpuri metalogenetice în cadrul Munților Apuseni (*Popescu, 1986*).

Unitățile metalogenetice la nivel de subprovincie au pe de o parte caracter prealpin fiind asociate terenurilor cristaline și pe de altă parte sunt alpine, determinate de procesele geodinamice și paleoclimatice. Diferențierea în cadrul acestora în districte și sectoare se face pe baza criteriilor de ordin petrogenetic, tectonic etc. În consecință, în cadrul Provinciei metalogenetice a Munților Apuseni putem separa următoarele subprovincii:

- subprovincia Apusenilor de nord
- subprovincia asociată magmatitelor mezozoice
- subprovincia banatitelor
- subprovincia asociată vulcanitelor neogene

Subprovincia metalogenetică asociată vulcanismului neogen

Activitatea vulcanică neogenă care s-a desfășurat în partea sudică a Munților Apuseni în intervalul Badenian - Pliocen a prilejuit manifestarea unei ample metalogeneze, cu o specificitate genetică remarcabilă hidrotermală și cu caracteristici calitative care i-au asigurat de mult celebritatea auro-argentiferă și mai nou evidențiată porphyry copper (*Popescu, 1986*).

Atât activitatea vulcanică cât și cea metalogenetică au fost riguros condiționate de caracteristicile structurale ale fundamentului Apusenilor de Sud și ale părții sud-vestice a Apusenilor de Nord. Fracturile crustale pre-terțiare, care au fost reactivate, în acest timp, mai ales cele orientate NV-SE au dus la individualizarea unor bazine cu caracter intracontinental: Brad – Săcărâmb, Zlatna – Stănița, Roșia Montană – Bucium și Valea Mureșului. Ultimul este jalonat de marea fractură crustală a Mureșului orientată E-V. Individualizarea acestor unități geologice a avut drept consecință desfășurarea a trei cicluri de vulcanism. Dintre acestea, doar în legătură cu cel de al doilea ciclu s-a desfășurat o activitate metalogenetică. În prima fază a acestui ciclu, metalogeneza a avut caracter auro-argentifer, fiind în legătură cu andezitele cuarțifere de

Câinel și cu dacitele de Roșia Montană. În această etapă s-au format zăcămintele de aur și argint Băița, Draica, Câinel, Roșia Montană.

Faza următoare de metalogeneză, cea mai importantă, este reprezentată în toată subprovincia metalogenetică neogenă din cuprinsul Munților Metaliferi. Ea este în legătură cu andezitele cuarțifere de Barza și Săcărâmb și are caracter auro-argentifer, polimetalic și porphyry copper (Barza, Arama, Corabia, Roșia Poieni etc.)

Ultima fază este mult mai restrânsă, fiind reprezentată doar prin apariții minore de sulfuri de cupru și prin sulfosăruri cum sunt acelea cu Te și Ge ce se întâlnesc în legătură cu corpul de andezite cuarțifere de Costa Mare.

Metalogeneza neogenă, caracterizată prin filoane și stockworkuri auro-argentifere care apar strâns asociate cu corpurile vulcanice, a fost relativ recent completată prin evidențierea acumulărilor de tip porphyry copper. Acestea se raportează modelului dioritic, având caracter Cu-Au (Bucium-Tarnița, Rovina, Valea Morii, Musariu) sau Cu-Mo (Au) (Deva, Roșia Poieni), reprezentând în consecință un argument convingător din punct de vedere metalogenetic în sprijinul interpretărilor geodinamice. Deci ceea ce este comun tuturor manifestărilor metalogenetice din subprovincia neogenă este pe lângă vârsta neogenă, același tip de control structural al unităților metalogenetice precum și aceleași caracteristici calitative practic pe tot cuprinsul subprovinciei: auro-argentifere și porphyry copper.

Există însă, pe acest fond comun, factori diferențiatori, în primul rând de ordin tectonic, care justifică separarea de districte, sectoare, noduri și câmpuri metalogenetice care s-au individualizat în cadrul bazinelor intracontinentale amintite. Ca urmare, în cadrul subprovinciei metalogenetice asociată vulcanitelor neogene, se pot contura următoarele districte: Roșia - Bucium, Zlatna - Stănița, Brad -Săcărâmb, precum și un nod metalogenetic distinct, Baia de Arieș; în fiecare dintre acestea s-au putut separa subunități de rang inferior (noduri metalogenetice, câmpuri și grupe filoniene).

În cele ce urmează se face o scurtă descriere a zăcămintelor din care provin probele de aur nativ analizate.

1.1.1.1 Districul metalogenetic Brad – Săcărâmb

Districul Brad-Săcărâmb reprezintă unitatea teritorială cea mai extinsă din cadrul subprovinciei metalogenetice asociate vulcanitelor neogene. Structural, el constituie un bazin posttectonic ce fragmentează partea estică a masivului ofiolitic Drocea – Techereu și formațiunile mezozoice. Sistemul dominant de fracturi, care de altfel au și imprimat configurația actuală a bazinului, este orientat NV-SE. Acest sistem mai nou de fracturi a intersectat pe cel orientat E-V sau VSV-ENE, mai vechi, din interacțiunea lor rezultând zone de minimă rezistență la nivelul crustei, care au mijlocit ascensiunea spre suprafață a maselor de magme ce au individualizat uneori sisteme complexe de aparate vulcanice, în legătură cu care sunt și acumulările de mineralizații auro-argentifere, precum și cele cu caracter porphyry copper. Multe din aceste edificii complexe sunt caracterizate prin sectoare centrale prăbușite, materializând arii clare cu caracter caldorean, așa cum este cazul la Barza, Caraci, Corburea – Cerburea, Vălișoara, Cetraș, Măcriș, Săcărâmb și Câinel.

Acumulările de mineralizații cu caracter filonian – cele auro-argentifere și de coloană mineralizată – cele porphyry copper sunt localizate în chiar structurile vulcanice - în spațiul conductelor acestora, sau sunt amplasate în intruziunile hipoabisice – subvulcanice, în cazul impregnațiilor cuprifere. Această caracteristică ne permite separarea în câmpuri metalogenetice simple, când mineralizațiile sunt într-o singură structură vulcanică (Caraci, Câinel etc.) și grupe de câmpuri – noduri metalogenetice, când acumulările sunt localizate în aparate vulcanice complexe – Barza, Trestia – Măgura etc. Din punct de vedere spațial, se poate vorbi de câmpuri aferente marginii sud – vestice a bazinului - Caraci, Barza, Câinel, Băița, Trestia-Măgura și câmpuri aferente marginii nord - estice a bazinului București-Rovina, Duba, Corburea-Cerburea, Vălișoara, Măcriș – Certăș (Popescu, 1986).

a. Nodul metalogenetic Barza

Constituie cea mai importantă concentrațiune din cadrul districtului Brad-Săcărâmb, format ca urmare a interacțiunii sistemului de fracturi din sistemul E-V. Nodul metalogenetic este alcătuit din mai multe grupe de filoane aurifere și subordonat polimetalice, precum și din câteva coloane mineralizate de tip porphyry copper, toate reunite în structura complexă a stratovulcanului Barza, constituită dintr-o succesiune de curgeri de lave și piroclastite andezitice care constau într-o primă fază din andezite și andezite cuarțifere cu hornblendă și hipersten, în cadrul cărora s-au intrus un număr important de subvulcani, a căror dispunere este controlată spațial de două aliniamente tectono-vulcanice. Cele mai importante corpuri intruzive în relație cu care s-au manifestat o intensă metalogeneză sunt cele de la Musariu Nou, Valea Morii Nouă și Măgura.

Metalogeneza nodului metalogenetic Barza, este centrată atât pe aceste corpuri intruzive cât și în jurul corpurilor andezitice cu caracter de stâlp vulcanic.

Câmpul filonian – Barza

Constituie unitatea reper a nodului metalogenetic, acumulările sale cu caracter filonian fiind localizate în jurul stâlpului andezitic Barza. Unele dintre acestea au fost exploatate din cele mai vechi timpuri, zestrea câmpului fiind mereu înnoită și amplificată prin descoperirea a noi filoane aurifere, a noi mineralizații cum sunt cele de tip porphyry copper de la Musariu Nou și Valea Morii Nouă.

Primul grup de filoane din câmpul filonian Barza este *Ruda-Barza*, plasat la marginea sud-estică a stâlpului andezitic Barza. Este cunoscut încă din epoca romană.

Grupul de filoane Valea Morii Nouă este în corpul intrusiv cu același nume. Rădăcina sa se află în formațiunile ofiolitice; spre suprafață, unde traversează stratele formațiunilor badeniene și stratovulcanul Barza, devine evazat. În jumătatea sa nordică a fost pusă în evidență o coloană mineralizată de tip porphyry copper. Filoanele de aur și sulfuri au fost cunoscute mai de mult. Acestea aveau o gangă de cuarț (predominant violaceu) pe fondul căruia pot apărea sfalerit (blendă), galenă, calcopirită, rodocrozit și aur nativ și calcit. Aurul poate apărea concreșcut cu sulfurile (sfalerit în special) sau asociat în Au-Ag nativ.

În cuprinsul *corpului intrusiv Măgura*, situat la NE de Barza, s-a pus în evidență un sistem filonian orientat NV-SE. La sud de acesta este *grupul de filoane Brădișor*. Acesta a fost deosebit de bogat în aur. Aveau o umplutură filoniană ce consta din cuarț asociat cu sulfuri aurifere iar în final, în partea centrală a filoanelor, se găsea aur nativ cuprins în cuarț și caolin. S-a mai citat prezența telururilor, a bismutului și a telurului nativ.

Corpul intruziv Musariu Nou, la sud de valea Brădișorului, este amplasat în ofiolite, roci sedimentare badeniene și efuziuni andezitice. Este un corp cilindroid din andezite cuarțifere cu hornblendă și hipersten având structură porfirică. În cadrul său și în spațiul adiacent se individualizează o structură mineralizată complexă ce constă dintr-un sistem cvasidivergent de filoane precum și dintr-o mineralizație porphyry copper (Popescu, 1986).

b. Nodul metalogenetic Câinel-Băița reunește structurile mineralizate din bazinul Văii Băița înscrise pe traiectul sistemului de fracturi NV-SE care mărginește marginea sud-vestică a bazinului Brad – Săcărâmb în partea sa mijlocie. Activitatea metalogenetică, strâns corelată cu cea petrogenetică, a dus și în acest caz la individualizarea a trei structuri mineralizate, care constituie în fapt trei câmpuri metalogenetice (Câinel, Băița și Draica).

c. Nodul metalogenetic Trestia-Măgura-Hondol, constituie o manifestare metalogenetică de amploare, favorizată de condițiile tecto-structurale create la intersecția sistemului de fracturi NV-SE și E-V, condiții în contextul cărora s-a manifestat și o intensă activitate magmatică, atât cu caracter extruziv cât și efuziv. Centrele de emisie a vulcanilor se ordonează și în acest caz în lungul direcțiilor NV-SE și E-V.

d. Câmpul metalogenetic Săcărâmb. Poziția regională a acestui câmp metalogenetic este de asemenea controlată de o intersecție de fracturi orientate NV-SE și E-V. Modul de dispunere a filoanelor din câmpul filonian Săcărâmb este controlat de morfologia stâlpului andezitic central. Acesta constituie punctul central al unei structuri corneene, care din punct de vedere vulcanologic a mai avut centre adventive rămase

în relief în dealurile Haitău, Frăsinata și Săcărâmb. Produsele activității vulcanice constau din varietăți de andezite amfibolice cu piroxen, cu biotit sau cu piroxen și biotit (Popescu, 1986).

Deși a intrat mai târziu în incidența activității de extracție, metalogeneza de la Săcărâmb a devenit foarte cunoscută datorită mai ales specificității sale din punct de vedere mineralogic (aici apare telurul nativ și apar din abundență telururi de aur și argint dintre care unele au fost descrise pentru prima dată în lume, cel mai cunoscut fiind nagyagitul).

1.1.1.2 Districtul metalogenetic Almaș – Stănija

Metalogeneza din cadrul acestui district, ca și în cazul districtului Brad - Săcărâmb, este găzduită de structurile vulcanice, amplasate de-alungul unor aliniamente tectono-vulcanice. Deosebirea constă că în cazul districtului Almaș - Stănija prevalează aliniamentele cu orientare NV-SE și numai într-o mică măsură se întâlnesc aliniamente de tipul VSV-ENE, tendință mai bine exprimată în partea centrală a unității. Privitor la acest ultim aspect facem remarca că direcția ENE-VSV a fracturilor preterțiare constituie o abatere de la direcția V-E a aceluiași fracturi care au funcționat în aria bazinului Brad-Săcărâmb. Această schimbare de direcție poate fi pusă în legătură cu procesul de rotație ce a afectat blocul Apusenilor în Terțiar, în sens invers acelor ceasornicului.

Activitatea vulcanică a fost mai puțin intensă și complexă, în raport cu districtul Brad-Săcărâmb, atât în ceea ce privește procesul de individualizare a structurilor vulcanice, cât și în ceea ce privește metalogeneza asociată. În alcătuirea aparatelor vulcanice se întâlnesc atât produse cu caracter riolitic și andezitic specifice primului ciclu de erupție, cât și, într-o măsură mai mare, produse cu caracter andezitic – andezite cuarțifere și amfibolitice +/- piroxen sau biotit, specifice ciclului II de erupție (Popescu, 1986).

1.1.1.3 Districtul metalogenetic Roșia – Bucium

Cele mai multe probe de aur nativ analizate provin din acest district.

Spațiul geologic care găzduiește districtul Roșia Montană – Bucium este reprezentat prin bazinul neogen Roșia – Frasin, a cărui formare a fost controlată ca și în cazul unităților precedente de către fracturi profunde, orientate NV-SE. Acestea jalonează dispunerea formațiunilor sedimentare badeniene și principalele structuri vulcanice. Acestea se localizează la intersecția dislocațiilor profunde sus amintite, cu fracturi crustale preterțiare, individualizând două mari concentrațiuni de edificii vulcanice și centre de erupție, cu caracter vulcanic și subvulcanic, în legătură cu care se întâlnește o intensă metalogeneză auro-argentiferă de tip porphyry copper (Popescu, 1986).

Zăcământul de la Roșia Montană

Zăcământul auro-argentifer aparține, temporal și spațial, metalogenezei carpato-alpine, districtului metalogenetic Roșia Montană – Bucium (Câmpul metalogenetic Roșia Montană) înscris geometric Patrulaterului Aurifer (cca. 2500 km²).

Spațiul geologic care găzduiește câmpul metalogenetic Roșia Montană este reprezentat de districtul Roșia Montană – Bucium în cadrul căruia se disting foarte clar două noduri metalogenetice, unul în nord-vest, Roșia Montană – Roșia Poieni și altul în sud-est Conțu – Arama – Corabia.

Componentele câmpului metalogenetic Roșia Montană (Popescu, 1986), la nivel de corpuri mineralizate – volburi și filoane, sunt strâns asociate și controlate spațial de structura vulcanică Roșia Montană. Ca și la alte structuri vulcanice neogene din Metaliferi se constată în partea inferioară o formațiune volcano-sedimentară pe fondul căreia s-au conturat neck-urile dacitice din dealurile Cârnic și Cetate.

O sinteză adusă la zi despre zăcământul auro-argentifer de la Roșia Montană o găsim în “Considerații geologice – miniere și evoluția petrometalogenă (Neogenă) a zăcământului auro-argentifer - Roșia Montană”, autor Ioan Mârza, capitol în (Steclaci, 2011).

Mineralizația – metalogenia. Ample studii asupra geologiei regiunii și zăcământului Roșia Montană au publicat Petruțian (1934), Ghițulescu și Socolescu (1941), Andrei et al. (1966), Borcoș și Mantea (1968), Ianovici et al. (1976), Popescu (1986), iar în ultimul timp, Sântimbrean et al. (2006), Tămaș (2007). Mineralizația zăcământului auro-argentifer de la Roșia Montană este epitermală de tip low sulfidation (Mârza et al., 1997) și spre final, intermediare sulfidation (Manske et al., 2006), depusă în

structuri de breccii, filonian, în stockwork-uri și impregnativ. Concentrația excesivă de aur (inclusiv nativ) de la Roșia Montană, conduce la ideea de a fi un zăcământ georeprocesat (regenerat) de magmatismul neogen, metamorfozen, banatitic, suspicioase fiind, în cazul Munților Apuseni, magmatitele complexului “ofiolitice” în componența cărora se află și intruziuni subvulcanice acide (metabazalte tholeiitice din Provincia Sclavilor Canada, se consideră promotoarele celebrelor zăcăminte de aur din această regiune) (Boyle, 1961).

Structuri de breccii mineralizate (breccia pipe și breccia dyke). Roșia Montană, cu deosebire masivele Cetate și Cărnice, constituie locul clasic unde apar și au fost menționate pentru întâia oară aceste forme de zăcământ din România, și posibil în lume, de către geologul Posepny, în 1870, care le numește breccii eruptive (*Mârza și Tămaș, 2000*). Mult mai târziu, brecciile mineralizate de la Roșia Montană au fost descrise sau pomenite sub variate denumiri (volburi, stockwork – uri, formațiuni de breccii, coșuri de explozie etc.) de către diferiți autori (*Petrulian, 1934, Ghițulescu și Socolescu, 1941, Borcoș, 1967, Cioflica et al. 1973, Jude și Jude, 1984, Vlad și Orlandea, 2004*).

Studii recente (*Manske et al., 2006*) arată că sub aspectul vârstei sau al formării, raportat la momentul metalogenetic, există breccii pre-, sin-, și postmineralizare. Cele mai importante structuri de breccia pipe sunt: Breccia de Cetate, dezvoltată cca. 2000 – 2500 m în adâncime, având dimensiunile la suprafață de 875 x 375 m, urmată de Roșețe, Mangan, etc. În masivul Cărnice se afla corpurile de breccii Căntăliște, Cotreanța, Corhuri, Napoleon, etc. Interesante structuri de breccia dyke se află și în sectorul Zeus.

Mineralizarea structurilor de breccii este în ansamblu asemănătoare – cu unele excepții – fiind constituită, în principal, din cuarț (inclusiv ametist), carbonați de calciu și mangan, rodonit, adular (ganga), și aur/electrum (nativ, incluzionar în sulfuri etc.), pirită, calcopirită, sfalerită, galenă, pearceit-polibazit, tetradrit/freibergit, tennantit, marcasită, pirargirit-proustit, etc., și o pleiadă de minerale noi, identificate în ultimul timp cu sondă microelectronică (telururi, argyrodit, poliargirit și altele).

Considerații geocronologice

Kouzmanov et al. 2005 au publicat un articol prezentând rezultate obținute prin metoda de datare U-Pb pe cristale de zircon în probe de la Roșia Montană. Astfel, ei au calculat vechimi de 13.61 +/- 0.07 milioane ani (Ma) pentru dacitul de la Roșia Montană și de 13.15 +/- 0.04 (Ma) pentru breccia vulcanoclastică, concluzionând că activitatea magmatică la Roșia Montană a avut loc într-un interval de timp între 13.6-13.2 milioane ani, sensibil diferit față de intervalul 9.42 – 9.16 (Ma) în care s-a format depozitul de tip porphyry de la Roșia Poieni. Prin urmare, depozitele de la Roșia Montană și Roșia Poieni aparțin la două sisteme magmatico-hidrotermale separate prin 3 milioane de ani.

1.2 Provincia metalogenetică de subducție a Carpaților Orientali

Individualizarea acestei importante unități metalogenetice prezintă puternic amprenta procesului de subducție ale cărei consecințe petrogenetice și metalogenetice s-au fixat într-una din subunitățile sale cu un caracter net constructiv – subprovincia asociată magmatismului neogen, plasată la interiorul arcului, pe care-l descriu Carpații Orientali în ansamblul unităților alpine de pe teritoriul țării noastre (*Popescu, 1986*).

1.2.1 Subprovincia metalogenetică asociată magmatismului neogen

Subprovincia metalogenetică asociată magmatismului neogen este singura unitate metalogenetică importantă dintre subdiviziunile provinciei Carpaților Orientali, care a luat naștere în timpul subducției.

1.2.1.1 Districtul metalogenetic Baia Mare

Reprezintă cea mai importantă concentrare metalogenetică cu caracter de district din cadrul subprovinciei asociate vulcanismului neogen. Metalogeneza sa - în general cu caracter polimetalic – este strâns asociată spațial și genetic cu vulcanitele Munților Gutâi, extinzându-se din vest de la Ilba (Seini) – până la est la Jereapăn (est de Cărnice). Orientarea de ansamblu a districtului este E-V și este consecința acțiunii relevante a fracturii crustale Dragoș Vodă, atât în ceea ce privește vulcanismul cât și în ceea ce privește metalogeneza (*Popescu, 1977, Măldărăscu & Popescu, 1981*).

Zona Baia Mare reprezintă cel mai important district metalogenetic polimetalic al României și unul dintre cele mai impresionante districte metalogenetice ale Europei. Mineralizațiile din cadrul districtului sunt

predominant filoniene și sunt legate genetic de vulcanismul terțiar. Mineralizațiile se dezvoltă de-a lungul unui culoar tectonic de cca. 50 km lungime. Lungimea cumulată a celor peste 650 de filoane cunoscute depășește 150 km. Unele filoane au lungimea mai mare de 2 km și se dezvoltă pe verticală pe cca. 1000 m. Grosimea filoanelor este impresionantă, ajungând uneori la 40 m (ex. filonul Cremenea-Șuior).

Mineralizațiile din cadrul districtului Baia Mare sunt predominant polimetalice, dar structurile mineralizate prezintă adesea o zonalitate pe verticală cu un nivel auro-argentifer la partea superioară. Sectoarele metalogenetice cu caracter preponderent aurifer sunt Săsar și Dealul Crucii, filoanele structurii Valea Roșie (sectorul Săsar) având cel mai pronunțat caracter auro-argentifer (*Mariaș, 2005*).

S-a estimat că în cursul istoriei din cele peste 20 de structuri mineralizate din cadrul districtului Baia Mare s-au extras cca. 125 t de aur. Cantitatea de aur care a fost extrasă este posibil să fie subestimată, dacă avem în vedere că doar din câmpul metalogenetic Cavnic s-au extras în perioada 1875-1993 peste 20 t de aur (*Mariaș, 2005*). *Kouzmanov et al. (2005)* consideră ca în cadrul districtului Baia Mare au rămas neexploatate cca. 33,6 t de aur.

Ca urmare a prognozelor realizate în ceea ce privesc factorii de control metalogenetic și ierarhizarea importanței acestora, azi există o viziune unitară privitoare la relația dintre tectonică – vulcanism și metalogeneză în aria districtului Baia Mare (*Popescu, 1978; Măldărescu & Popescu, 1981*). În acord cu aceasta, metalogeneza din jumătatea estică a districtului – zăcămintele Herja, Baia Sprie, Șuior și Cavnic – este controlată direct de către fractura crustală Dragoș Vodă, mai exact de către fracturi de sprijin ale acesteia, aflate pe flancul său nordic, în timp ce jumătatea vestică a districtului – zăcămintele Valea Roșie, Săsar, Valea Borcutului, Băița, Nistru, Ilba, Racșa se abat spre nord-vest de la direcția fracturii Dragoș-Vodă. Este de evidențiat faptul că și structurile câmpurilor filoniene din cele două părți ale districtului diferă între ele. Astfel, în partea estică filoanele sunt orientate fie E-V, fie NE-SV, dispunându-se în sisteme paralele, iar în partea vestică filoanele se dispun concentric, uneori radial, în stil calderean (*Măldărescu & Popescu, 1979, raport*).

Reținem deci, în ansamblu, determinarea metalogenezei din districtul Baia Mare de către fractura crustală Dragoș-Vodă și de către fracturi de sprijin ale acesteia. Pe acest fond intervine factorul perogenetic – vulcanologic, care urmare a evoluției sale etapizate de la V la E concretizat prin apariția celor mai vechi vulcanite – (Badenian) în vest și a celor mai noi andezite piroxenice (Pontian – Pliocen superior) în est și nord - a determinat și o “diferențiere” metalogenetică în cadrul districtului.

Această “diferențiere” stă la baza separării a trei sectoare metalogenetice în cadrul districtului Baia Mare:

- a) Sectorul cu mineralizații polimetalice Ilba – Băița;
- b) Sectorul cu mineralizații aurifere – Săsar – Dealul Crucii;
- c) Sectorul cu mineralizații polimetalice Herja – Cavnic

Câmpul metalogenetic Cavnic

Reprezintă un sistem filonian alcătuit din filoane paralele ce se raportează la două grupuri: Cavnic-Bolduț la nord-vest și Cavnic-Roata la sud-est. Metalogeneza acestui câmp filonian este unitară, fiind în totalitate polimetalică. Filoanele din ambele grupuri sunt amplasate în principal pe fracturi paralele orientate NV-SE și, subordonat, pe fracturi orientate ENE-VSV. Fracturile filoniene intersectează atât formațiunile sedimentare paleogene și neogene, care constituie infrastructura câmpului metalogenetic, cât și formațiunile eruptive cu caracter vulcanic și subvulcanic. Acestea se raportează atât la andezitele pannonian-pontienecuarțifere de Șuior, cât mai ales la andezitele cu amfibol și piroxeni de Jereapăn. Ambele tipuri de manifestări eruptive sunt reprezentate prin corpuri subvulcanice. Relațiile de vârstă dintre cele două tipuri de fracturi filoniene, sus amintite, relevă caracterul anterior al celor orientate ENE-VSV, ele fiind decroșate de fracturi principale, cele mai extinse și mai mineralizate, orientate NV-SE (*Jude et al. 1970*).

Grupul filonian Cavnic-Roata

Reprezintă o asociație de filoane cu mineralizație polimetalică, fiind situat în extremitatea sud-estică a câmpului filonian Cavnic. Filoanele cu aceeași orientare ca și în cazul grupului filonian Cavnic-Bolduț sunt

în număr mai redus, 3 filoane principale, cu ramificații. Filoanele sunt însoțite de alterarea hidrotermală a andezitului de Jereapăn, în cadrul căruia au fost relevate mai multe minerale argiloase, cu caracter inedit: pirofilit, halloizit, dickit, plus caolinit, montmorillonit, toate asociate cu clorite, cuarț, carbonați, etc. La Jereapăn (*Berbeleac, 1985*) s-au exploatat mici filoane cu aur și sulfuri comune, de direcție NV-SE și E-V, situate în andezite piroxenice pontiene și sedimente neogene, puternic silicificate și alterate. Local și în părțile superioare ale filoanelor conținuturile în aur au fost mai mari de 15 g/t; în adâncime mineralizațiile conțin sfalerit (blendă), galenă, pirită, calcopirită, calcit, cuarț și gips.

3. Ocurențele de aur aluvionar și placersuri aurifere fosile

Aurul aluvionar din Transilvania a constituit prima sursă utilizată din Preistorie până în Epoca Dacică inclusiv. Desigur, situația placers-urilor aurifere s-a modificat substanțial de atunci și până astăzi, căci exploatarea istorică intensă le-a adus în stadiul de sărăcire extremă. Este edificator faptul ca meseria de căutător-“spălător” de aur a dispărut astăzi deși până la al doilea război mondial încă existau instalații tradiționale (steampuri) pe râuri și pârâuri din Munții Apuseni și Valea Pianului. Un program de cercetare al aluviunilor râurilor din balastiere desfășurat în anii 1990 (*Tămaș-Bădescu, 2010*) a dus la constatarea că aurul este prezent în aluviunile râurilor ai căror afluenți drenează zone cu mineralizații cunoscute, chiar și neeconomice. Conținuturi mai ridicate în aur au fost înregistrate în aluviunile râurilor cu afluenți din zone cu mineralizații asociate unor zone de forfecare. Totuși este greu de apreciat dacă în ziua de azi se mai pot exploata aceste placers-uri.

Câmpul cu aur aluvionar de la Pianul de Sus

Cea mai cunoscută zonă cu placersuri aurifere din România este zona Pianu (jud. Alba). Mineralizațiile aurifere din această zonă au fost exploatare începând din antichitate, activitatea minieră având amploare maximă între secolele XV și XIX. Urmele lucrărilor miniere istorice (care acoperă o suprafață de peste 250 ha) sunt vizibile și astăzi. În aluviunile de pe valea Pianul de Sus, în Munții Sebeș, acumulările detritice de aur se prezintă ca: grăunți, plăcute, solzișori, cuiburi, rar pepite diseminate în nisip. Mai apar ilmenit, magnetit, titanomagnetit, monazit, granat (*Ramdohr 1969*) precum și platina (*Udubasa et. al 2004*). Originea mineralelor trebuie căutată în șisturile cristaline și rocile eruptive din nordul Munților Sebeș. În general se considera că aurul este prezent în secvențele aluviale vechi (Cretacic, Badenian, Pleistocen) și recente și are caracteristici diferite.

CAPITOLUL 2. METODE DE ANALIZĂ COMPOZIȚIONALĂ

Pentru realizarea tezei s-au folosit două categorii de metode în vederea realizării studiului compoziției probelor arheologice și geologice:

- Metode bazate pe fluorescență de raze X: X-Ray Fluorescence (XRF), micro-Proton Induced X-ray Emission (micro-PIXE) și micro-Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence (micro-SR-XRF)
- Metode bazate pe microscopie: optică cu lumină polarizată-reflectată și electronică de suprafață cuplată cu sistem de analiză a razelor X (SEM-EDAX)

2.1 Metode de analiză compozițională bazate pe fluorescența de raze X

2.1.1 Metoda XRF clasică – variantele cu tub de raze X și cu sursă radioactivă de excitație

În laboratorul Departamentului de Fizică Nucleară Aplicată din cadrul Institutului de Fizică și Inginerie Nucleară – Horia Hulubei s-au folosit un spectrometru portabil bazat pe excitarea razelor X caracteristice cu ajutorul tubului de raze X cu anod de Rh (tip X-MET 3000TX Oxford Instruments), care are totuși limite de detecție relativ ridicate în cazul determinării elementelor-urmă într-o matrice de aur, și un spectrometru fix clasic cu sursă radioactivă de Americiu-241 pentru excitarea razelor X.

2.1.1.1 Spectrometrul XRF portabil X-MET 3000TX

Este un analizor elemental portabil cu aplicație de bază în analiza aliajelor, solurilor și probelor geologice/minereuri și artefactelor inclusiv arheologice (figura 1). Principiul său de funcționare se bazează

pe fluorescența de raze X, utilizând ca sursă de excitație un tub de raze X cu anod de Rh. Tensiunea maximă ce poate fi aplicată pe tub este de 30 KV. Permite detectarea elementelor începând de la calciu până la uraniu. Detectorul de raze X este o diodă PIN de siliciu, răcită Peltier, situată în spatele unei ferestre de kapton. Rezoluția energetică a detectorului este mai mică de 275 eV pentru linia K_{α} a manganului. Mărimea fascicolului de raze X emis de aparat - și în consecință mărimea zonei analizate din probă - este de $6 \times 5 \text{ mm}^2$. Poate fi alimentat la rețea sau cu acumulatori, iar analizorul este comandat de un calculator PDA (figura 2).



Figura 1. Spectrometrul așezat în poziție verticală



Figura 2. Spectrometrul poziționat pentru măsurarea obiectelor de dimensiuni mari

2.1.2 Metoda PIXE – Emisia de raze X Indusă de Protoni

Metoda PIXE (Proton Induced X-ray Emission) are la bază determinarea compoziției (calitative și cantitative) a probei de analizat prin măsurarea razelor X caracteristice emise în urma bombardării respectivei probe cu un fascicul de protoni (Pollard et al. 2007).

Metoda micro-PIXE a fost folosită la acceleratoarele de tip Van der Graaff - AGLAE al Muzeului Louvre, Paris, Franța și AN2000 de la Laboratori Nazionali di Legnaro, Italia, dotate cu sisteme de micro-fascicul Oxford Instruments Microprobe pentru protoni de 3.2 MeV, respectiv 2 MeV. În urma experimentelor se obțin rezultate relevante privind compoziția probei analizate și omogeneitatea acesteia, respectiv dacă în probă sunt sau nu prezente micro-incluziuni (zone micronice cu compoziție elementală diferită de a restului probei).

Rezultatele experimentelor cu micro-fascicul sunt prezentate în general ca seturi de „hărți” elementale, obținându-se câte o „hartă” (imagine în plan a suprafeței scanate) pentru fiecare element chimic de interes. Un alt mod de achiziție este cel a spectrului într-un anumit punct (pixel), a cărui dimensiune (de ordinul micronilor sau a zecilor de microni) poate fi stabilită de către experimentator (Constantinescu et al. 2010a). Probe foarte mici (sute de microni) din obiecte arheologice și mostre geologice pot fi scanate prin metode nucleare (micro-PIXE) pentru determinarea compoziției în elemente majore (peste 1%) și minore (între 0.1 și 1%), cât și pentru detectarea eventualelor micro-incluziuni și apoi rezultatele de pe probele arheologice comparate cu cele de pe probele geologice de aur nativ, acestea determinând „amprentă” specifică surselor-zăcămintelor de aur (aluvionar sau din diversele mine din zona Munților Apuseni).

2.1.3 Metoda SR-XRF – Fluorescența de Raze X indusă de Radiația Sincrotronică

SR-XRF (Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence) este una dintre cele mai sensibile metode analitice pentru determinarea compoziției elementale datorită luminozității mari (cantitatea de fotoni care bombardează ținta) și ajustabilității parametrilor fasciculului de radiația sincrotronică.

Metoda micro-SR-XRF poate realiza determinări mai sensibile ale compoziției elementale (limite de detecție mai scăzute datorită intensității mult mai mari a fasciculului excitator) și cu o rezoluție laterală mult îmbunătățită datorată folosirii unor fascicule de dimensiuni micrometrice.

La sincrotronul BESSY, Berlin s-a lucrat cu metoda micro-SR-XRF la extensia BAM (Bundesanstalt für Angewandte Materialforschung – Institutul Federal pentru Cercetări și Testări de Materiale), dedicată cercetărilor de materiale prin analize cu radiație X. A fost folosit un fascicul de raze X cu energia maximă de 34 keV și o mărime a spotului de 250x250 micrometri.

2.2 Metode de analiză bazate pe microscopie

2.2.1 Microscopia optică

Microscopia optică este o metodă de lucru indispensabilă în mineralogie care permite vizualizarea incluziunilor microstructurale foarte importante în studiul aurului nativ, în cazul de față minerale conținând elemente de tip „fingerprint” caracteristice aurului din Transilvania cum ar fi stibiul și telurul.

Microscopul oferă posibilitatea studiului atât în lumină polarizată transmisă cât și în lumină reflectată. Observațiile se pot face în aer sau prin imersie (cu lichid de imersie, de exemplu ulei de cedru).

Pentru studiul în lumină reflectată este necesar ca probele să fie fixate într-o matrice, pregătite prin șlefuire și lustruire. De obicei matricea este alcătuită din rășini de tip special, șlefuirea se face mecanic folosind materiale abrazive iar lustruirea folosind suspensii granulare.

Studiile conținute în teză au fost făcute cu un microscop mineralogic de tipul AXIO IMAGER A1m dotat cu sistem digital de achiziție a imaginii, microdurimetru și soft de achiziție, arhivare și analiză a imaginii, în Laboratorul de Caracterizări Microscopice al Institutului Național de Metale Neferoase și Rare condus de Dr. Florentin Stoiciu (<http://www.imnr.ro/ro/structura/caracterizari-microscopice/dotare>). Cu acest microscop se pot face studii mineralogice pe minerale, roci, ceramici, zguri și studii metalografice pe metale, aliaje, compozite metalice.

2.2.2 Microscopia electronică de suprafață (cu scanare) – SEM – Surface (Scanning)

Electron Microscopy

Microscopul electronic de suprafață (SEM), cu diferitele sale variante de principiu și constructive, este astăzi un instrument de laborator indispensabil în fizică, ingineria materialelor, chimie dar și în geologie – unde este mai cunoscut sub numele de microsondă, oferind informații multiple despre structura și mai ales microstructura materialelor și mineralelor.

Principiul microanalizei cu radiații X în SEM. La impactul electronilor de energie mare din fasciculul incident cu proba se produce radiație X. Radiația X emisă de probă are două componente: radiația X de fond (spectrul alb sau spectrul continuu) datorat decelerării electronilor în probă și radiația X caracteristică, produsă în urma tranzițiilor electronice la starea fundamentală în atomii excitați și ca urmare a ciocnirilor neelastice ale electronilor incidenti cu atomii din probă (*Goldstein, 1975*).

Spectrometrele cu dispersie după energie (EDAX - Energy Dispersive Analysis of X-rays) utilizează ca separator al fotonilor X după energie un analizor multicanal așezat după detectorul de raze X. În prealabil impulsurile provenite de la detector trec printr-un preamplificator. Ca detector de semnal se utilizează un detector cu semiconductor - diodă de Si dopată cu Li, notat simplu detector Si (Li). Energia fotonilor X produce tranziții ale electronilor cristalului de Si din banda de valență în banda de conducție într-o joncțiune de Si polarizată invers.

Studiile prezentate în teză au fost efectuate cu un microscop SEM de la compania FEI, model Inspect S, care poate lucra atât în vid înalt cât și în vid jos, având o tensiune de accelerare de până la 30 kV, dotat cu o unitate de analiză elementală de raze X de tipul EDAX la Institutul Național de Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației. Unitatea EDAX folosește un detector de Siliciu-Litiu – Si(Li), dotat cu un program de calcul de tip EDAX Genesis. Pentru măsurători s-a folosit un procedeu de cuantificare fără standarde de tip ZAF (Z=numărul atomic, A=corecția de absorbție, F=corecția de fluorescență), la care s-au aplicat extragerea fondului, corecția de matrice și normalizarea la 100%. Rezultatele cantitative (concentrațiile atomice ale

elementelor) au fost în domeniul de erori de 1% (puțin mai mari pentru elementele ușoare) (*Ruset et al. 2011*).

Microscopul SEM poate analiza o probă doar în condițiile obținerii atmosferei de vid înaintat și dacă ea este conductivă din punct de vedere electric. Probele de aur nativ studiate fiind de mici dimensiuni, rășina – material neconductor electric - din pastila în care au fost înglobate a pus anumite probleme care au fost rezolvate fie prin acoperirea pastilei cu un strat de aur extrem de subțire (de ordinul nanometrilor), fie prin injectarea deasupra pastilei a unei atmosfere foarte rarefiate de vapori de apă care a asigurat o conductivitate acceptabilă a probei fără a strica vidul din microscop.

CAPITOLUL 3. STUDII COMPOZIȚIONALE PE ARTEFACTE PREISTORICE DE AUR DESCOPERITE ÎN TRANSILVANIA PRIN METODE BAZATE PE FLUORESCENȚĂ DE RAZE X

3.1 Studiarea artefactelor preistorice de aur cu ajutorul metodei XRF

Începuturile prelucrării aurului pe teritoriul României se situează în perioada târzie a Neoliticului, care datorită începerii folosirii cuprului poartă numele și de Epoca Cuprului sau Chalcolithic – milenii V-IV a. Chr. – spațiul carpato-dunarean integrându-se în aria primelor manifestări ale orfevrăriei preistorice pe continentul european.

Existența în teritoriile din Carpați și de la nordul Dunării a unor bogate zăcăminte aurifere, calitățile estetice ale aurului – remarcate încă din Neolitic, indestructibilitatea sa sugerând proprietăți magice, valoarea intrinsecă a metalului (inițial intuită), dar mai ales proprietatea sa de a fi maleabil, ușor de prelucrat, au constituit, desigur, elemente ce au favorizat practicarea de timpuriu a meșteșugului făuririi podoabelor - orfevrărie (*Leahu D. in Tezaurul MNIR, 2009*).

Aurul a fost identificat prima oară de oamenii din preistorie sub formă de pepite, ce străluceau în albia râurilor care izvorau din zone bogate în zăcăminte de aur. Prezența unor pepite de mari dimensiuni în râurile transilvane este menționată istoric de umanistul cardinal Nicolaus Olahus (1493-1568) care scria că are în colecția sa o pepita de forma unui ou ce avea 350 grame provenită din zona Crișurilor. Tot Nicolaus Olahus a scris că un contemporan transilvan de-al său, episcopul Nicolaus Gerendi, intrase la 1536 în posesia unei pepite de 1225 grame. De asemenea există informații ca în secolul XVI un țăran a descoperit lângă Abrud o pepită de-a dreptul uriașă, de 5.6 kg. Astfel de pepite mari sunt totuși o raritate, de aceea primele obiecte de aur au fost realizate în perioada Neolitică mai ales din bucăți de aur aluvionar mult mai mici, culese cel mai probabil din zonele în care ulterior au existat spălătoriile de aur – cele patru mari regiuni în care s-a exploatat de-a lungul timpului aurul în Transilvania: Munții Apuseni, Valea Pianului, zona Baia Mare și Banat.

Grupul de arheometrie din IFIN-HH, folosind metoda de analiză elementală XRF (Fluorescență de raze X), a analizat o serie de artefacte din Neolitic și Epoca Bronzului aflate în Muzeul Național de Istorie a României–București, Muzeul Național de Istorie a Transilvaniei-Cluj Napoca, Muzeul Brukenthal–Sibiu și Muzeul Național al Unirii-Alba Iulia. Analizele au fost realizate „in situ”, direct în expozițiile sau depozitele muzeelor și în Tezaurul MNIR, fiind folosit spectrometrul de raze X portabil X-MET 3000TX (*Cristea-Stan et al. 2012a*). Metoda XRF a permis determinarea rapoartelor concentrațiilor de aur, argint, cupru și identificarea unor elemente urmă caracteristice aurului nativ aluvionar și de filon din Transilvania cum ar fi staniu, stibiu, telur.

Folosirea aurului aluvionar în Epoca Cuprului este bine ilustrată de piesele de aur – în general mărgeluțe - descoperite în Peștera Ungurească din Cheile Turzii (*Lazarovici et al. 2012*), în apropierea râului Arieș, cunoscut pentru exploatarea aurului aluvionar până în secolul XX (cca. 50 km distanță față de Munții Apuseni). Din acestea, s-au măsurat cca. 20 de mărgeluțe și foite aflate la Muzeul Brukenthal-Sibiu și la Muzeul Național de Istorie a Transilvaniei-Cluj Napoca. Având în vedere obiectele descoperite, este vorba de un atelier amenajat în peșteră sub forma unui baldachin unde se prelucrau bijuterii în special de aur (cele mai multe piese, în jur de 50) urmate de cele din cupru (peste 40), scoică, os, piatră. Piesele de aur cele mai numeroase sunt mărgeluțe de mici dimensiuni (sub 4 milimetri), aflate în diferite stadii de prelucrare, finisate

sau nefinisate, descoperite pe podea sau vetre, pierdute în cenușă, cărbunele vetrelor sau podelelor, ce sunt aproape imposibil de recuperat fără site datorită dimensiunilor foarte mici. Au mai fost descoperite plăcuțe de aur, foi modelate, tăieturi de foi de aur.

În urma analizei s-au identificat aliaje de aur ce prezentau un titlu de 88 – 93%. Acest titlu înalt corespunde unui aur aluvionar care a suportat un timp foarte lung acțiunea corozivă a apei care a dus la micșorarea puternică a conținutului inițial de argint, convențional putând fi numit aur aluvionar „vechi” sau „bătrân”. Era normal ca în acea perioadă la o distanță mare - cca. 50 km de zăcămintele din Munții Apuseni – să predomine acest tip de aur transportat pe distanțe lungi de-a lungul multor mii de ani.

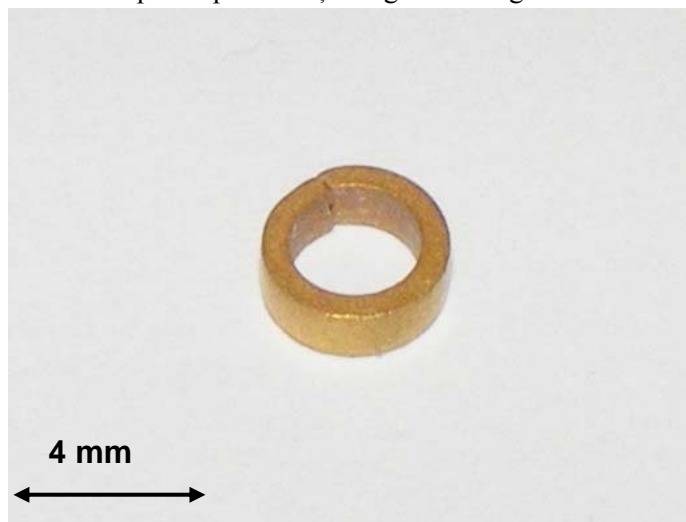


Fig. 3- Mărgea cilindrică de aur Muzeul Brukenthal, Inv. T 5725, Cheile Turzii–Peștera Ungurească, 0.7g

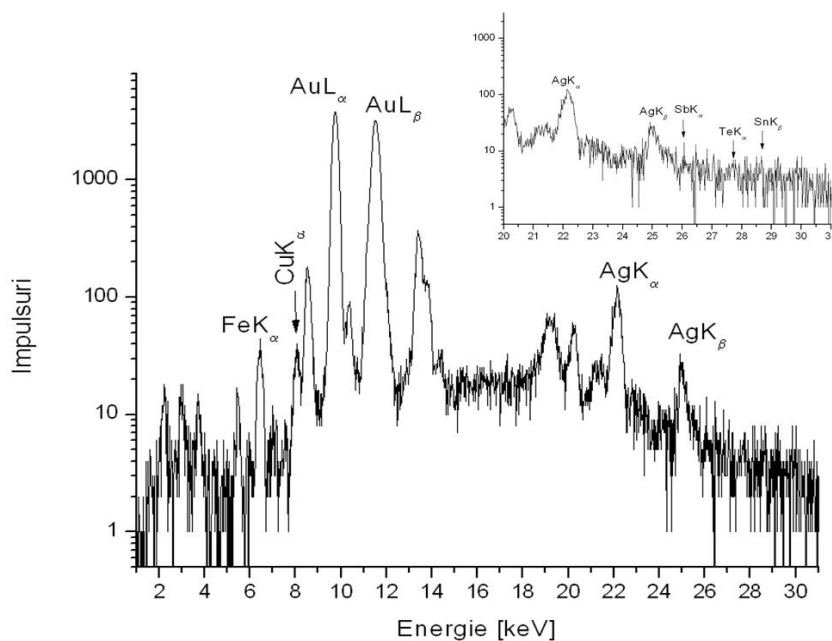


Fig. 4 - Spectru XRF – Mărgică aur Inv. T5725

Se remarcă în spectrul din figura 22 conținutul foarte ridicat de aur (peste 90%) și prezența urmelor de Sn, Te și Sb, acestea putând fi confirmate de analize cu metode mai performante precum micro-PIXE și micro-SR-XRF (ex. Tezaurul de la Tauteu). Te și Sb sunt elemente minore caracteristice aurului din Munții Apuseni. Prezența telurului este un indiciu că aurul nu a fost topit (telurul se evaporă prin încălzire la temperaturi înalte), ci prelucrat „la rece” cu un ciocan mic. Picurile neidentificate în spectru sunt date de efecte electronice produse în funcționarea detectorului (picuri de sumare, picuri de scapare, picuri din anodul de Rh, etc)

De remarcat la mărgelile analizate conținutul foarte variat în cupru între 0.1 și 0.9%, fapt neobisnuit având în vedere că aurul din Munții Apuseni are în general foarte puțin cupru, dar foarte mult argint (chiar peste 30%). Compoziția mărgelilor neolitice din Peștera Ungurească se explică prin sensibilă scădere a conținutului de argint datorită acțiunii corozive (oxidante) a apei din râul în care probabil aurul aluvionar a stat o perioadă extrem de lungă de timp, cât și prin creșterea artificială a conținutului de cupru datorită posibilei confuzii făcute de culegătorul preistoric cu mici bucățele de calcopirită (*Hauptmann & Klein 2009*). Prezența micro-incluziunilor (diametre de ordinul micronilor) de calcopirită în aurul nativ s-a demonstrat analizând prin microscopie optică și electronică probe provenind din masivul Cetate – Roșia Montană (vezi mai jos capitolul 4), culegătorul - „minierul” preistoric neputându-le identifica și apoi separa. În ceea ce privește prelucrarea mărgelilor, ea s-a făcut prin ciocănire la rece, neexistând încă o reală metalurgie a aurului. Totuși există dovada folosirii unor tuburi de os pe post de forje (foale) primitive cu care se puteau încălzi local foițele pentru a putea fi lipite.

Analizele arheometrice făcute începând cu anii 1960 pe obiecte preistorice de aur din Europa (*Hartmann, 1970*) au constatat prezența în cvasitotalitatea artefactelor a urmelor de staniu. Deoarece este neîndoielnic că sursa principală a aurului preistoric a fost aurul aluvionar din placers-uri, explicația general acceptată astăzi de către geo-arheologi a prezenței staniului este bazată pe existența acestuia în același sistem de placers-uri sub formă de casiterit. Concret, se presupune că din aflorimentele din zone granitice de aur nativ și casiterit străbătute de torențele care alimentau același râu s-au desprins bucăți de aur și casiterit care pe parcursul transportului lor în albia râului s-au putut combina în aceleași depozite pe fundul apei (*Johnson, 1896 și Rapp, 2002*). Trebuie luată în considerare și posibilitatea că în anumite cazuri chiar aurul primar poate fi însoțit de minerale de staniu în filon.

Proveniența staniului în aurul aluvionar, prezența foarte neomogenă, mai ales sub forma de micro-incluziuni, rămâne o problemă importantă de rezolvat prin studii ulterioare.

În perioada Epocii Bronzului, procedeul ciocănirii la rece a pepitelor de aur a continuat perfecționându-se până la obținerea unor obiecte de podoabă mai mari din două sau trei pepite “lipite” între ele prin ciocănire îndelungată, posibil însoțită și de încălzire. Este cazul inelului de buclă (sau de tâmplă, deoarece se crede că servea la strângerea șuvițelor de păr din jurul frunții mai ales pentru bărbații cu statut social înalt) aparținând Muzeului Național al Unirii-Alba Iulia descoperit în Valea Pianului, de cca. 3 cm diametru (vezi figura 5) unde s-au identificat 4 compoziții diferite de aliaj nativ Au-Ag:

Zona 1: Au=33.5%, Ag=64.9% Cu sub 0.1% (practic argint aurifer) - vezi figura 6

Zona 2: Au=40.4%, Ag=57%; Cu sub 0.1%, urme Sb - vezi figura 7

Zona 3: Au 57.4%, Ag 42.5% Cu=0.3%

Zona 4: Au=60.3%, Ag=37.9%; Cu= 0.7% - vezi figura 8



Fig. 5 - Inel de buclă - Valea Pianului, 6.66 g

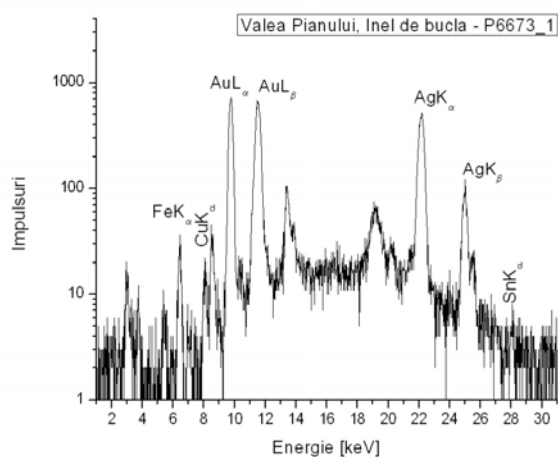


Fig. 6 - Spectru XRF -Valea Pianului, Inel de buclă – Muzeul Alba Iulia, Inv. P6673, zona 1

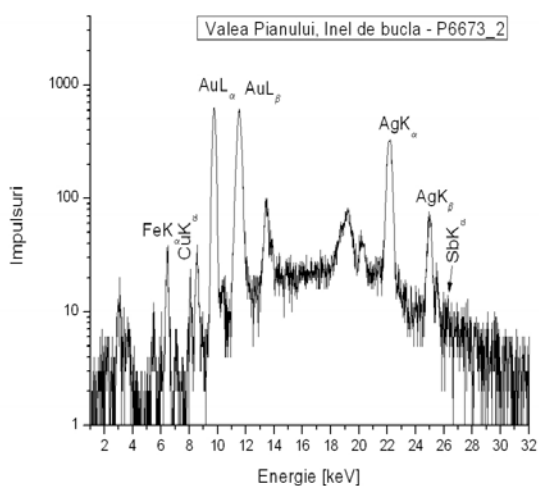


Fig. 7 - Spectru XRF - Valea Pianului, Inel de buclă
- Muzeul Alba Iulia, Inv. P6673, zona 2

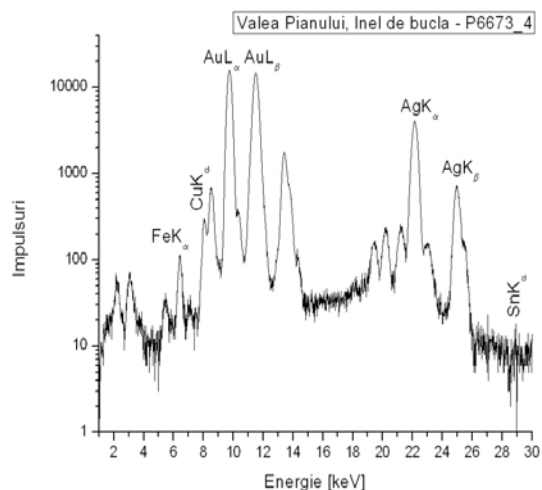


Fig. 8 - Spectru XRF - Valea Pianului, Inel de buclă
- Muzeul Alba Iulia, Inv. P6673, zona 4

Într-o perioadă mai târzie a Epocii Bronzului s-a trecut și la o procedură mai avansată din punct de vedere metalurgic, încercându-se topirea aurului aluvionar (pepite mari și mici, paiete, praf de aur). Deoarece obținerea temperaturii înalte de topire, dar mai ales menținerea acesteia, erau foarte dificile din punct de vedere tehnic, fiind vorba de producerea unui curent foarte intens de aer într-un cuptor specializat, oamenii din acea epocă foloseau o procedură mai simplă gen sinterizare combinând încălzirea pepitelor și a prafului de aur sau paietelor cu ciocănirea până când se obținea un lingou neomogen din punct de vedere al compoziției. De remarcat că acest procedeu metalurgic relativ primitiv s-a păstrat în Transilvania până în Epoca Dacică, când celebrele brățări spiralate au fost produse în același mod (Stan et al. 2009).

Un exemplu concret de artefact alcătuit dintr-un lingou obținut prin acest procedeu de tip sinterizare îl constituie Brățara de la Boarta, Comuna Șeica Mare, Județul Sibiu.



Fig. 9 - Tezaur Boarta, Brățara aur, Inv. P81613

Se observă cu ochiul liber (vezi figura 9) existența a două tipuri de aur (unul alb și altul galben) ale căror compoziții determinate cu ajutorul metodei XRF sunt prezentate în tabelul 1 (Constantinescu et al. 2012a).

Tabelul 1. Compoziția elementală obținută în urma analizei brățării de aur – Tezaurul Boarta

Brățară aur, Inv. P81613	Au %	Ag %	Cu %	Sn %
Zona din mijloc	63.2	33.7	2	-
Zona cap - parte albă	52.5	43.9	2.6	-
Zona cap - parte galbenă	79.3	18.5	1	urme

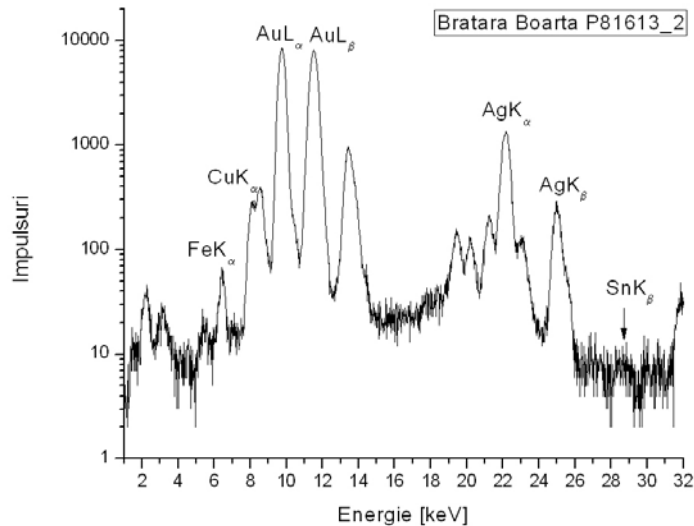


Fig. 10 - Spectru XRF, Brățăra Boarta, Inv. P81613 – cap zona galbenă

Prezența staniului (vezi figura 10) în zona galbenă (cu aur mai mult) arată că mica pepită din această zonă provenea dintr-un placer aluvionar situat la distanță de zăcămintul de aur primar, ceea ce i-a permis să acumuleze incluziuni de staniu în timp. Localitatea Boarta se situează la aceeași distanță (cca. 40 km) la sud de Arieș (râul cu aluviuni aurifere) și la nord de Valea Pianului renumită pentru aluviunile sale aurifere, încât este greu de identificat zăcămintul de aur primar de unde au provenit pepitele folosite la confecționarea brățării.

3.2 Studiarea artefactelor dacice de aur cu ajutorul metodei XRF

Procedura relativ primitivă de obținere a lingourilor de aur prin “sinterizare” (umplerea unei matrițe-creuzet de piatră cu aur aluvionar sub formă de paiete, mici pepite, chiar praf, eventual adăugându-se și mici bucățele de aur dintr-un filon de suprafață ușor accesibil, urmată de încălzire asociată cu ciocănire la cald, neatingându-se încă stadiul omogen de „lichid” al aurului) s-a practicat inclusiv în Epoca Dacică, așa cum reiese din analiza făcută asupra celor 12 brățări de aur din sec I i.Hr. recuperate începând cu anul 2007 de pe piața internațională de antichități (*Constantinescu et al. 2010b*).



Fig. 11 - Brățările dacice de aur

Brățările (figura 11) au greutatea între 682.30 g și 1196.03 g, sunt alcătuite din patru până la opt spire cu lungimi între 1.77 m și 2.88 m, diametrul spirelor fiind cuprins între 91 și 123 mm, la capete cu două plăci modelate în formă de protome de reptilă. Pe plăcile brățărilor sunt poansonate câte șapte palmete și sunt

realizate decoruri liniare incizate. Din investigațiile efectuate asupra suprafețelor pieselor, rezultă că au fost confecționate din lingouri paralelipipedice, modelate prin tehnica ciocănirii la rece și decorate prin tehnica poansonării și exciziei cu dălțița de gravură.

Pentru determinările nedistructive de compoziție elementală s-a folosit metoda Fluorescenței de Raze X utilizând un spectrometru XRF clasic, bazat pe o sursă gama inelară de ^{241}Am cu o activitate de 10 mCi, având principala linie gama excitatoare la 59.5 keV și un detector Si(Li) orizontal, rezoluția detectorului fiind de 180 eV la linia K-alfa a Mn (5.9 keV). În urma analizelor, se observă puternica variație a titlului lor cu Au între 81.2 % - 92.9%, dar și prezența elementelor urmă de staniu și stibiu. Rezultatele măsurărilor XRF sunt prezentate în Tabelul 2.

Tabelul 2. Compoziția elementală obținută în urma analizelor realizate cu metoda XRF asupra brățărilor dacice de aur

Brățara nr.	Au(%)	Ag(%)	Cu(%)	Sn(ppm)	Sb urme
1	89.4	9.0	1.3	200	
2	81.2	16.2	1.6	60	
3	85.1	13.2	1.6	360	
4	92.3	7.1	0.6	125	urme
5	92.3	6.8	0.4	<50	
6	92	7.1	0.9	230	
7	92.9	6.3	0.7	<50	
8	85	12.8	2.1	930	
9	87.1	12.2	0.6	120	urme
10	88.7	10.3	0.9	425	urme
11	86.1	12.6	0.7	400	
12	84.2	14.2	1	420	

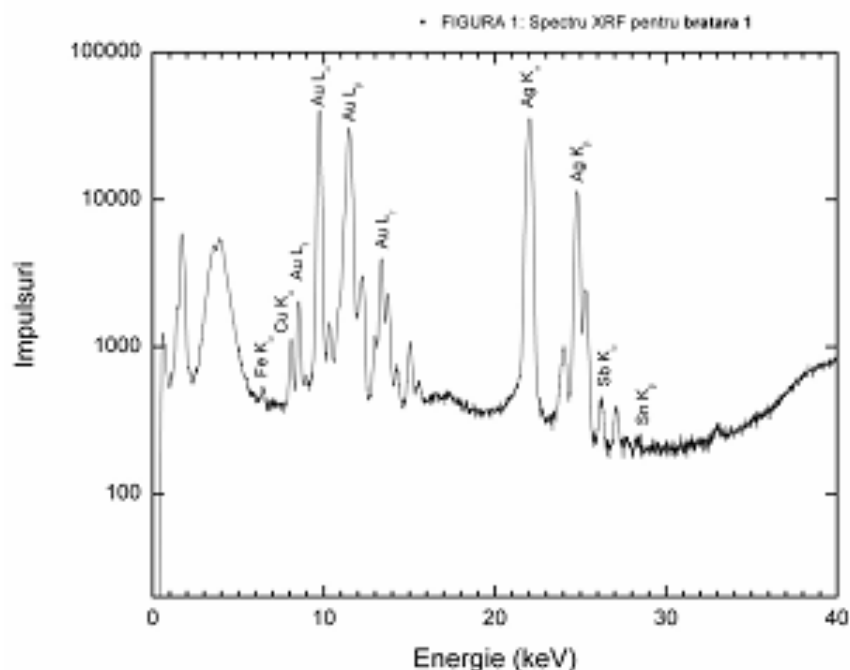


Fig. 12 - Spectru XRF clasic - Brățări dacice

Analizele demonstrează că brățările sunt alcătuite dintr-un amestec de aur aluvionar (conținând Sn) cu aur de filon (conținând Sb) (vezi figura 12), raportul Au-Ag-Cu având valori foarte diferite chiar în cazul aceleiași brățări, dar încadrându-se în compoziția tipică aurului nativ din Munții Apuseni (*Constantinescu et*

al. 2012b). Explicația variației titlului constă în variația însăși a compoziției aurului aluvionar, provenind chiar din aceeași locație - vezi discuția de mai jos din Capitolul 4. De remarcat că aceste neomogeneități în titlu ale aurului aluvionar se suprapun neomogeneităților inițiale ale aurului de filon din care s-au desprins paietele, neomogeneități inițiale pe care le-am pus în evidență prin analizele noastre. Neomogeneități și microincludiuni de elemente urmă există și în aurul de filon așa cum reiese din analizele făcute pe probe de aur de la Roșia Montană (Capitolul 4).

În anul 2011 s-a obținut permisiunea autorităților române de a procura micro-probe (de regulă 100-300 micrometri diametru) din cele 12 brățări dacice, de la fiecare capăt al acestora pentru a studia neomogeneitatea aurului folosit. Rezultatele măsurătorilor micro-PIXE (acceleratorul AGLAE, Paris) și micro-SR-XRF (sincrotronul BESSY, Berlin) sunt prezentate în figura 13.

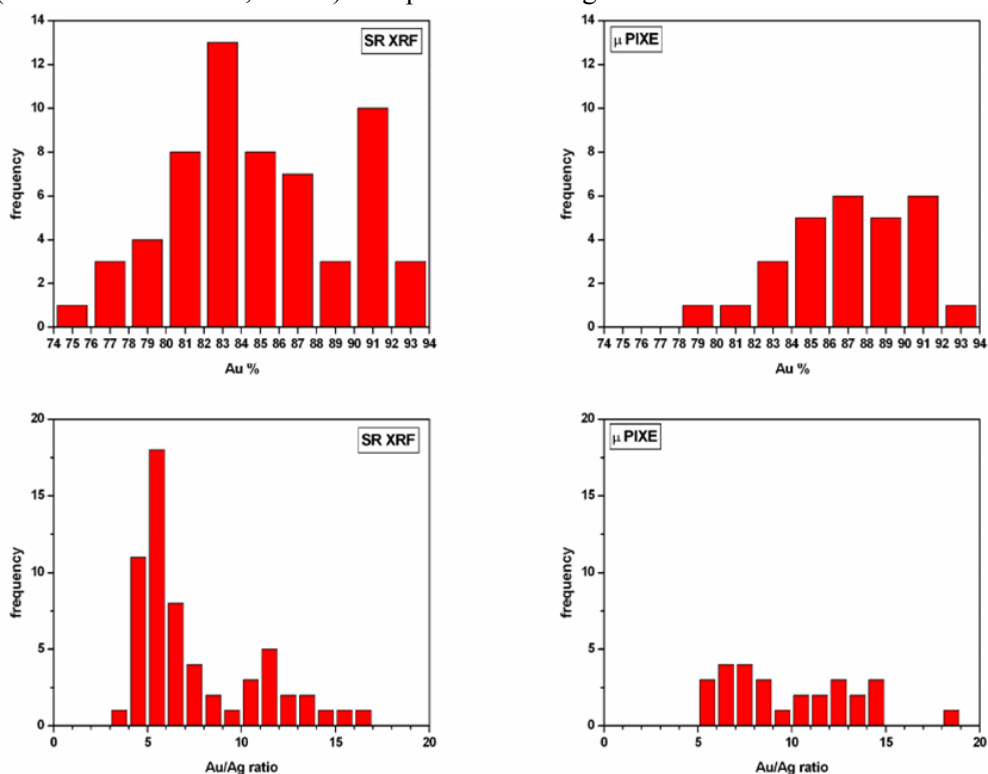


Fig. 13 - Raportul Au/Ag pentru micro-fragmente din brățări dacice măsurate cu micro-PIXE și micro-SR-XRF

Se observă gruparea în două mari surse de aur nativ: una cu concentrație mare de aur - în jur de 92% și alta cu concentrație relativ mică - în jur de 80%. Prima sursă corespunde compoziției aurului aluvionar din Valea Pianului, iar a doua din zona Baia de Arieș. Explicația cea mai probabilă este că dacii au folosit pentru confecționarea brățărilor un amestec de aur aluvionar cu unul de filon de suprafață la care au avut acces relativ ușor.

CAPITOLUL 4. STUDIUL UNOR PROBE GEOLOGICE DE AUR NATIV ÎN VEDEREA IDENTIFICĂRII PREZENȚEI ELEMENTELOR URMĂ CARACTERISTICE – STIBIU, TELUR, STANIU

În capitolul dedicat studierii artefactelor preistorice de aur descoperite în Transilvania prezența ca elemente urmă a stibiului, telurului și staniului este observată în foarte multe obiecte analizate. S-a pus problema să identificăm sub ce formă geochimică (mineral) și fizică (micro-includiuni) se găsesc acestea în aurul din care s-au realizat artefactele, aur cu siguranță nativ, mai ales aluvionar din râurile transilvane.

Pentru aceasta, s-au studiat probe de aur nativ din mai multe zăcăminte din Munții Metaliferi (Roșia Montană, Musariu, Valea Morii), districtul metalogenetic Baia Mare (Cavnic), Valea lui Stan, precum și probe de aur aluvionar, cele mai multe de pe Valea Pianului și Arieșului. Așa cum este cunoscut, la ora actuală, printre cele mai performante metode de identificare a unui mineral este microscopia electronică de suprafață cuplată cu analiză de raze X de tip SEM-EDAX. Această metodă este totuși foarte laborioasă și

deci costisitoare (în special identificarea prin scanare a poziției micro-incluziunilor, imaginile fiind cenușii - electronii nu au culoare – și cu rezoluție redusă), așa că se impune o identificare prealabilă prin alte metode a zonelor cu micro-incluziuni interesante de studiat. Trebuie ținut cont de asemenea de faptul că pregătirea probelor pentru microscopie (înglobare și apoi șlefuire) duce deseori la dispariția unor micro-incluziuni situate la suprafață și neavând profunzime. De aceea studiul s-a realizat în două etape:

- în prima etapă s-au folosit metode total non-distructive bazate pe fluorescență de raze X pentru a realiza o selecție a probelor, alegând pe cele care prezintă zone cu micro-incluziuni semnificative de Sb și Te care s-au și localizat relativ pe suprafața probelor.

- în etapa a doua, probele selectate au fost preparate (înglobate în rășină și șlefuite) și apoi analizate prin microscopie optică cu lumină polarizată-reflectată pentru a localiza mai precis, folosind în special culorile, micro-incluziunile semnalate prin metodele de Fluorescența de Raze X; folosind imaginile produse la microscopul optic pe care s-a notat poziția microstructurilor de interes, s-a trecut în final la studiul lor prin microscopie electronică de suprafață cuplată cu un sistem de raze X identificându-se definitiv mineralele în care se găseau aceste elemente urmă.

4.1 Studiul unor probe de aur nativ de la Mina Roata - Cavnic

Studiul a fost realizat pe un număr de 5 probe de aur nativ provenind din zăcămintul Cavnic, mina Roata, Munții Gutâi, districtul Baia Mare (mici fragmente de volbură), folosind într-o primă fază două metode de analiză elementală bazate pe raze X - XRF și micro-PIXE – și, ulterior, microscopia optică cu lumina polarizată și microscopia electronică de tip SEM-EDAX. Analizele au urmărit obținerea de informații privind identificarea mineralelor de aur și argint (telururi, compuși cu stibiu) și punerea în evidență a micro-incluziunilor acestora în vederea explicării prezenței Sb, Te în artefactele de aur preistoric

4.1.1 Studiul probelor cu ajutorul metodei XRF

În primă fază, probele au fost analizate folosind metoda XRF – fluorescență prin excitație cu tub de raze X – cu ajutorul spectrometrului portabil X-MET 3000TX, în laboratorul de arheometrie al IFIN-HH, analize realizate în diferite zone (cca. 30 mm² fiecare) pentru a observa diferențele în compoziție de la o zonă la alta. În urma analizelor s-au obținut rezultatele din Tabelul 3.

Tabelul 3. Compoziția elementală a probelor de la Cavnic Roata, rezultată în urma analizei cu spectrometrul portabil X-MET 3000TX.

Denumirea probei	Nr. Identif	Au%	Fe%	Ag%	Mn%	As%	Pb%	Cu%	Sb%	Te%	Zn%
Cavnic-Roata 1	1.1	36.5	41.8	18.7	1.4	1.2	< 0.05	sub 0.05	0.05	0.05	-
Cavnic-Roata 1	1.2	40.3	37	18.2	1.7	2	0.10	sub 0.05	0.05	0.05	-
Cavnic-Roata 2	2.1	62.3	5.7	31	0.1	0.7	-	0.10	0.10	0.10	-
Cavnic-Roata 2	2.2	55.2	14.7	28.3	0.7	0.7		0.05	0.10	0.10	-
Cavnic-Roata 2	22.1	61	9.4	28.5	0.1	0.8	-	0.05	<0.05	< 0.05	-
Cavnic-Roata 2	22.2	66.3	1.6	31.6	0.10	0.5		0.05	-	-	0.1
Cavnic-Roata 3	3.1	48.3	22.7	24.6	3.8	-	0.5	sub 0.05	-	-	-
Cavnic-Roata 3	3.2	62.3	4.8	32	0.3	0.6		sub 0.05	0.10	0.10	-
Cavnic-Roata 4	4.1	8.6	7.9	2.3	0.9	0.6	0.7	-	-	-	78.8
Cavnic-Roata 4	4.2	13.9	19.2	12.4	4.1	-	1.9	0.05	-	-	41.1
Cavnic-Roata 4	4.3	46.5	12.3	24.5	2.9	0.4	1.9	0.05	-	0.05	9.6
Cavnic-Roata 4	4.4	38.8	8.4	39.5	0.2	5.2	1	0.05	-	-	8.2
Cavnic-Roata 5	5.1	65	3.1	27.3	0.6	0.3	< 0.05	0.10	-	-	3.7
Cavnic-Roata 5	5.2	35.9	9.4	54.7	-	-	< 0.05	0.10	-	-	0.10
Cavnic-Roata 5	5.3	54.8	1.9	42.8	-	0.05?	-	0.10	-	-	0.5

Analizele realizate au permis descrierea rapoartelor Au/Ag și identificarea elementelor caracteristice unor minerale asociate aurului – blenda, pirita, arsenopirita. Se remarcă prezența în unele zone din probele 4

(analiza 4.4) și 5 (analiza 5.2) a unei cantități mari de argint posibil în legătură cu existența unui compus de tip Ag-S (acantit?).

4.1.2 Studiarea probelor cu ajutorul metodei micro-PIXE

Pentru o analiză compozițională mai rafinată a probelor de la Căvnic-Roata s-a folosit metoda micro-PIXE la acceleratoarele de tip Van der Graaff - AN2000 de la INFN, Laboratori Nazionali di Legnaro, Italia și AGLAE al Muzeului Louvre, Paris, Franța cu care am realizat:

- spectre „punct” (cca. 3 microni diametru la acceleratorul AN2000, respectiv cca. 30 microni la acceleratorul AGLAE)
- spectre „hărți” (maps) la acceleratorul AN2000 (2 mm x 2 mm) ceea ce a permis să se avanseze în localizarea mineralelor micro-incluse în probe.

Cele mai interesante rezultate au fost obținute pe proba Căvnic-Roata 2 la acceleratorul AGLAE al Muzeului Louvre, Paris, Franța. Aici s-a folosit un filtru de cupru de 75 microni pentru a micșora contribuția aurului și a crește sensibilitatea de detecție în zona Ag-Sb-Te.

Tabelul 4. Rezultatele analizei probei Căvnic-Roata 2 la acceleratorul de tip Van der Graaff AGLAE al Muzeului Louvre, Paris.

Denumirea probei/	S %	K %	Ca %	Mn %	Fe %	As %	Au %	Ag %	Sb ppm	Te ppm	Raportul Ag/(Au+Ag)
Căvnic-Roata 2/1	1.8892	0.5820	0.6217	0.0935	9.8312	6.6414	58.7533	21.4008	381	532	0.267
Căvnic-Roata 2/2	4.7350	1.4682	3.2728	0.8086	1.7359	2.9145	50.0562	32.7513	2861	16657	0.395
Căvnic-Roata 2/3	1.2089	0	0.2136	0.0738	0.9574	0.0332	69.0568	28.1396	325	1695	0.289
Căvnic-Roata 2/4	1.0749	0	0.1043	0.0258	0.5612	0.0087	71.2072	26.9875	79	78	0.274
Căvnic-Roata 2/5	1.2871	0.2173	0.2136	0.0314	9.1361	6.2009	55.9354	26.6681	572	657	0.322

S-au analizat 5 „puncte” (zone de cca. 30 microni diametru) situate în diverse regiuni ale probei. Prima constatare este variația raportului Ag/(Au+Ag) care caracterizează aliajul nativ – între 0.267 și 0.395.

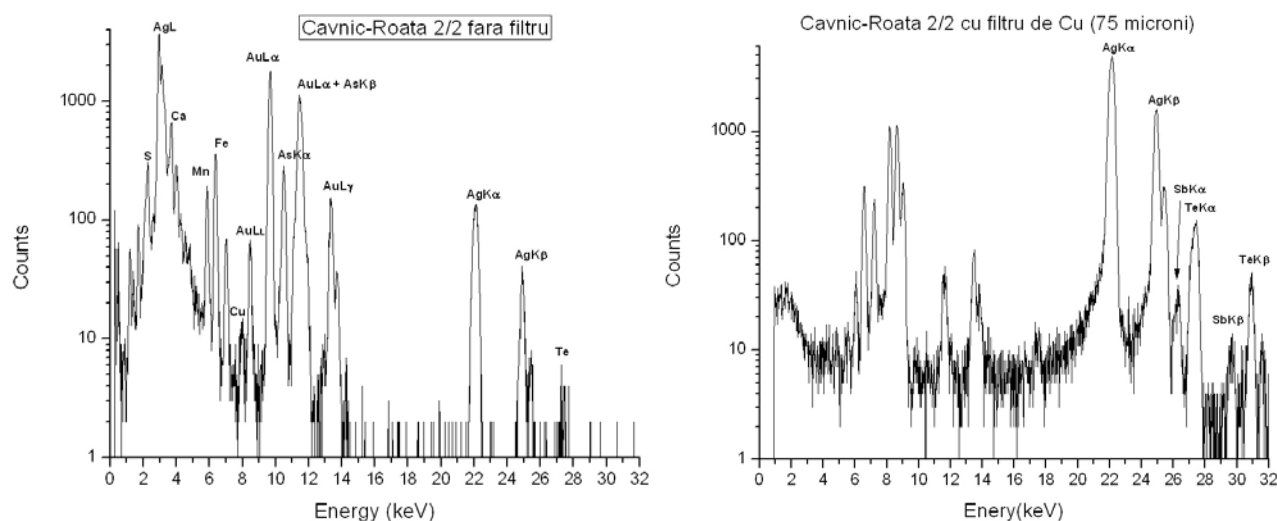


Fig. 14 - Spectrul micro-PIXE - Căvnic-Roata 2/2

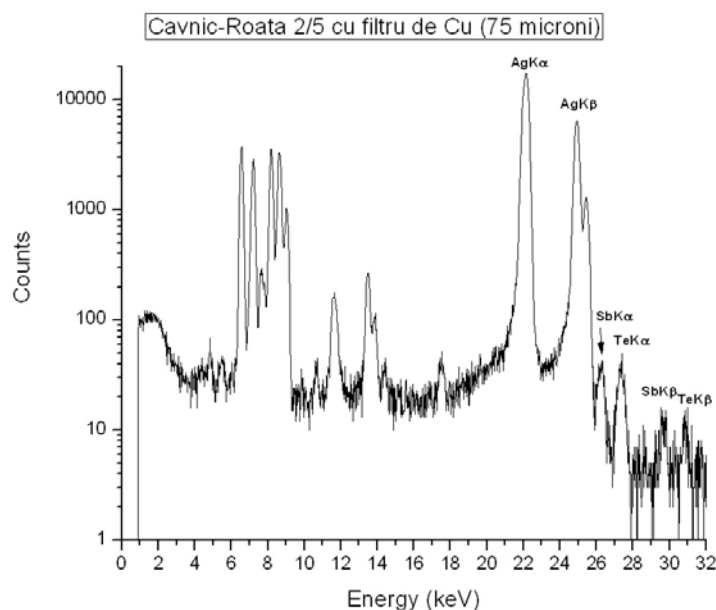


Fig. 15 - Spectrul micro-PIXE - Cavnic-Roata 2/5

Punctul Cavnic-Roata 2/2 (vezi figura 14) este cel mai interesant deoarece aici s-a pus în evidență o prezență importantă de telur (Te=1.66% din compoziția zonei), de Sb (Sb=0.28%) precum și o creștere a Ag față de Au (Ag=32.75% versus Au=50,05%), ceea ce indică prezența unor telururi de Ag posibil și de Au, dar și a unor compuși de Sb.

Punctul Cavnic-Roata 2/5 este ilustrat în spectrul din figura 15, unde se observă că telurul și stibiul sunt în proporții aproximativ egale, ceea ce indică posibilitatea existenței simultane a unei telururi de argint (și aur?) și a unui compus de stibiu cu argint.

Rezultatele obținute prin metoda micro-PIXE pe proba Cavnic-Roata 5 la acceleratorul AN2000 Legnaro sunt spectrele „hărți” de mai jos.

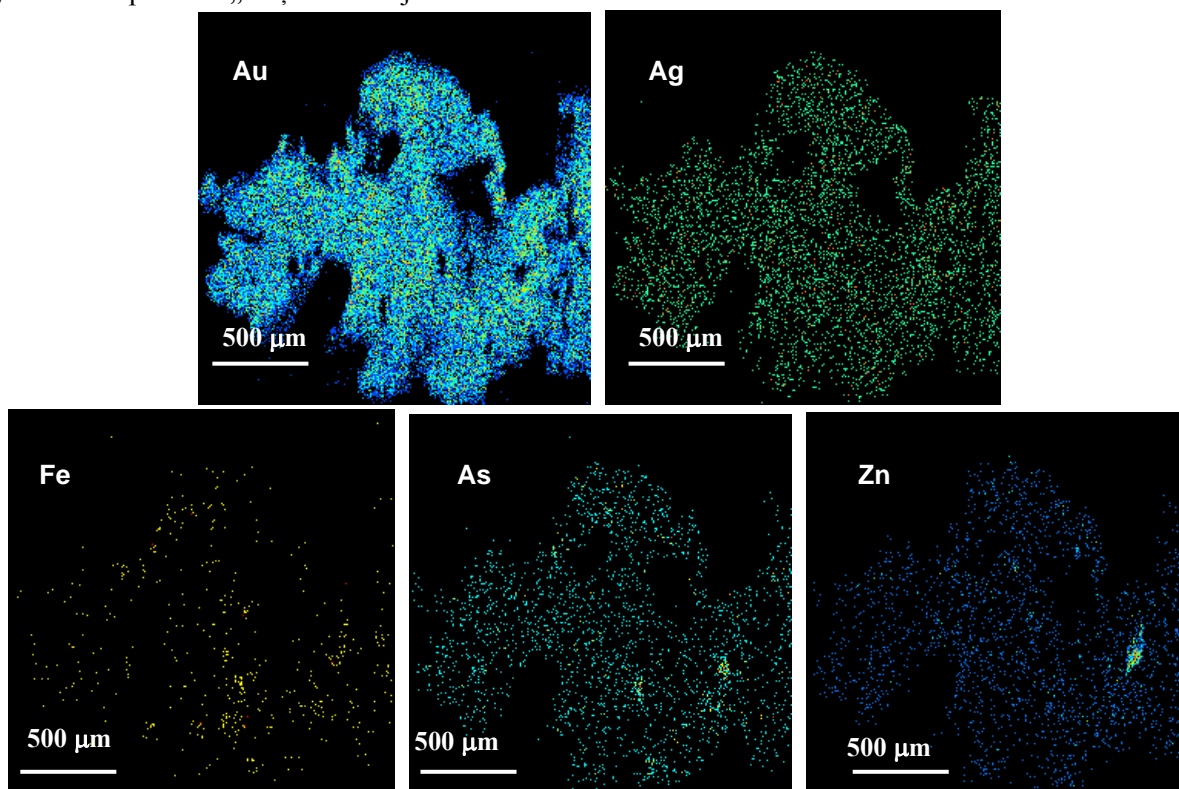


Fig. 16 - „Hărți” ale elementelor Au, Ag, Fe, As, Zn – proba Cavnic-Roata 5

În figura 16 pe lângă raportul Au/Ag, se observă incluziuni de arsenopirită și o incluziune de blendă.

Rezultate obținute prin metoda micro-PIXE realizate pe proba Cavnice-Roata 5 la acceleratorul AGLAE Paris sunt prezentate în Tabelul 6.

Tabelul 6. Rezultatele analizei probei Cavnice-Roata 5 la acceleratorul de tip Van der Graaff AGLAE al Muzeului Louvre, Paris.

Denumirea probei	S %	K %	Ca %	Mn %	Fe %	Zn %	Au %	Ag %	Sb ppm	Te ppm	Rap Ag/(Au+Ag)
Cavnice-Roata 5/1	0.7129	0.4416	0.5369	0.0538	0.2012	0.2333	73.3870	24.4266	98	37	0.249
Cavnice-Roata 5/2	0.7003	0	0.0318	0.0036	0.0048	0	73.7723	25.4865	91	47	0.256
Cavnice-Roata 5/3	0.7102	0	0.1947	0.0172	0.0289	0	74.4554	23.9770	92	38	0.243
Cavnice-Roata 5/4	0.7566	0.1892	0.6470	0.0822	0.3267	0.1008	73.3767	24.4888	42	19	0.249
Cavnice-Roata 5/5	0.5422	0	0.0911	0.0032	0.0125	0	72.3540	26.9384	47	83	0.271
Cavnice-Roata 5/6	0.7626	0.2259	0.1277	0.0144	0.0698	0.1234	72.5045	26.1648	73	0	0.264
Cavnice-Roata 5/7	0.8296	0.5511	4.7983	0.3713	0.9445	0.5593	68.7188	23.1612	121	49	0.251

NB: As nu este prezent în aceasta proba.

Proba Cavnice-Roata 5 este cea mai omogenă din punct de vedere al raportului Ag/(Au+Ag) pentru probele măsurate având valori între 0.243 și 0.271. În „punctul” Cavnice-Roata 5/7 prezența mai mare a Ca, Fe și Mn indică și aici rodonitul.

În urma primei etape preliminare de examinare a probelor de aur nativ de la Cavnice-Roata s-au selectat întâi probele Cavnice-Roata 3 și Cavnice-Roata 5 pentru a fi examinate în etapa a doua folosind microscopia optică cu lumină polarizată-reflectată și microscopia electronică de suprafață cuplată cu sistem de analiză de raze X de tip SEM-EDAX pentru a identifica mineralele de telur și stibiu prezente ca micro-incluziuni, celelalte probe urmând a fi analizate ulterior.

4.1.3 Studiarea probelor cu ajutorul microscopiei optice și microscopiei electronice de suprafață

Pentru punerea la punct a procedurii de analiză microscopică s-a început cu o micro-incluziune (cca. 10 micrometri diametru) în proba Cavnice Roata 3 dovedită ulterior a fi calcopirită.

S-a examinat proba la microscopul IMAGER Axio - Carl Zeiss cu lumină polarizată de la Institutul Național de Metale Neferoase și Rare punând în evidență granul de culoare verde închis (vezi figura 17).

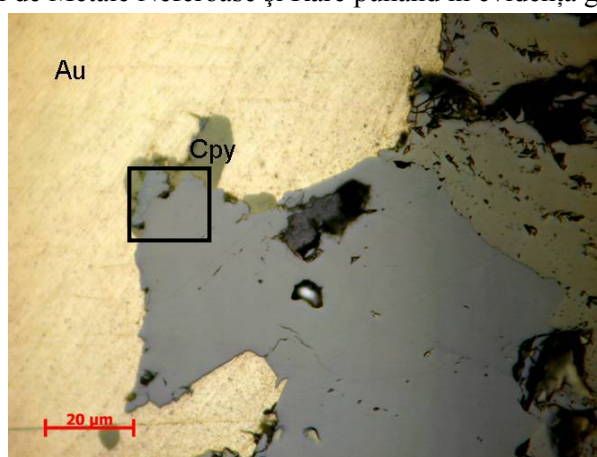


Fig. 21 - Imagine microscopică Cavnice-Roata 3: aur-Au, calcopirită-Cpz, obiectiv imersie- ulei de cedru, Nic. II

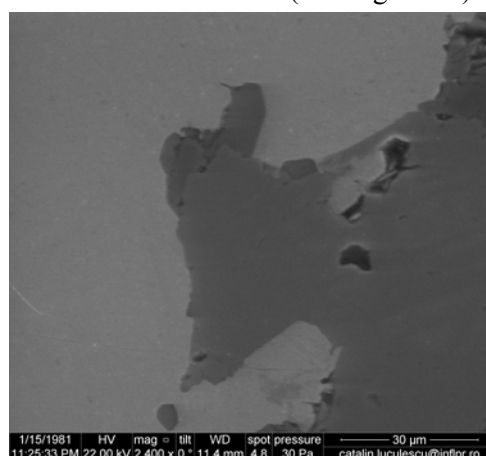


Fig. 22 - Imagine SEM – proba Cavnice-Roata 3

S-a trecut apoi la studiarea granului cu ajutorul microscopului SEM-EDAX de la Institutul Național de Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației (vezi figura 18) obținând pentru zona verde închis spectrul din figura 19 și tabelul 6 cu concentrațiile atomice ale elementelor chimice detectate.

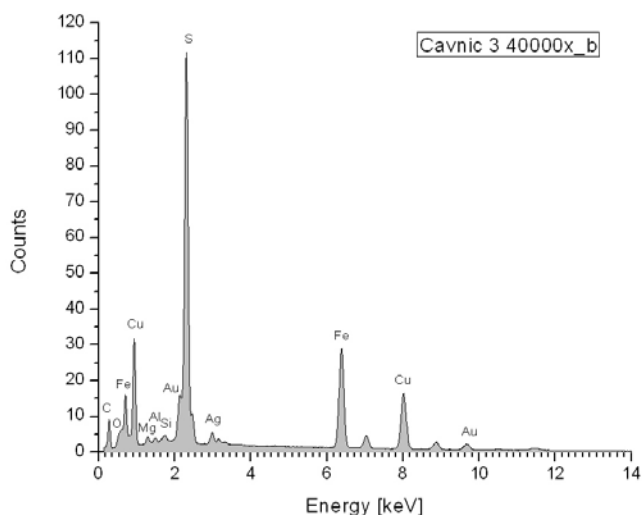


Fig. 19 – Spectru EDAX al granulului de calcopirita - proba Cavnic-Roata 3

Element	Wt %	At %	Element	Wt %	At %
C K	25.98	56.96	AgL	1.8	0.44
O K	3.44	5.66	SbL	0	0
MgK	0.5	0.54	FeK	17.65	8.32
AlK	0.33	0.33	CuK	17.44	7.23
SiK	0.34	0.32	AuL	9.44	1.26
S K	23.07	18.94	Total	100	100

Tabelul 6. Compoziția elementală a probei Cavnic Roata 3, rezultată în urma analizei EDAX

Valorile concentrațiilor atomice Cu/ Fe/S – 7.23/8.32/18.94 indică prezența calcopiritei $CuFeS_2$. Carbonul provine din stratul conductor depus pe proba, oxigenul din oxizii din ea.

Trecând la investigarea telururilor, folosind microscopul optic, în proba Cavnic 5 s-a identificat o zonă în care se observă prezența unor minerale vecine - vezi în figurile 20 și 21 unde apar mai multe nuanțe de culori.

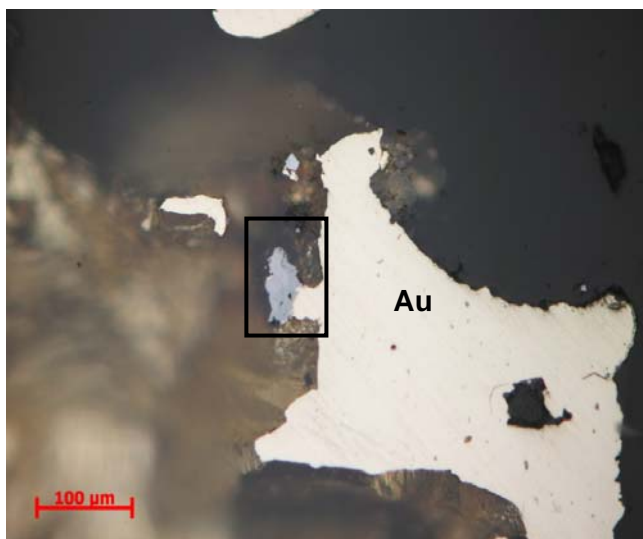


Fig. 20 - Imagine microscopică Cavnic-Roata 5: aur, cervelit, argentit, Nic. II, lumină reflectată;

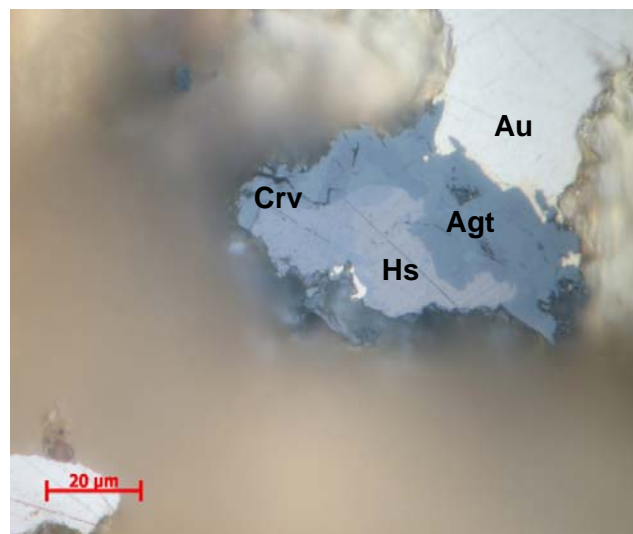


Fig. 21 - Imagine microscopică Cavnic-Roata 5 (detaliu): aur-Au, cervelit-Crv, argentit-Agt, hessit-Hs,obiectiv imersie folosind ulei de cedru, Nic. II, lumină reflectată

Pentru a identifica mineralele, s-a examinat zona din figura 25 cu ajutorul microscopului SEM-EDAX (vezi figura 26) obținându-se spectre și tabele cu concentrațiile atomice ale elementelor chimice detectate.

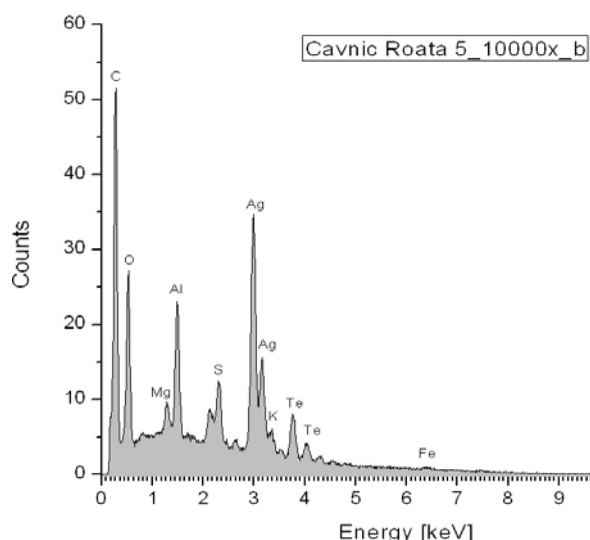


Fig. 22 - Imagine SEM – proba Cavnic-Roata

Element	Wt %	At %	Element	Wt %	At %
NaK	0	0	CaK	0.74	1.16
MgK	3.5	9.02	TeL	16.21	7.96
AlK	15.7	36.47	MnK	0	0
SiK	0	0	FeK	0.43	0.49
S K	5.88	11.49	CuK	0	0
AgL	57.53	33.42	ZnK	0	0
K K	0	0	AuL	0	0
SnL	0	0	HgL	0	0
SbL	0	0	Total	100	100

Tabelul 7. Compoziția elementală asupra probei Cavnic-Roata 5 rezultată în urma analizei EDAX

Valorile concentrațiilor atomice Ag/Te/S – 33.42/7.96/11.49 indică prezența cervleit-ului Ag_4TeS (excesul de sulf provine din alte sulfuri metalice cum ar fi pirita). Examinându-se microscopic zona închisă la culoare s-a observat o creștere importantă a concentrațiilor de Ag și S în comparație cu concentrația de Te, indicând prezența argentit-acantit-ului Ag_2S – vezi rezultatele din tabelul 8 (acantitul a fost identificat anterior în zăcămintele hidrotermale bogate în aur din zona Cavnic - Udubașa et al. 2002).

Tabelul 8. Compoziția elementală asupra probei Cavnic Roata 5 rezultată în urma analizei EDAX

Element	Wt %	At %	Element	Wt %	At %
O K	51.87	76.69	CaK	0	0
NaK	0	0	TeL	2.70	0.50
MgK	2.72	2.64	MnK	0	0
AlK	13.04	11.43	FeK	0	0
SiK	0	0	CuK	0	0
S K	4.31	2.78	ZnK	0	0
AgL	25.36	5.56	AuL	0	0
SnL	0	0	HgL	0	0
SbL	0	0	Total	100	100

Valorile concentrațiilor atomice sunt acum Ag/Te/S – 5.56/0.50/2.78 ceea ce denotă o combinație între cervleit $Ag_4/Te/S - 2/0.50/0.50$ (din formula chimică a mineralului) și restul Ag/S – 3.56/2.28, ceea ce indică un mineral de tipul Ag_2S .

După cum se observă în spectrul din figura 22, proba nu a fost perfect curățată de urmele de oxid de aluminiu folosit la lustruire (pic-ul de aluminiu fiind relativ mare). De aceea, proba a fost recurățată într-o baie de ultrasunete și apoi reanalizată la microscopul electronic SEM-EDAX. Rezultatele pentru zona deschisă la culoare sunt prezentate în figura 23 și tabelul 9.

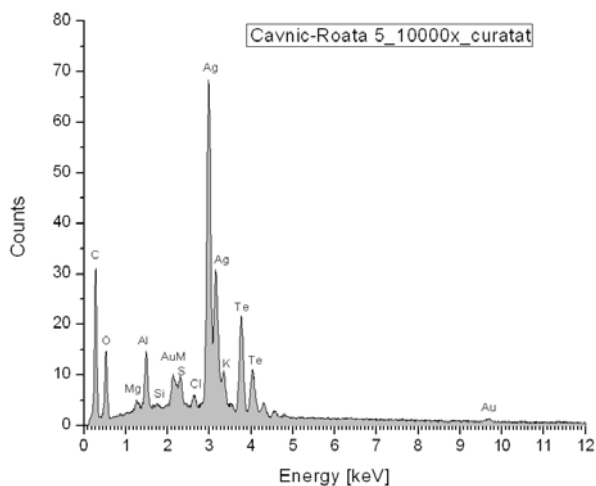


Fig. 23 - Spectru EDAX - proba Cavnic-Roata 5 zona deschisă la culoare - curățată cu ultrasunete

Element	Wt %	At %	Element	Wt %	At %
C K	23.36	59.61	S K	1.50	1.43
O K	9.22	17.67	ClK	0.33	0.29
MgK	0.86	1.08	AgL	38.87	11.05
AlK	2.72	3.10	K K	0.36	0.28
SiK	0.49	0.53	SnL	0.70	0.18
S K	1.50	1.43	TeL	16.71	4.01
ClK	0.33	0.29	AuL	4.88	0.76
AgL	38.87	11.05	Total	100	100

Tabelul 9. Compoziția elementală asupra probei Cavnic Roata 5 zona deschisă la culoare – curățată cu ultrasunete

Valorile concentrațiilor atomice sunt acum Ag/Te/S – 11.05/4.01/1.43 ceea ce denotă o combinație între cereleit (Ag_4TeS) – 5.7/1.43/1.43 (din formula chimică a mineralului) și restul Ag/Te – 5.35/2.68, ceea ce indică un mineral de tipul Ag_2Te - hessitul. „Coabitarea” celor două minerale se explică prin întrepătrunderea lor fizică în zona examinată de microscop, cereleitul, hessitul și acantitul (argintitul) fiind cunoscute pentru asocierea lor (vezi *Handbook of Mineralogy, Mineral Data Publishing, version 1, 2001-2005*).

Până acum în literatură *Butucescu et al. (1993)* au găsit urme de hessit, silvanit și petzit la Nistru, iar *Istvan et al. (1995)* au menționat prezența petzitului și calaverit-ului la Șuior și telururi de aur și argint nespecificate la Cavnic mina Roata, observații făcute numai prin microscopie optică și care nu au fost confirmate de nici o analiză elementală. *Plotinskaya et al. (2009)* au pus în evidență prin microprobă electronică altaitul (PbTe) într-o probă din zăcămintul Cavic-Bolduț. Prin prezentul studiu am identificat folosind microscopia SEM-EDAX pentru prima dată prezența unei telururi de argint și anume a cereleitului și a hessit-ului în aurul nativ de la mina Roata, Cavnic precum și prezența cereleit-ului pentru prima oară în districtul metalogenetic Baia Mare (*Cristea-Stan et al. 2012b*).

4.2. Studiul unor probe de aur nativ provenind din cariera dealul Cetate, Roșia Montană

Cele cinci probe de aur nativ au fost recuperate din resturi de steril din fosta carieră Cetate de la Roșia Montană.

Pentru studiul acestor probe s-au folosit într-o primă fază două metode de analiză elementală bazate pe raze X - XRF și micro-PIXE – și, ulterior, microscopia optică cu lumina polarizată și microscopia electronică de tip SEM-EDAX .

4.2.1 Studiarea probelor cu ajutorul metodei XRF

Analiza compozițională realizată cu ajutorul metodei XRF (vezi tabelul 10) a fost făcută folosind spectrometrul portabil X-MET 3000TX în laboratorul de arheometrie din cadrul Departamentului de Fizică Nucleară Aplicată, Institutul de Fizică și Inginerie Nucleară – Horia Hulubei.

Tabelul 10. Compoziția elementală a probelor de la Roșia Montană - Cetate, rezultată în urma analizei cu spectrometrul portabil X-MET 3000TX.

Denumirea probei	Numar analiza	Au%	Ag%	Fe%	Mn%	Pb%	Sb%	Cu%
Roșia Montană 1	1_1	60.9	30.9	6.9	0.7	0.5	n.d	n.d
Roșia Montană 1	1_2	58.8	28.6	11.3	0.9	0.4	n.d	n.d
Roșia Montană 2	2_1	44.3	27.7	23.8	2.9	0.6	0.6	0.1

Denumirea probei	Numar analiza	Au%	Ag%	Fe%	Mn%	Pb%	Sb%	Cu%
Roșia Montană 2	2_2	44	20.8	31.1	3.4	0.3	0.3	n.d
Roșia Montană 3	3_1	45.9	32.1	20.4	n.d	0.6	n.d	n.d
Roșia Montană 3	3_2	52.2	27.8	19	n.d	0.7	n.d	n.d
Roșia Montană 4	4_1	52.9	43	3.6	n.d	0.2	n.d	n.d
Roșia Montană 4	4_2	33.5	59.2	5.3	n.d	1.7	0.2	0.3
Roșia Montană 5	5_1	61	32.6	5.4	0.6	0.4	n.d	n.d
Roșia Montană 5	5_2	65.2	31.8	2.2	0.5	0.4	n.d	n.d

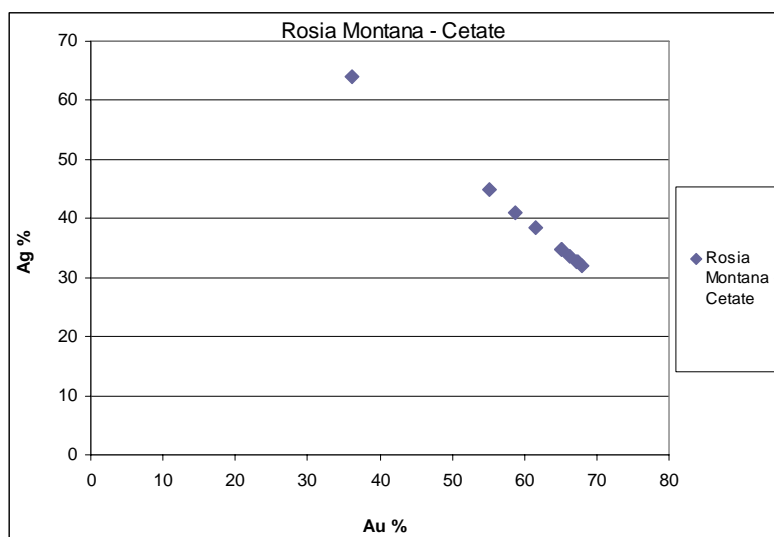


Fig. 24 - Graficul ilustrand raportul Au-Ag pe probele studiate de la Roșia Montană- Cetate

În figura 24 unde s-a reprezentat raportul Au-Ag normalat la 100%, se observă că “titlul” probelor se află în intervalul 55-65% Au, ceea ce înseamnă un aliaj nativ foarte bogat în argint. Excepția o constituie proba având argint aproximativ 65%, unde o contribuție importantă o aduce probabil un mineral de argint. De remarcat că aceste date sunt extrem de asemănătoare celor comunicate în *Pop et al. (2011)* pentru probe Roșia Montană din Colecția Muzeului Mineralogic al Universității Babeș-Bolyai. De asemenea, în *Iatan et al. (2012)* analize SEM-EDAX realizate pe secțiuni lustruite au arătat trei grupări de compoziții pentru aur: 22-37%, 45-55% și 65-89%, ceea ce încadrează și datele din figura 24. “Hărțile” elementale (mapping) au arătat variația concentrației Au-Ag în cadrul aceluiași granul dar fără a se putea elabora un model clar al acestuia.

Cel mai interesant aspect observat a fost existența în probele Roșia Montană 2 și Roșia Montană 4 a unor zone foarte bogate în argint (depășind concentrația în aur) în care este prezent și stibiul.

4.2.2 Studiarea probelor cu ajutorul metodei micro-PIXE

Pentru o analiză compozițională mai rafinată a probelor s-a folosit ulterior metoda micro-PIXE la acceleratorul de tip Van der Graaff - AN2000 de la INFN, Laboratori Nazionali di Legnaro, Italia cu care s-au realizat:

- spectre „punct” (cca. 3 micrometri diametru)
- spectre „hărți” (maps) - 2 mm x 2 mm, ceea ce a permis avansarea în identificarea mineralelor incluse în probe.

Prima proba studiată a fost Roșia Montană – Cetate 2 care a fost analizată pe ambele părți (avers și revers). Analiza s-a concentrat pe existența unei zone bogate în argint în care este prezent și stibiul, zonă care este bine ilustrată în proba Roșia Montană 2 - revers (figura 25 dreapta sus) prin spectrele de tip „hartă” Au, Ag Sb, Fe unde în partea din dreapta sus se observă o concentrație în argint și stibiu, dar fără aur (*Cristea-Stan et al. 2012c*).

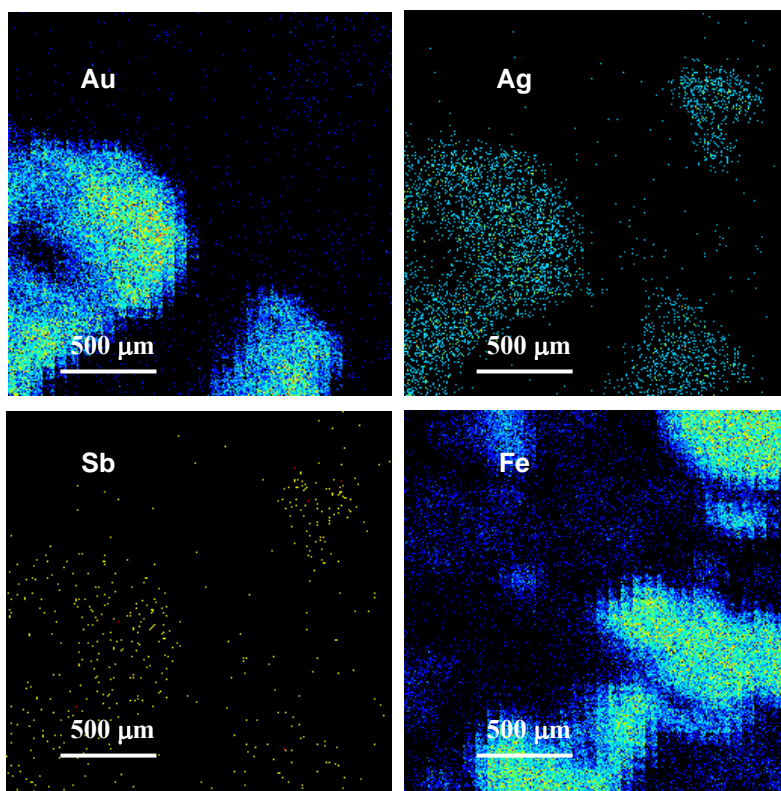


Fig. 25 - „Hărți” ale elementelor Au, Ag, Sb, Fe – proba Roșia Montană – Cetate 2, revers

Programul GUPIXWIN a indicat pentru întreaga zonă (aprox. 2mm x 2mm) următoarele concentrații pentru elementele principale: Au=18.96%, Ag=15.41%, Fe=10.13%. Se vede clar proporția mai mare de argint decât în cazul aliajului nativ obișnuit.

Un spectru de tip „punct” (5μm X 5μm) din zona de argint fără aur de pe reversul probei este prezentat în figura 26.

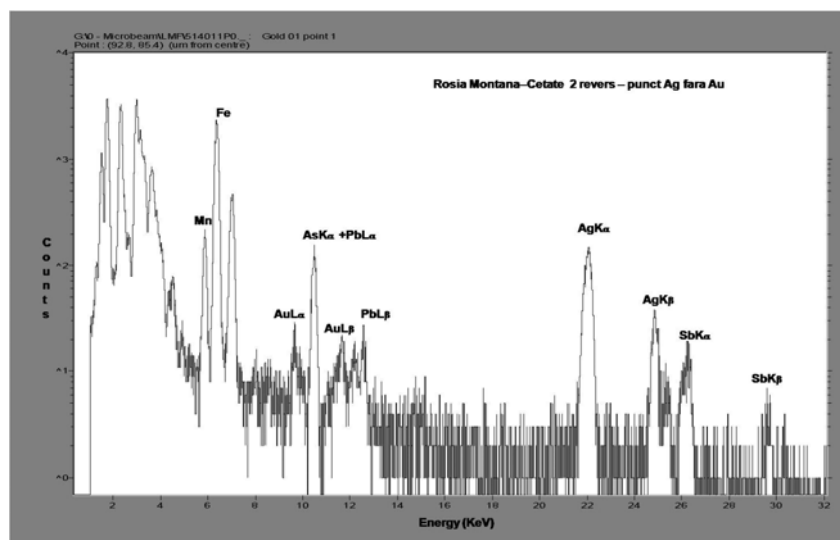


Fig. 26- Spectru „punct” micro-PIXE – proba Roșia Montană –Cetate 2, revers

Se observă dispariția aurului și prezența importantă a stibiului care se găsește față de argint într-un raport de 1/3.5-4.5 ceea ce indică din punct de vedere stoichiometric existența fie a stephanit-ului (Ag_3SbS_4) fie a pirargirit-ului (Ag_3SbS_3). Programul GUPIXWIN indică pentru această mică zonă de 5μm X 5μm următoarele concentrații: Au=0.17%, Ag 39.69%, Fe=10.33%, Sb=8.45% confirmând dispariția practic a aurului și dominația compușilor de argint, prezența piritei rămânând neschimbată.

O altă probă interesantă a fost Roșia Montană – Cetate 4.

Cel mai important rezultat pentru proba 4 a fost punerea în evidență a Te împreună cu Sb (vezi spectrele punct din figurile 27 și 28).

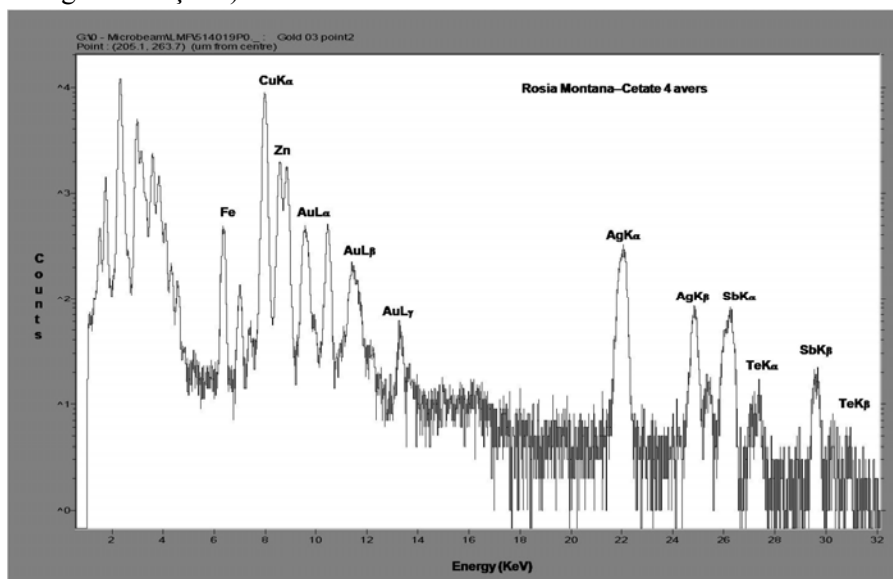


Fig. 27 - Spectru "punct" micro-PIXE - Roșia Montană – Cetate 4, averse

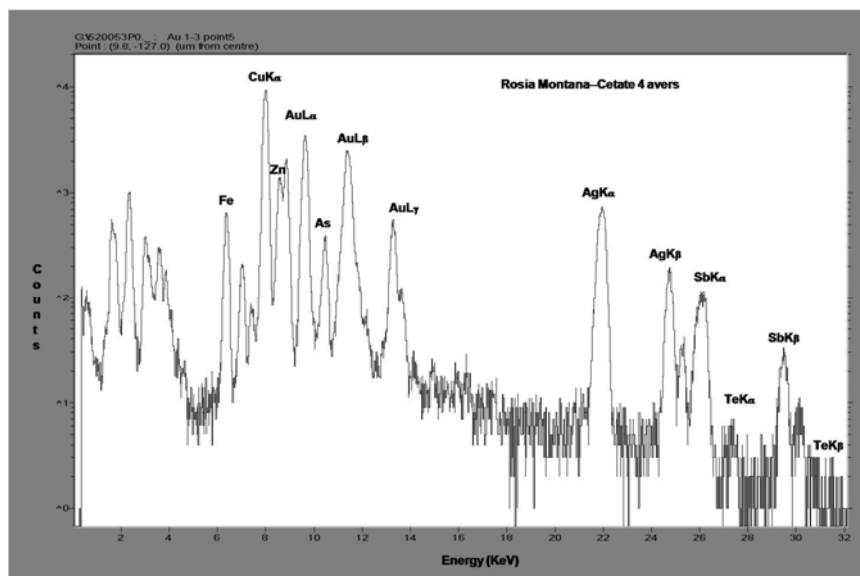


Fig. 28 - Spectru "punct" micro-PIXE- proba Roșia Montană – Cetate 4, averse

Se observă că aurul variază puternic, conținutul în cupru, argint și stibiu rămâne practic constant și apare clar telurul. Telurura nu a putut fi identificată prin micro-PIXE, dar este o dovadă că aurul de la Roșia Montană – Cetate este însoțit de compuși ai telurului.

Ca rezultat al primei etape de studiu s-au selectat probele Roșia Montană – Cetate 2 și 4 pentru a fi studiate cu ajutorul microscopiei optice și electronice.

4.2.3 Studiarea probelor cu ajutorul microscopiei optice și microscopiei electronice

În partea a doua a studiului s-au folosit microscopia optică cu lumină polarizată-reflectată și microscopia electronică și s-a realizat analiza compozițională cu un sistem EDAX atașat de microscopul electronic, atenția principală fiind focalizată pe identificarea compușilor Sb-Ag puși în evidență de studiul micro-PIXE.

Pentru a identifica cu siguranță compușii Sb-Ag-S (stephanit sau pirargirit), s-a examinat proba Roșia Montană – Cetate 2 cu microscopul IMAGER AXIO - Carl Zeiss cu lumină polarizată (a se vedea

figurile 29 și 30 - Roșia Montană – Cetate 2_1 și figura 33 Roșia Montană – Cetate 2_2), identificându-se două micro-zone de interes. Pentru zona de culoare gri deschis - albastruie se observă prezența macrelor ceea ce indică pirargiritul. Interesantă este și prezența unor mici foaie de aur pe suprafața pirargiritului.

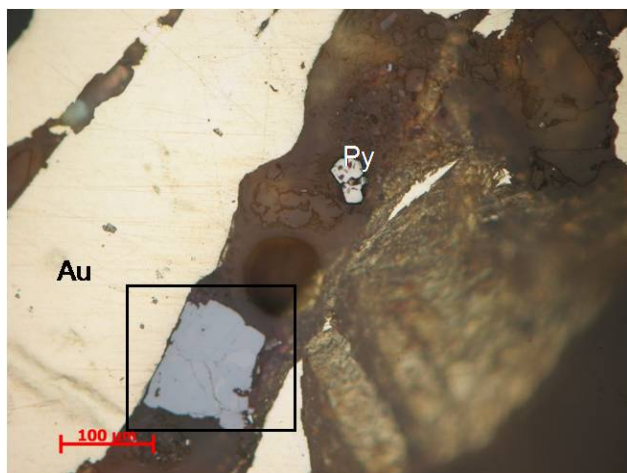


Fig. 29. Imagine microscopică – Roșia Montană – Cetate 2_1: aur, pirită, Nic. II, lumină reflectată;

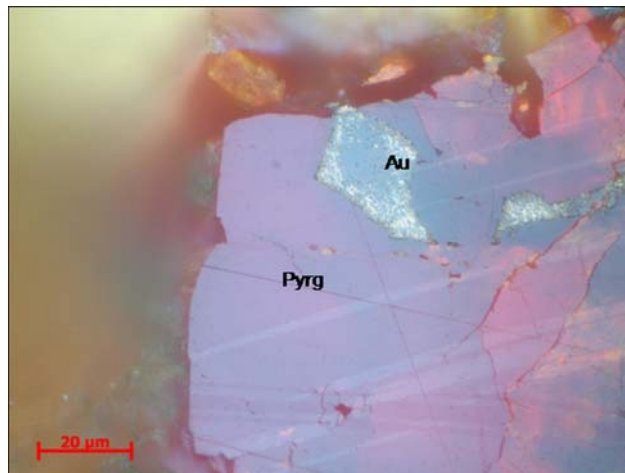


Fig. 30. Imagine microscopică – Roșia Montană – Cetate 2_1 (detaliu): aur-Au, pirargirit-Pyrg, obiectiv imersie folosind ulei de cedru, Nic. II, lumină reflectată

S-a trecut apoi la studierea micro-zonei din figura 30 cu ajutorul microscopului SEM-EDAX de la Institutul Național de Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației (vezi figura 31) obținând pentru zona gri-albastrui spectrul din figura 32 și tabelul 11 cu concentrațiile atomice ale elementelor chimice detectate.

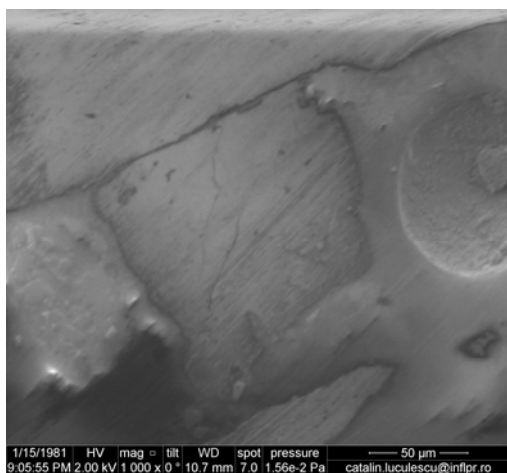


Fig. 31. Imagine SEM – proba Roșia Montană – Cetate 2_1

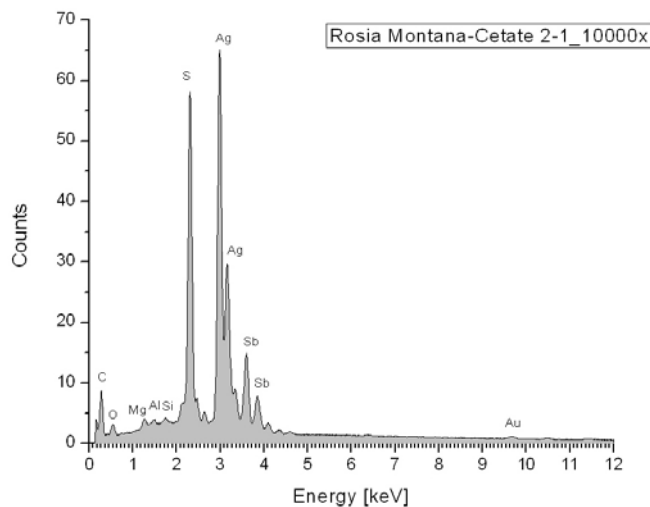


Fig. 32. Spectru EDAX -proba Roșia Montană-Cetate 2_1

Table 11. Compoziția elementală asupra probei Roșia Montană Cetate2, rezultată în urma analizei EDAX

Element	Wt %	At %	Element	Wt %	At %
C K	17.55	54.22	S K	13.32	15.42
O K	3.18	7.37	AgL	47.33	16.28
MgK	0.62	0.95	SbL	14.8	4.51
AlK	0.3	0.42	AuL	2.65	0.5
SiK	0.25	0.33	Total	100	100

Valorile concentrațiilor atomice Ag/Sb/S – 16.28/4.51/15.42 indică prezența pirargirit-ului Ag_3SbS_3 - identificat anterior în Munții Metaliferi (Udubașa et al. 2002).

Cea de-a doua micro-zonă de interes este cea din figurile 33 și 44 – Roșia Montană – Cetate 2_2 obținute la microscopul cu lumină polarizată.

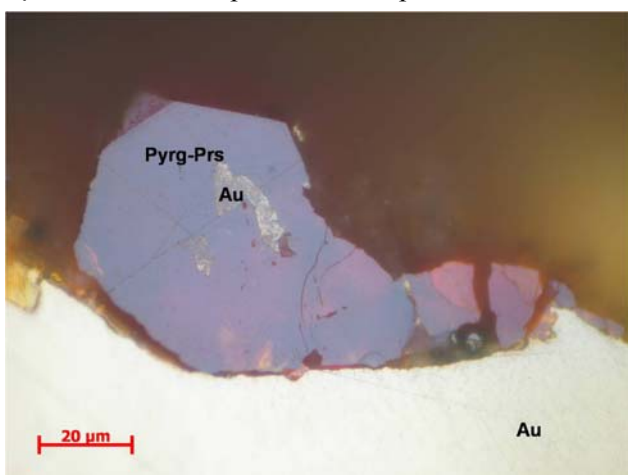


Fig.33 -. Imagine microscopică pe proba Roșia Montană - Cetate 2_2: aur-Au, pirargirit-proustit Pyrg-Prs, obiectiv imersie folosind ulei de cedru, Nic. II, lumină reflectată

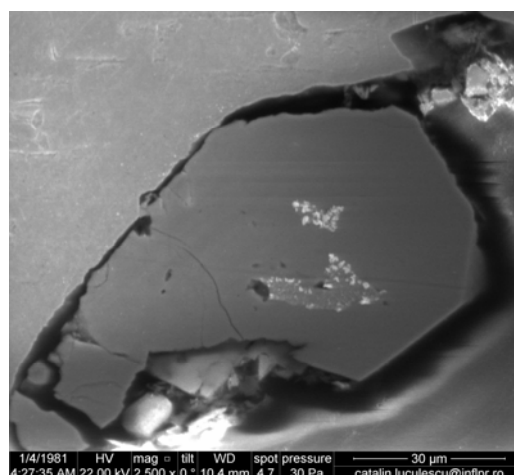


Fig. 34. Imagine SEM – proba Roșia Montană – Cetate 2_2

Pentru a confirma identificarea pirargiritului s-a analizat micro-zona la microscopul electronic (vezi figura 34) obținând spectrul din figura 35 și tabelul 12 cu concentrațiile atomice ale elementelor chimice detectate.

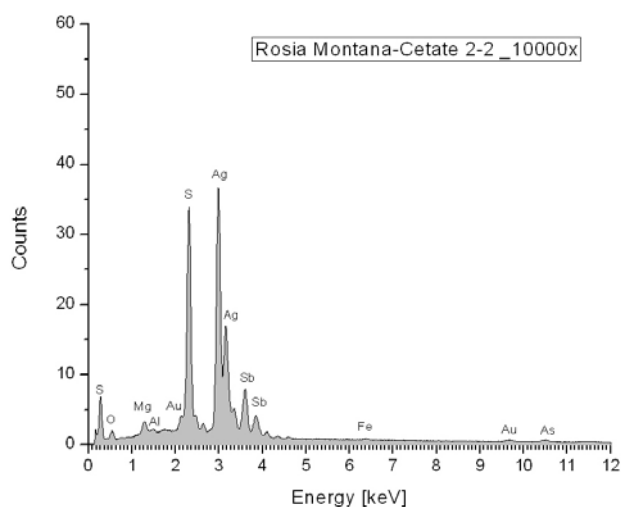


Fig. 35. Spectru EDAX - proba Roșia Montană – Cetate 2_2

Element	Wt %	At %	Element	Wt %	At %
NaK	0	0	CaK	0	0
MgK	0.72	2.25	TeL	0	0
AlK	0.41	1.15	MnK	0	0
SiK	0.19	0.51	FeK	0.32	0.44
S K	17.05	40.33	CuK	0.16	0.19
AgL	57.33	40.3	ZnK	0.05	0.05
K K	0	0	AuL	3.6	1.39
SnL	0.41	0.26	HgL	0	0
SbL	17.66	11	AsK	2.11	2.13
			Total	100	100

Table 12. Compoziția elementală a probei Roșia Montană–Cetate 2_2, rezultată în urma analizei EDAX

Valorile concentrațiilor atomice Ag/Sb/S – 40.3/11/40.33 indică prezența pirargirit-ului Ag_3SbS_3 . Excesul de Ag și S se datorează aliajului nativ Au-Ag și unor urme de sulfuri metalice (de exemplu, FeS_2 , $CuFeS_2$) și mai ales existenței proustitului - Ag_3AsS_3 - indicată de prezența relativ importantă a arsenului (2.13%).

4.3 Studiul unei alte probe de la Roșia Montană provenind de la Muzeul Aurului din Brad

Un studiu de microscopie optică și electronică am făcut și pe o altă probă de aur nativ de la Roșia Montană obținută în anii 1980 de la Muzeul Aurului din Brad de un cercetator de la institutul nostru în perioada în care s-a pus problema analizării aurului din tezaurul de la Pietroasa. Analiza în lumină polarizată-reflectată s-a făcut de către Prof. Dr. Gh. C. Popescu folosind microscopul mixt Leitz – Panphot Leitz Orthoplan-Pol punându-se în evidență diverse incluziuni de minerale în aliajul nativ Au-Ag.

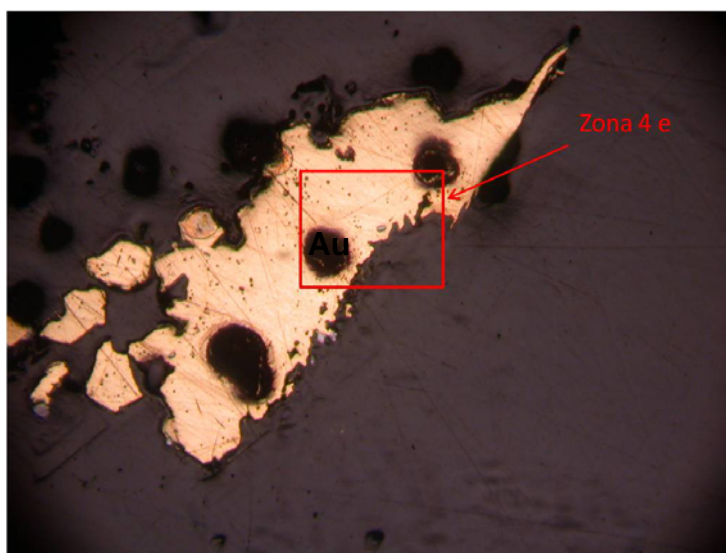


Fig. 36 - Imagine microscopică pe proba de la Roșia Montană zona 4e: aur, Nic. II, lumină reflectată;

Pentru identificarea mineralelor s-a studiat ulterior proba cu ajutorul microscopului SEM-EDAX la Institutul Național de Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației (vezi figura 36) unde s-a pus în evidență în trei micro-zone prezența hessitului.

Se exemplifică cu o micro-zonă 4e (vezi figura 36) unde s-a obținut spectrul de raze X din figura 37 și tabelul 13 cu concentrațiile atomice ale elementelor chimice detectate.

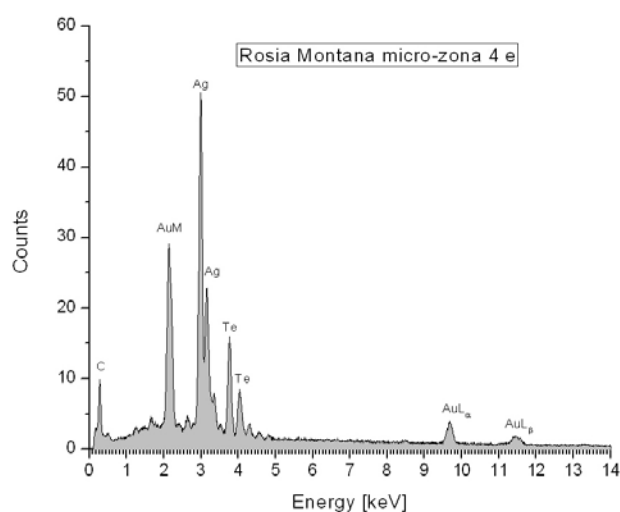


Fig. 37. Spectru EDAX - proba Roșia Montană zona 4e

Element	Wt %	At %	Element	Wt %	At %
C K	12.40	53.49	AgL	43.46	20.87
N K	1.97	70.30	TeL	17.98	7.30
O K	1.42	4.59	ZnK	0	0
AlK	0.11	0.22	AuL	22.48	5.19
SiK	0.18	0.33	PbL	0	0
S K	0	0	Total	100	100

Tabel 13. Compoziția elementală asupra probei de la Roșia Montană zona 4e rezultată în urma analizei EDAX

Raportul Ag/Te este 20.87/7.30 ceea ce indică prezența hessit-ului (Ag_2Te), diferența de argint fiind atribuită aliajului nativ Au-Ag.

În concluzie, s-a pus în evidență în aurul nativ de la Roșia Montană existența unor micro-incluziuni de telururi de argint (hessit) și compuși Sb-Ag (pirargirit). Acest fapt explică prezența urmelor de telur și stibiu în artefactele preistorice de aur din Transilvania căci metalurgia primitivă folosită de strămoșii noștri (imposibilitatea de a atinge punctul de topire al aurului) făcea posibilă păstrarea acestor micro-incluziuni în lingourile din care ulterior se realizau artefactele.

4.4 Studiul prezenței staniului în probe de aur aluvionar

Deoarece este unanim acceptat că aurul preistoric provine în cvasitotalitate din placers-uri, s-a acordat o atenție deosebită studierii probelor de aur aluvionar din diverse zone ale României, zone în care s-au descoperit tezaure preistorice cum sunt Valea Pianului, Valea Arieșului, Văile Crișurilor, Valea Oltului. După cum s-a precizat în capitolul dedicat analizelor aurului arheologic în artefactele preistorice descoperite pe teritoriul României, pe lângă stibiu și telur ale căror micro-incluziuni în aurul filonian s-au pus în evidență mai sus în subcapitolele 4.1, 4.2, 4.3, o prezență regulată este staniul a cărui proveniență în aurul nativ este foarte disputată. Astfel, mulți geo-arheologi consideră că el provine din amestecul de placers-uri aurifere și de casiterit din zone granitice (*Johnson, 1896 și Rapp, 2002*). Nu poate fi exclusă totuși proveniența staniului și din alte minerale ale sale prezente în zăcămintele aurifere.

Relativ recent, analizând probe de aur aluvionar din Munții Slovaciei, *Schmiederer (2009)* a reușit să pună în evidență într-un granule de aur o micro-incluziune (cca. 20 micrometri diametru) de casiterit, identificat prin microscopie electronică SEM-EDAX, demonstrând astfel strânsă legătură aur aluvionar - casiterit.

Confirmarea prezenței casiteritului în aurul aluvionar din Transilvania s-a obținut anul acesta analizând două probe de aur aluvionar din Valea Pianului (figura 39), respectiv Valea Țebei (Munții Metaliferi) (figura 40) din colecțiile Muzeului Aurului din Brad. Din proba de la Valea Pianului s-au separat mici granule de culoare cenușiu închis care analizate prin metodele XRF, micro-PIXE și microscopie electronică cuplată cu sistem de analiză EDAX s-au dovedit a fi granule de casiterit.

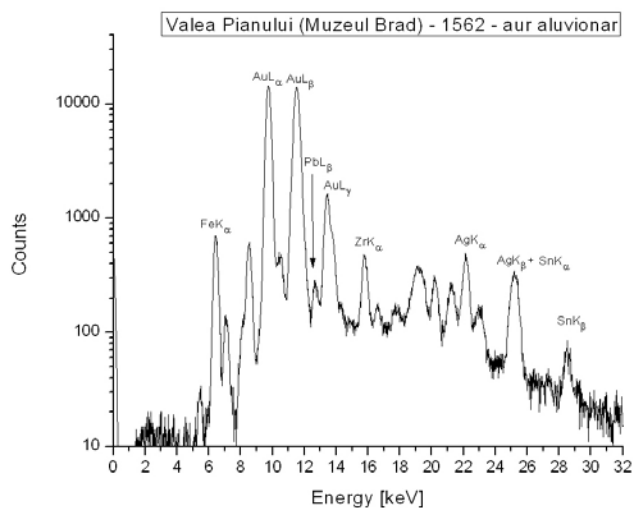


Fig. 39. Spectru XRF - Aur aluvionar - Valea Pianului

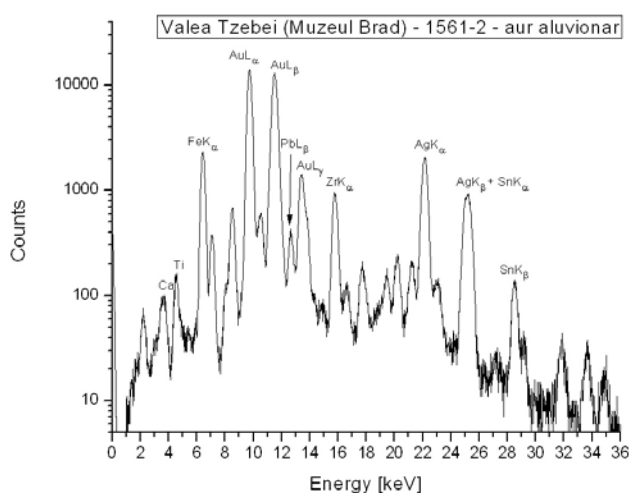


Fig. 40. Spectru XRF - Aur aluvionar - Valea Țebei

În figurile 39 și 40 se poate observa în probele de aur aluvionar alcătuite din mici granule (un fel de “nisip” aurifer) pe lângă aurul și argintul aliajului nativ, prezența staniului, dar și a zirconiului, fierului, titaniului, calciului – elemente comune nisipurilor din albia râurilor.

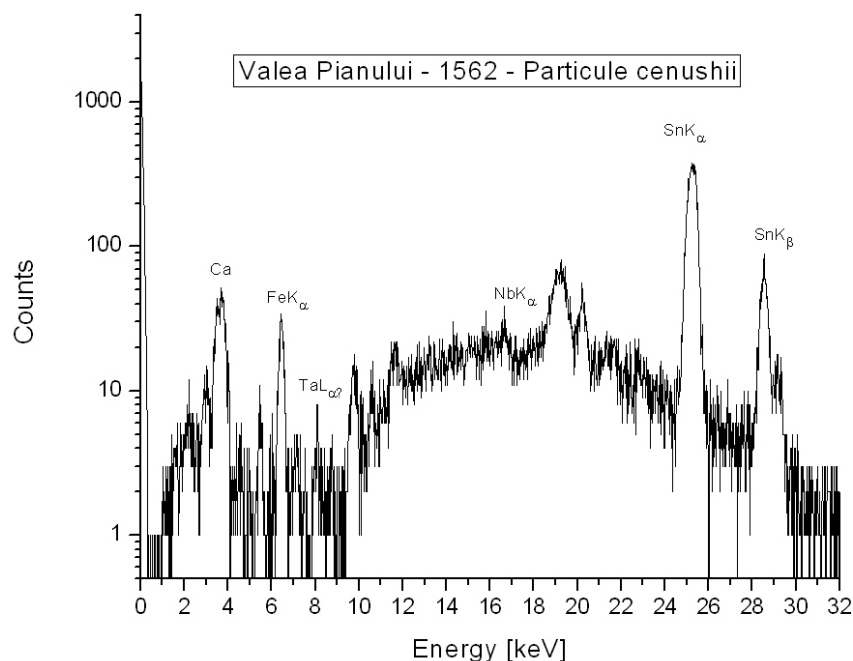


Fig. 41 - Spectru XRF - particule cenușii separate din proba de aur aluvionar - Valea Pianului

În figura 41 se observă prezența dominantă a staniului într-un grup de particule cenușii separate din proba din Valea Pianului.

Pentru un studiu mai amănunțit al acestor particule cenușii s-a apelat la metoda micro-PIXE la acceleratorul AN2000 de la LNL Legnaro.

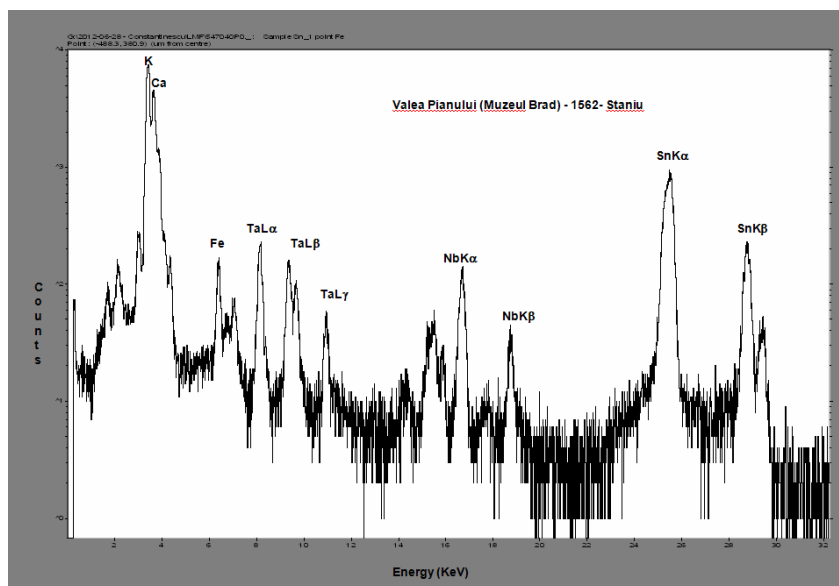


Fig. 42 - Spectru „punct” micro-PIXE - Particule cenușii separate din proba de aur aluvionar - Valea Pianului

În figura 42 - spectru “punct” (cca. 5 microni diametru) - se observă pe lângă staniu și prezența tantalului și niobiului. Existența alături de aur a staniului, tantalului și niobiului sugerează proveniența acestora din arealul cu pegmatite și zone de forfecare din nordul Munților Sebeș, din care s-au decelat minerale de staniu (casiterit), și niobiu cu staniu (piroclor, zircon, orthit) (Popescu et al. 2003).

Confirmarea prezenței granulelor de casiterit în aurul aluvionar din Valea Pianului a fost făcută prin investigarea la microscopul electronic SEM-EDAX a două granule cenușii din proba 1562 - Valea Pianului de la Muzeul Aurului din Brad. Se exemplifică cu studiul SEM-EDAX realizat asupra unui singur granul (vezi figura 43).

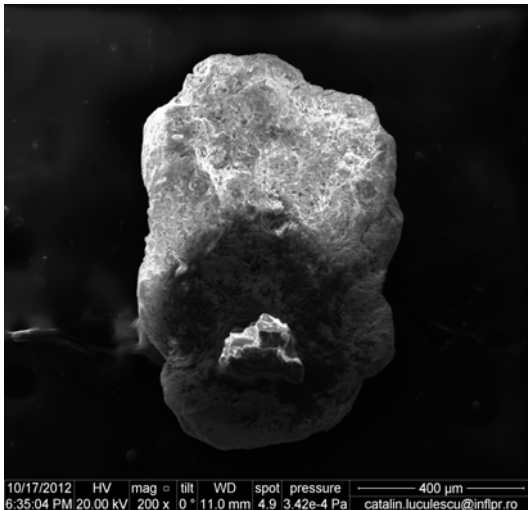


Fig. 43 - Imagine SEM – granul casiterit

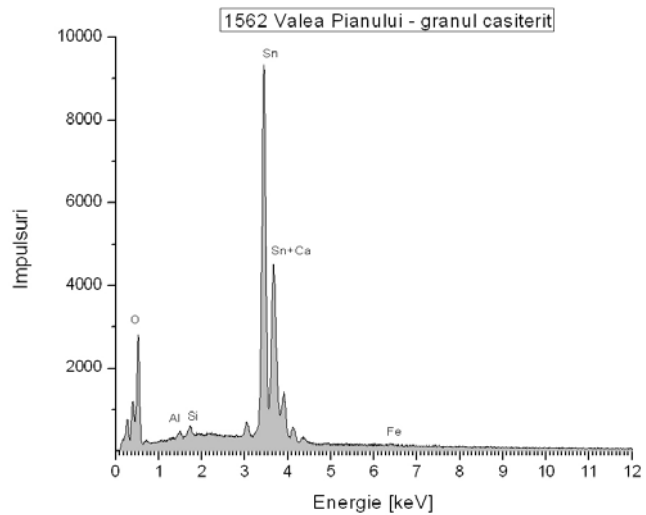


Fig.44- Spectru EDAX – granul casiterit

Tabel 14. Compoziția elementală asupra granului de casiterit rezultată în urma analizei EDAX

Element	Wt %	At %	Element	Wt %	At %
C K	5.69	17.72	SiK	0.61	0.81
N K	2.09	5.58	SnK	67.21	21.18
O K	22.69	53.04	CaK	0.88	0.83
AlK	0.41	0.57	FeK	0.42	0.28
Total		100	Total		100

Așa cum se observă în figura 44 și tabelul 14 concentrațiile atomice indică prezența casiteritului SnO_2 ($\text{Sn}=21.18 \text{ At\%}$, $\text{O}=53.04 \text{ At\%}$), cele câteva procente atomice în plus la oxigen provenind din compușii acestuia cu Al, Si, K, Fe prezenți în granul. Casiteritul a fost pus recent în evidență în bazinul Conțu, Munții Cindrel prin difractometrie de raze X în pulberi de Nicolae Călin (Călin, 2012).

Prezența staniului în aurul aluvionar s-a în evidență și sub formă de micro-incluziuni prezente în probele trimise grupului de arheometrie IFIN-HH de către Muzeul de Mineralogie al Facultății de Biologie și Geologie, Universitatea Babeș-Bolyai din Cluj-Napoca - Prof. Dr. Corina Ionescu și Dr. Dana Pop.

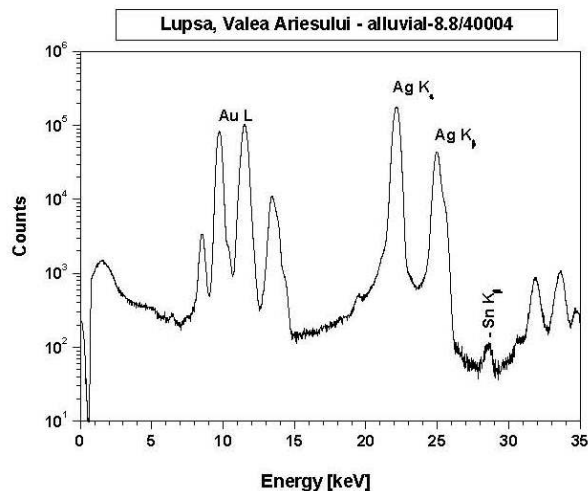
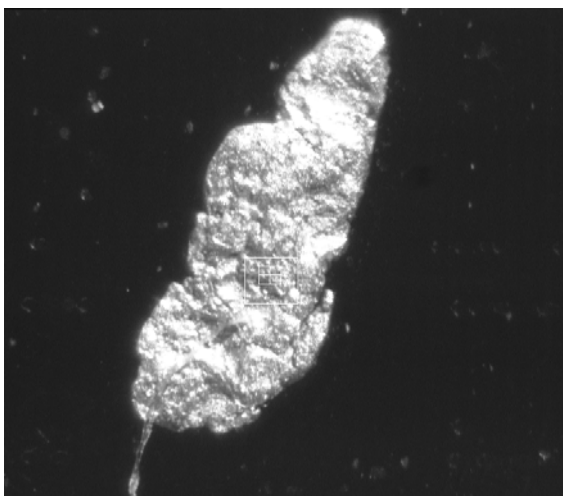


Fig. 45. - Spectru micro-SR-XRF, paită din Lupșa, Valea Arieșului –punctul 40004

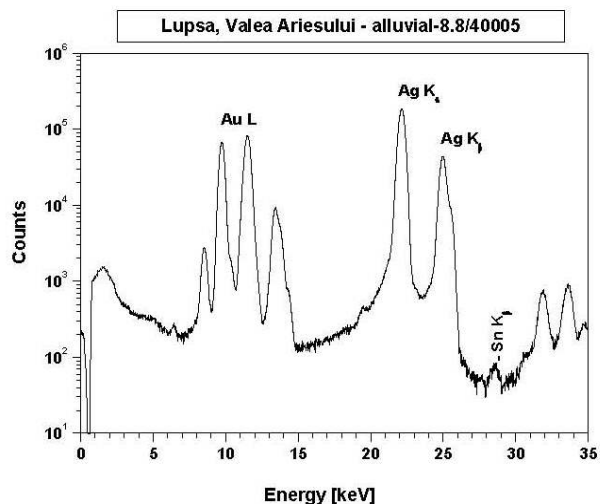
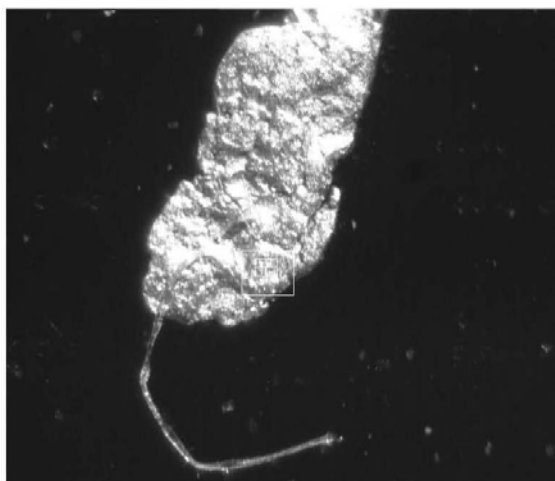


Fig. 46. - Spectru micro-SR-XRF, paietă din Lupșa, Valea Arieșului – punctul 40005

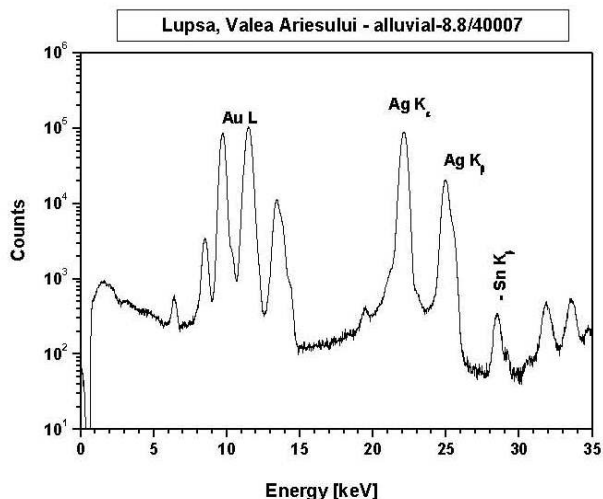
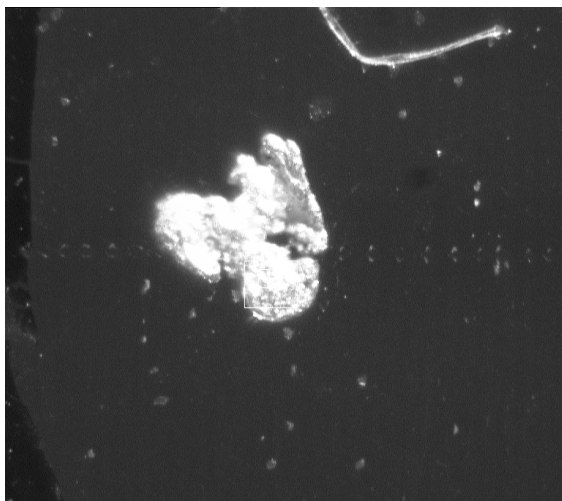


Fig. 47 - Spectru micro-SR-XRF, altă paietă din Lupșa, Valea Arieșului – punctul 40007

În figurile 45, 46 și 47 sunt prezentate spectre micro-SR-XRF obținute la Sincrotronul BESSY de la Berlin pe două paiete de aur aluvionar recoltat pe Valea Arieșului la Lupșa. Se observă nu numai puternica diferență între concentrația staniului în cele două paiete, dar și variațiile în cadrul aceleiași probe (paieta mare) de la un punct (cca. 20 micrometri diametru arie analizată) la altul.

Așa cum s-a menționat și în Capitolul 3, trebuie luată în considerare și posibilitatea că în anumite cazuri chiar aurul primar poate fi însoțit de minerale de staniu în filon. În acest sens, măsurătorile făcute de echipa IFIN-HH (Dr. Angela Vasilescu) pe un șlif de la Roșia Montană aflat în „Colecția Petruțian” a Catedrei de Mineralogie a Facultății de Geologie și Geofizică, Universitatea București, furnizat de Prof. Dr. Gheorghe Popescu și Conf. Dr. Antonela Neacșu, la Sincrotronul ANKA-Karlsruhe, prin metoda micro-SR-XRF, a pus în evidență o micro-zonă conținând staniu. Prin studii calcografice, Prof. Gh. C. Popescu a identificat în această zonă două sulfo-săruri de staniu - canfielditul (Ag_8SnS_6) și piquitasitul ($\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$) (Popescu & Neacșu, 2011).

4.5 Analiza unor exponate de aur nativ de la Muzeul Aurului din Brad.

În mai 2012, în cadrul acțiunilor de reamenajare a Muzeului Aurului din Brad în vederea redeschiderii sale, sub îndrumarea domnului profesor Gheorghe C. Popescu și cu ajutorul domnului inginer geolog Grigore Verdeș, s-a determinat compoziția elementală a circa 200 de exponate ale muzeului. Analizele s-au efectuat folosind spectrometrul XRF portabil XMET 3000TX (Popescu et al. 2012).

Câteva rezultate preliminare sunt prezentate mai jos.

Tabelul 15. Proporțiile Au-Ag în exponatele aparținând Districtului Brad- Săcărâmb

Districtul Brad-Săcărâmb								
<i>Hondol</i>	<i>Au%</i>	<i>Ag%</i>	<i>Musariu</i>	<i>Au%</i>	<i>Ag%</i>	<i>Valea Morii</i>	<i>Au%</i>	<i>Ag%</i>
2284	77.8	22.2	2278	71.4	28.5	2024-1	71.8	28.2
1696	64.7	35.2	10002	67.6	32.3	2024-2	69.7	30.3
2286	78.3	21.7	2314	57.3	42.7	1089	77.7	22.3
2285	75.3	24.7	2310-1	43.8	56.1	1813	69	30.9
2287	79.1	20.9	2310-2	62.8	37.1	1122	57.2	42.8
2279	76.7	23.2	2310-3	61.2	38.8	1091	74.3	25.7
<i>Musariu</i>			2230	58.7	41.3	2226	61.3	38.7
2277	67.9	32.1	1319-1	65	35	1536	90.4	9.5
2278	67.8	32.1	1319-2	62.8	37.2	1536-1	90.5	9.5
1310	61.8	38.1	2238	67.1	32.9	1536-2	90.4	9.5
1311	62.5	37.4	120	67.1	32.9	1535	90.9	9.1
1312	62.9	37.1	1580-2	66.7	33.3	1537	87	13
1203	64.6	35.4	1578-2	66	34	1537-1	88.2	11.8
1346	68.1	31.9	1578-3	63.8	36.1	1790-1	78.1	21.8
2118	78.6	21.4	1578-4	66	34	1790-2	78.4	21.6
2118-2	80.1	19.9	2289	69.8	30.1	2273	55.6	44.4
2249	65.1	34.8	1199	64.6	35.4	2298	77.3	22.6
1553	66.5	33.5	1233a	67.5	32.5	2276	54.2	45.8
902	65.7	34.3	1257-1	63	37	1118	74.3	25.7
900	67	32.9	1257-2	51	49	1131	80.8	19.2
1205	63	36.9	1257-3	27	73	1538-1	87	12.9
2163	69.2	30.8	1258	65.8	34.2	1538-2	86.5	13.4
2030	62.5	37.5	<i>Băița</i>			1976	76.8	23.2
1695	68.4	31.6	1933	80.2	19.8	1097	70.3	29.7
1318	67.4	32.6	<i>Brădisor</i>			1159	80	20
1285	49.1	50.9	1949	67.7	32.3	1090	84.5	15.5
1489	70.5	29.5	1172	72.5	27.4	1114	82.2	17.8
2299	80.7	19.3	1183	71.4	28.6	1156	72.7	27.2
2303	63.6	36.4	1177	70.9	29.1	<i>Valea Morii-Carpen</i>		
1655	63	37	1174	62.3	37.7	2281	48.5	51.4
2264	64.7	35.2	<i>Troița</i>			2281-2	46.7	53.2
2235	71.9	28.1	1582	66.3	33.7	<i>Ruda</i>		
2236	71.3	28.6	1932	65	34.9	2223	63	36.9
1317	61.5	38.5	1934	72.1	27.9	2214	76.2	23.8
1349	53.8	46.1	<i>Caraciu</i>			2215	77.7	22.2
1349-2	48.8	51.2	1856	76.7	23.3	2215-2	78.8	21.1
1601	53.6	46.4	1446	49.2	50.8	1442	78	22
1601-2	57.4	42.5	1441	75	24.9	1468	67.4	32.6
1306	66	34	<i>Câinel</i>			2318-1	60	39.9
1306-2	74	26	1844	57.3	42.7	2318-2	59.4	40.5
1619	67.1	32.9	1978	62.8	37.1	2318-3	60.1	39.9
1620-1	69.8	30.2	1846	66.8	33.2	2318-4	59.5	40.5

Compoziția Au-Ag a fost normată la 100% pentru a urmări evoluția raportului Au/Ag în diverse zăcăminte (figura 48). Exponentele conținând și alte minerale – în special telururi și compuși de stibiu cu aur și argint – vor face obiectul unui alt studiu în viitor. Datele acestor analize sunt puse totuși în tabele, ele pot fi ușor identificate prin proporția mare de argint (depășind chiar aurul) provenit din mineralele amintite pe lângă contribuția din aliajul nativ Au-Ag. La unele exponate mai mari s-au făcut mai multe măsurători (3-5) în zone diferite.

Pentru probele de la Hondol conținutul de aur din aliajul nativ variază între 64.7% și 79.1%. Se remarcă prezența în proba 2285 a unui compus Sb-Ag (Sb=15.5% din compoziția totală a eșantionului).

Pentru probele de la Musariu conținutul de aur din aliajul nativ variază între 48.8% și 80.1%, majoritatea probelor având însă valori între 60% și 70%. O probă interesantă este 2299 în care domină sideritul (Fe=69.8%, Mn=15.5% din compoziția totală a eșantionului). Siderit se mai găsește și în proba 1655. În proba 1317 se găsesc blenda și galena (Zn=12.9% și Pb=5.4% din compoziția totală a eșantionului). În proba 1601 se găsește o cantitate importantă de stibiu (Sb=60.2%), probabil stibină. În proba 1349 există o zonă cu prezență mare a plumbului (Pb=11.1%), probabil galenă. În proba 1257 (măsurătorile 1257-1,2,3) o mare parte a argintului provine dintr-un compus cu stibiu (Sb=30% în măsurătoarea 1257-3). Proba 1257 conține pirită, un compus Sb-Ag (măsurătoarea 1257-3) și un compus Sb-Te-Ag (măsurătoarea 1257-2).

Pentru probele de la Brădișor conținutul de aur din aliajul nativ variază între 62.3% și 72.5%. De remarcă aspectul roșiatic al probei 1183 provenind de la hidroxizi de fier (Fe=9.4%). Pentru probele de la Troița conținutul de aur din aliajul nativ variază între 65% și 72.1%. De remarcă prezența pirită și a galenei în toate cele 3 probe. În proba 1934 există o zonă cu stibină (Sb=57%). Pentru probele de la Caraciu conținutul de aur din aliajul nativ variază între 49.2% (argintul majoritar în aliaj!) și 76.7%. Pentru probele de la Căinel conținutul de aur din aliajul nativ variază între 57.3% și 66.8%. La Căinel s-au măsurat și patru probe de argint nativ dintre care proba 1361 conținând și un compus Sb-Ag (Sb=10.9%).

Pentru probele de la Valea Morii conținutul de aur din aliajul nativ variază între 54.2% și 90.9% (exponatul „Balerina”). Telururi de Au-Ag există în probele 1092, 1159 și 1156. Siderit există în proba 2298 (Fe=68.5%, Mn=15.2%). Pentru probele de la Ruda conținutul de aur din aliajul nativ variază între 59% și 78.8%.

Districul Brad-Săcărâmb

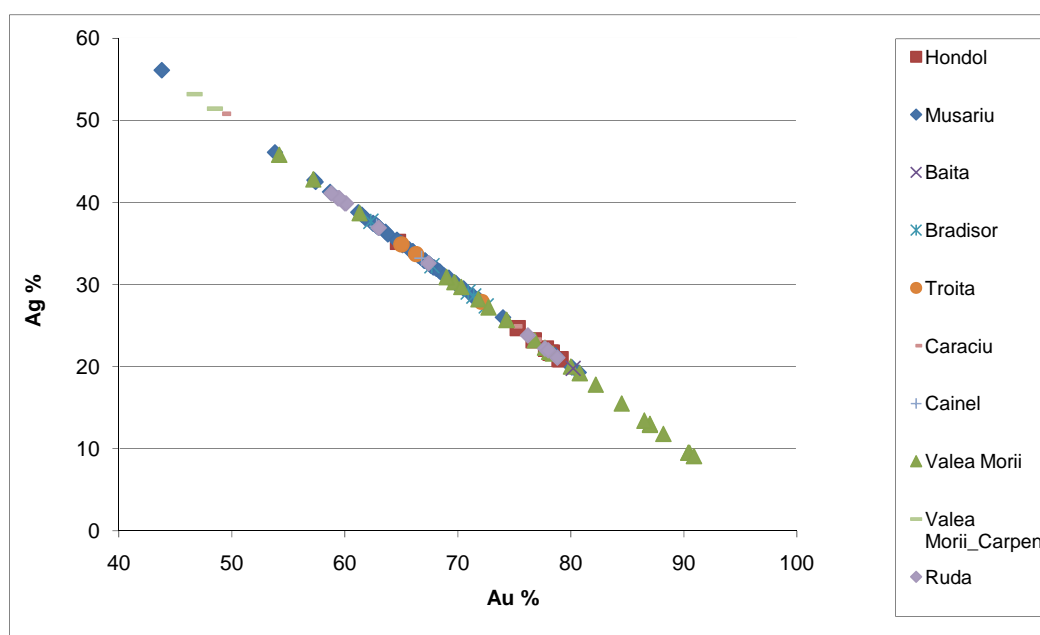


Fig. 48- Graficul ilustrând raportul Au-Ag – exponate aparținând districtului Brad-Săcărâmb

Tabelul 16. Proporțiile Au-Ag în exponatele aparținând Nodului metalogenetic Barza

Nodul metalogenetic Barza								
<i>Musariu</i>	<i>Au%</i>	<i>Ag%</i>	<i>Musariu</i>	<i>Au%</i>	<i>Ag%</i>	<i>Valea Morii</i>	<i>Au%</i>	<i>Ag%</i>
2277	67.9	32.1	2278	71.4	28.5	1536	90.4	9.5
2278	67.8	32.1	10002	67.6	32.3	1536-1	90.5	9.5
1310	61.8	38.1	2314	57.3	42.7	1536-2	90.4	9.5
1311	62.5	37.4	2310-1	43.8	56.1	1535	90.9	9.1
1312	62.9	37.1	2310-2	62.8	37.1	1537	87	13
1203	64.6	35.4	2310-3	61.2	38.8	1537-1	88.2	11.8
1346	68.1	31.9	2230	58.7	41.3	1790-1	78.1	21.8
2118	78.6	21.4	1319-1	65	35	1790-2	78.4	21.6
2118-2	80.1	19.9	1319-2	62.8	37.2	2273	55.6	44.4
2249	65.1	34.8	2238	67.1	32.9	2298	77.3	22.6
1553	66.5	33.5	120	67.1	32.9	2276	54.2	45.8
902	65.7	34.3	1580-2	66.7	33.3	1118	74.3	25.7
900	67	32.9	1578-2	66	34	1131	80.8	19.2
1205	63	36.9	1578-3	63.8	36.1	1538-1	87	12.9
2163	69.2	30.8	1578-4	66	34	1538-2	86.5	13.4
2030	62.5	37.5	2289	69.8	30.1	1976	76.8	23.2
1695	68.4	31.6	1199	64.6	35.4	1097	70.3	29.7
1318	67.4	32.6	1233a	67.5	32.5	1159	80	20
1285	49.1	50.9	1257	63	37	1090	84.5	15.5
1489	70.5	29.5	1257-2	51	49	1114	82.2	17.8
2229	80.7	19.3	1257-3	27	73	1156	72.7	27.2
2303	63.6	36.4	1258	65.8	34.2	<i>Ruda</i>		
1655	63	37	Brădisor			2223	63	36.9
2264	64.7	35.2	1949	67.7	32.3	2214	76.2	23.8
2235	71.9	28.1	1172	72.5	27.4	2215	77.7	22.2
2236	71.3	28.6	1183	71.4	28.6	2215-2	78.8	21.1
1317	61.5	38.5	1177	70.9	29.1	1442	78	22
1349	53.8	46.1	1174	62.3	37.7	1468	67.4	32.6
1349-2	48.8	51.2	<i>Valea Morii</i>			2318-1	60	39.9
1601	53.6	46.4	2024-1	71.8	28.2	2318-2	59.4	40.5
1601-2	57.4	42.5	2024-2	69.7	30.3	2318-3	60.1	39.9
1306	66	34	1089	77.7	22.3	2318-4	59.5	40.5
1306-2	74	26	1813	69	30.9	2318-5	58.8	41.1
1619	67.1	32.9	1122	57.2	42.8	<i>Valea Morii-Carpen</i>		
1620-1	69.8	30.2	1091	74.3	25.7	2281	48.5	51.4
1620-2	68.8	31.1	2226	61.3	38.7	2281-2	46.7	53.2

Nodul metalogenetic Barza

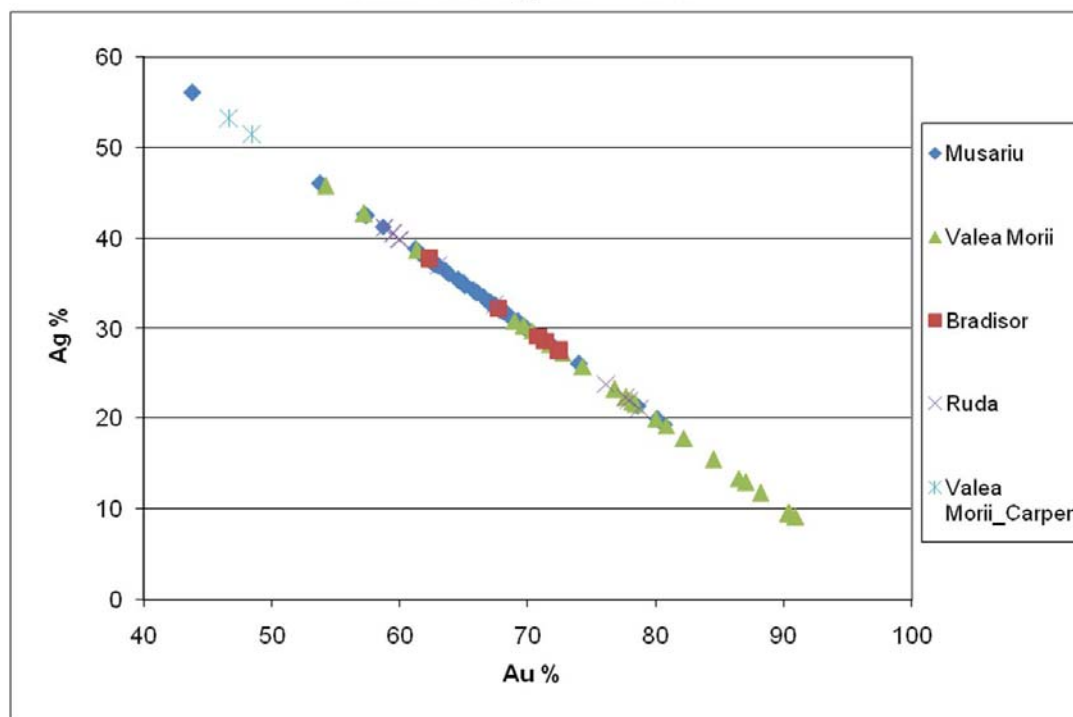


Fig. 49 - Graficul ilustrând raportul Au-Ag – exponate aparținând Nodului metalogenetic Barza

Dacă pentru Districtul Brad-Săcărâmb – figura 48 - există o repartizare destul de egală a zăcămintelor din punct de vedere al concentrațiilor (aur de la 45% la 90%, respectiv argint de la 55% la 10%), pentru Nodul metalogenetic Barza (figura 49) este evidentă diferența dintre zăcămintele Valea Morii (aur mai mult în majoritatea exponatelor, de la 75% la 90%) și zăcămintele Musariu (aur între 60% și 70%).

Tabelul 17. Proporțiile Au-Ag în exponatele aparținând Districtului Roșia-Bucium

Districtul Roșia-Bucium								
<i>Roșia Montană</i>	<i>Au%</i>	<i>Ag %</i>	<i>Roșia Montană</i>	<i>Au%</i>	<i>Ag %</i>	<i>Roșia Montană</i>	<i>Au%</i>	<i>Ag %</i>
1617	62.1	37.9	1545-3_2	59.4	40.6	1609-2	58.3	41.7
1615	61.7	38.2	1545-4	60.6	39.4	1911	49.9	50
1615-2	63	37	1545-5	57.5	42.5	1598-1	61.6	38.4
1615-3	61.5	38.5	1545-6	59	41	1598-2	61	39
1615-4	60.2	39.8	1545-7	57.8	42.2	1543-1	67.9	32.1
1540	69	31	1545-8	61.6	38.4	1543-2	64.4	35.6
1614-1	64.2	35.8	1545-9	60.3	39.7	1543-3	62.6	37.4
1614-2	63.1	36.9	1429	60.3	39.6	1543-4	66.8	33.2
1614-3	62.7	37.3	2128	66.6	33.4	<i>Bucium</i>		
1614-4	60	40	1616	71.9	28	1585	63.7	36.2
1545-1	60.3	39.7	1928	61.2	38.8	1586	61.2	38.8
1545-2	60.6	39.4	1903	65.4	34.6	<i>Vulcoi</i>		
1545-3_1	59.3	40.6	1609-1	58.5	41.5	1527	64	36
						1584	74.3	25.7

Districul Roșia - Bucium

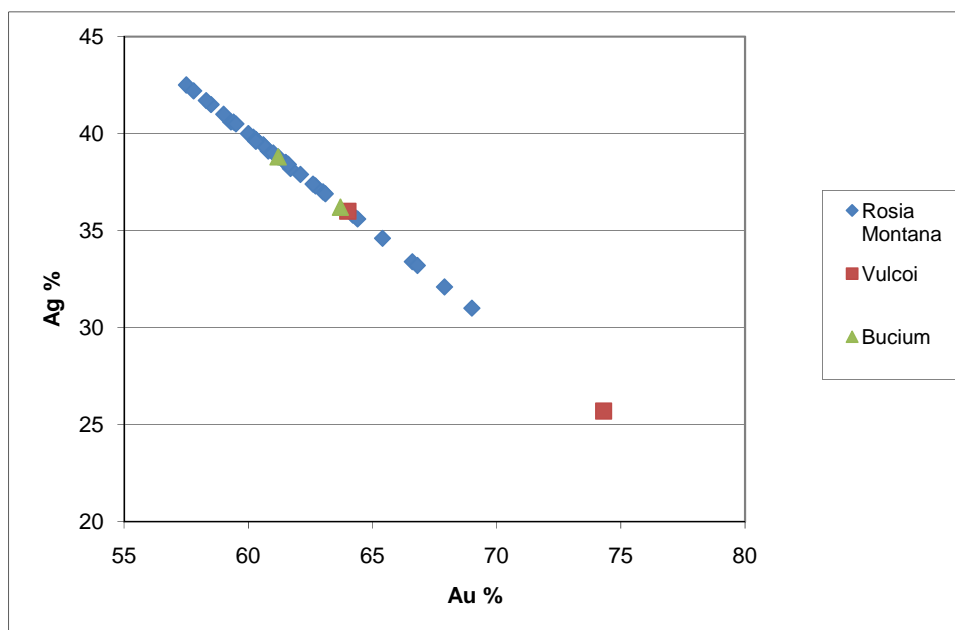


Fig. 50 - Graficul ilustrând raportul Au-Ag – exponate aparținând Districului Roșia-Bucium

Pentru Districul Roșia – Bucium (figura 50) se observă că zăcământul Roșia Montană are cea mai largă paletă de concentrații a aurului în aliajul nativ - de la 57% la 68% - procente sensibil mai reduse decât ale zăcămintelor principale din Nodul metalogenetic Barza – Valea Morii și chiar Musariu, și de o mare variație în conținut.

Cazuri mai interesante sunt: proba 1615 care are zone cu aspect roșiatic unde s-a detectat mult fier (pelicule de hidroxizi de fier). Proba 1545 unde în urma măsurătorii cu nr. 3 s-a detectat fier (18%) și puțin arsen. Proba 1616 în care domină pirita. La proba 1609 există o cantitate de zinc relativ importantă (8.4%) probabil din blendă, iar la proba 1911 apare din nou pirita.

Ca imagine generală zăcământul Roșia Montană are aliajul nativ cel mai bogat în argint dintre toate probele analizate la Muzeul Aurului, pirita și blenda fiind prezente în multe dintre exponate. Cele două probe de la Bucium se încadrează și ele în acest model.

Tabelul 18. Rezultatele analizelor efectuate pe exponate provenind din zăcăminte aferente Districului Almaș-Stănița.

Districul Almaș-Stănița					
<i>Stănița</i>	<i>Au%</i>	<i>Ag%</i>	<i>Stănița-Runculeț</i>	<i>Au%</i>	<i>Ag%</i>
1397	60.4	39.5	2269	78.5	21.4
1383	92.7	7.2	2267	76.7	23.3
Almaș			2272	78.2	21.8
1840	65.9	34	2268	77.5	22.5
1823	66.9	33.1	2271	77.5	22.4
1832	61.6	38.3	2270	76.2	23.7
<i>Fața Băii</i>			2266	76.4	23.5
1551	68.9	31			
1554	70.3	29.7			
1835	65.1	34.9			
1594	62.5	37.5			

De la Stănița sunt două probe fundamentale diferite: 1397 – aliaj nativ Au-Ag și 1383 în care există mult plumb și telur, ceea ce indică probabil existența altaitului și a unei telururi de aur (argintul fiind relativ mic).

Pentru probele de la Stănița-Runculeț conținutul de aur din aliajul nativ variază între 76.2% și 78.5% (o omogenitate remarcabilă). Deosebită este proba 2268 care conține mult plumb, argint și stibiu, probabil freieslebenit.

Pentru probele de la Almaș conținutul de aur din aliajul nativ variază între 61.9% și 66.9%. În probele 1840 și 1832 există stibiu semnificativ (8% în proba 1832 ceea ce sugerează un compus Sb-Ag).

Pentru probele de la Fața Băii conținutul de aur din aliajul nativ variază între 62.5% și 70.3%. În probele 1554 și 1835 există stibiu semnificativ (3.4% respectiv 4.4%) , iar în proba 1554 fier (20.4%) și zinc (11.5%).

Tabel 19. Rezultatele analizelor efectuate pe două exponate provenind din zona Baia de Arieș.

Baia de Arieș	Au%	Ag%
2121	80.5	19.5
2120	80.8	19.2

Pentru zona Baia de Arieș probele analizate fiind prea puține, nu se pot trage deocamdată concluzii credibile pentru acest caz. Vor trebui făcute analize pe mult mai multe exponate pentru a se putea trece la o interpretare din punct de vedere geologic.

Tabelul 20. Proporțiile Au-Ag în exponate de aur aluvionar

Aur aluvionar					
<i>Valea Pianului</i>	Au%	Ag%	<i>Valea Tebei</i>	Au%	Ag%
1557-1	31.6	68.4	1561-1	72.5	27.5
1557-2	55.1	44.9	1561-2	76.9	23
1618-1	93.4	6.6	<i>Iugoslavia</i>		
1618-2	78.7	21.2	1512	77.9	22
A1563-1-1	90.5	9.5	1513	76.6	23.3
A1563-1-2	94.7	5.3	1508	75.1	24.8
A1563-2	97.4	2.6	1509-1	60.3	39.6
1562-1-1	94.3	5.7	1514	78.7	21.3
1562-1-2	96.8	3.1	1514-2	84.8	15.2
<i>Valea Oltului</i>			1515	80.4	19.5
1560-1	93	7			
1560-2	94.1	5.8			
1559-1	92.7	7.3			
1559-2	95	5			

Pentru probele de la Valea Pianului conținutul de aur din aliajul nativ variază între 90,5% și 97,4%, excepție făcând proba 1557 care prezintă un conținut ridicat de fier cca. 20%, și proba 1618 măsurătoarea 2 - Fe=1.8% (fierul provenind probabil din resturi de sol). Prezența staniului este remarcată în toate probele.

Pentru probele de pe Valea Oltului conținutul de aur din aliajul nativ variază între 92.7% și 95%.

În proba din Valea Țebei conținutul de aur din aliajul nativ variază între 72.5% și 76.9% și prezintă un conținut semnificativ de staniu (așa cum rezultă din figura 51 - spectrul XRF).

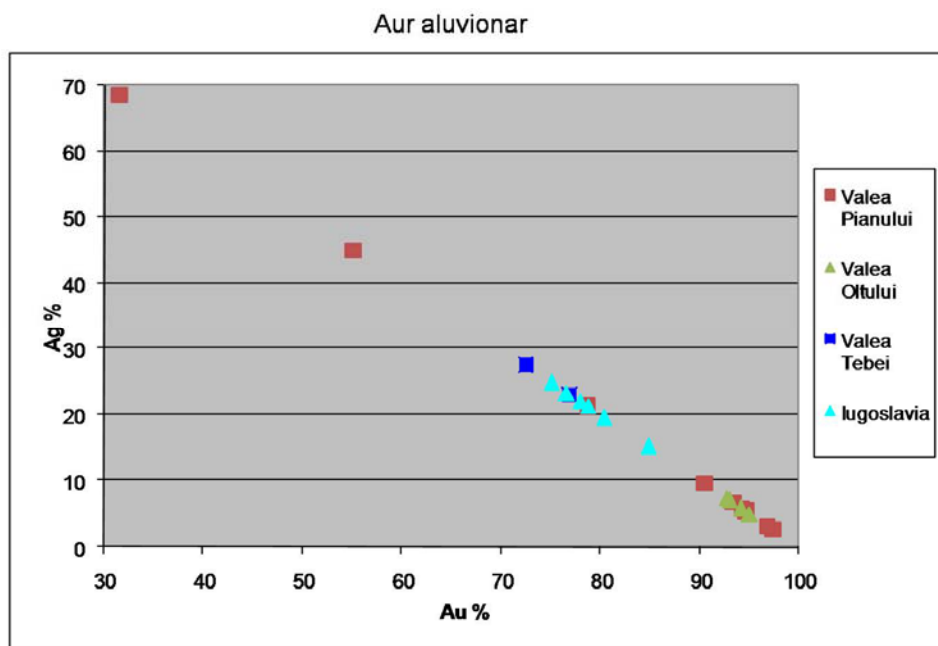


Fig. 51 - Graficul ilustrând raportul Au-Ag – exponate de aur aluvionar

În figura 51 se prezintă rezultatele pentru exponatele de aur aluvionar măsurate, din care reiese o paletă destul de largă de concentrații ale aliajului Au-Ag, concentrații foarte ridicate de peste 90% în multe din exponatele din Valea Pianului și din Valea Oltului.

4.9 Micro-incluziunile de minerale de aur și argint ca elemente de identificare a provenienței aurului preistoric

Rezultatele prezentate mai sus pe probe de aur nativ de la Roșia Montană (capitolul 4.2 și 4.3) și de la Cavnic - Roata demonstrează că în aurul nativ există micro-incluziuni (de la câțiva microni până la câteva zeci de microni, greu sau imposibil de observat cu ochiul liber) de minerale de aur și argint cu stibiu, telur și sulf, prezența Sb și Te regăsindu-se în obiectele preistorice de aur putând fi folosite ca indiciu de proveniență a metalului. Aceste micro-incluziuni se pot regăsi în structura artefactelor preistorice datorită imposibilității detectării lor prealabile de către „minierul” (culegătorul preistoric), la care se adaugă tehnologia metalurgică primitivă care nu permitea topirea cu adevărat a aurului, lingourile folosite ulterior la producerea artefactelor fiind obținute printr-un procedeu asemănător sinterizării: încălzire parțială (neatingându-se punctul de topire a aurului) cuplată cu ciocănire la cald.

Din punct de vedere geologic putem denumi fenomenul micro-incluziunilor acestor telururi și compuși cu stibiu ca micro-geochimie a aurului, el fiind reversul simetric al prezenței micro-incluziunilor de aliaj Au-Ag nativ în minerale din zonele aurifere, așa cum este cazul în lucrarea „New Occurrences of Tellurides and Argyrodite in Rosia Montana, Apuseni Mountains, Romania, and their Metallogenic Significance” (Tămaș *et al.* 2006), unde, analizându-se probe din zona Cărnicele s-au pus în evidență micro-incluziuni de aliaj Au-Ag în silvanit, hessit și tetradrit. Și în Cioacă *et al.* (2010) sunt prezentate microincluziuni de aliaj Au-Ag nativ în calcopirită, bornită și cuarț din depozitul de la Bolcana, districtul Brad-Săcărâmb.

În viitor este necesar să fie continuate astfel de studii pe noi probe de aur nativ pentru a încerca să se puna în evidență și alte minerale prezente ca micro-incluziuni, încercând și posibila coborâre până la nivelul nano-incluziunilor, ceea ce va implica performanțe SEM-EDAX la cel mai înalt nivel. Existența nano-

incluziunilor ar putea explica prezența urmelor de Sb și în artefacte din aur rafinat, acestea putând “rezista” în structura aurului chiar și unei metalurgii mai avansate.

Tot la capitolul micro-incluziuni pot fi incluse și cele conținând calcopirită (vezi mai sus cazul unei probe de la Cavnice-Roata) și pirită care contribuie și ele la conținutul relativ ridicat de cupru și fier găsit în unele artefacte preistorice de aur.

CONCLUZII

Obiectivul principal al tezei l-a constituit stabilirea modului în care informațiile geologice bazate pe compoziția aurului nativ din Transilvania pot contribui la stabilirea provenienței aurului folosit la realizarea artefactelor preistorice și dacice descoperite pe teritoriul României, precum și la explicarea procedeelelor metalurgice folosite de meșterii antici în producerea acestor artefacte. S-a pornit de la necesitatea explicării prezenței în aceste artefacte, a unor elemente urmă specifice zăcămintelor de aur din Transilvania cum ar fi stibiul, telurul și staniul.

Pentru aceasta, s-au comparat analizele compoziționale făcute pe artefacte arheologice din Tezaurul Muzeului Național de Istorie a României (MNIR) București, Muzeul Național de Istorie a Transilvaniei (MNIT) Cluj-Napoca, Muzeul Unirii Alba Iulia, Muzeul Brukenthal Sibiu - multe din ele provenite din braconaj, recuperate după anul 2006 de autoritățile române în colaborare cu cele internaționale, cu analizele compoziționale făcute pe probe de aur nativ din Transilvania – aluvionar și filonian – de la Muzeul Aurului din Brad, Muzeul de Mineralogie al Facultății de Biologie și Geologie de la Universitatea Babeș Bolyai, Cluj-Napoca, Departamentul de Mineralogie al Facultății de Geologie și Geofizică - Universitatea din București și pe probe furnizate de Muzeul de Mineralogie Baia Mare.

Analizele compoziționale au constatat în determinarea concentrațiilor de aur, argint și cupru – principalele componente ale aliajului nativ Au-Ag din Carpați, detectarea elementelor urmă specifice - stibiul și telurul – care intră în compoziția aurului din această zonă, și pot fi identificate prin microscopie optică și electronică, și staniul, evidențiat în aurul aluvionar.

Astfel, s-au studiat probe de aur nativ din mai multe zăcămine din Munții Metaliferi (Roșia Montană, Musariu, Valea Morii), districtul metalogenetic Baia Mare (Cavnice), Valea lui Stan, precum și probe de aur aluvionar, cele mai multe de pe Valea Pianului și Arieșului.

De aceea studiul s-a realizat în două etape.

În prima etapă s-au folosit trei metode total non-distructive bazate pe fluorescență de raze X pentru a realiza o selecție a probelor, alegând pe cele care prezintă micro-incluziuni semnificative de Sb și Te care s-au și localizat relativ pe suprafața probelor:

- Fluorescența de raze X (XRF) utilizată în laboratorul de arheometrie al Departamentului de Fizică Nucleară Aplicată din cadrul Institutului de Fizică și Inginerie Nucleară – Horia Hulubei, unde s-a folosit două spectrometre - unul bazat pe excitarea razelor X caracteristice cu ajutorul tubului de raze X cu anod de Rh (în cazul spectrometrului portabil X-MET 3000TX Oxford Instruments) și un spectrometru clasic cu sursă gama inelară de Am-241.

- Metoda micro-PIXE (micro – Proton Induced X-ray Emission) s-a folosit pentru analiza probelor geologice de aur la acceleratoarele de tip Van der Graaff - AGLAE al Muzeului Louvre, Paris, Franța și AN2000 de la Laboratori Nazionali di Legnaro, Italia

- Metoda micro-SR-XRF (micro-Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence) utilizată în laboratorul sincrotronului de electroni BESSY – Berlin la extensia BAM (Bundesanstalt fuer Angewandte Materialforschung - Institutul Federal pentru Cercetări și Testări de Materiale) și la Sincrotronul ANKA, Karlsruhe, Germania.

În etapa a doua, probele selectate au fost preparate (înglobate în rășină și șlefuite) și apoi analizate prin microscopie optică cu lumină polarizată-reflecată pentru a localiza mai precis, folosind în special culorile, micro-incluziunile semnalate prin metodele de Fluorescență de Raze X. Folosind imaginile produse la microscopul optic pe care s-a notat poziția microstructurilor de interes, s-a trecut în final la studiul lor prin

microscopie electronică de suprafață cuplată cu un sistem de raze X identificându-se mineralele în care se găseau aceste elemente urmă. S-au folosit microscopul de tip AXIO IMAGER A1m de la Laboratorul de Caracterizări Microscopice al Institutului Național de Metale Neferoase și Rare și microscopul electronic de tip SEM-EDAX (Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) model Inspect S al companiei FEI de la Institutul Național de Fizica Laserilor, Plasmei și Radiațiilor.

Programul de măsuratori „in situ” (direct în muzee) efectuat de grupul de arheometrie de la IFIN-HH pe artefacte de aur din Neolitic și Epoca Bronzului descoperite pe teritoriul României a arătat că în Transilvania a existat o neîntreruptă tradiție de prelucrare a aurului din Neolitic până în Epoca Dacică folosind preponderent aur aluvionar și procedee metalurgice primitive. Astfel în Neolitic s-a început cu folosirea pepitelor din albia râurilor care erau prelucrate prin batere la rece obținându-se podoabe (mai ales de mici dimensiuni). O dată cu trecerea la Epoca Bronzului, locuitorii meleagurilor transilvane au început să folosească un procedeu asemănător sinterizării, prin care mici pepite și praf de aur aluvionar erau încălzite și simultan supuse baterii cu ciocanul în „matrițe” de piatră, obținându-se lingouri puternic neomogene în compoziție. De remarcat că acest procedeu metalurgic primitiv a fost aplicat inclusiv în Epoca Dacică la faimoasele brățări de aur, aurul nefiind rafinat în Transilvania până la venirea romanilor.

S-a constatat că foarte multe dintre descoperirile conținând artefacte de aur s-au făcut în situri situate în zone bogate în aur aluvionar – ex. Valea Pianului și râurile din Munții Apuseni, cum este râul Arieș, ceea ce se constituie într-o dovadă a tradiției multimilenare de exploatare a aurului în Transilvania.

Cât privește descoperirile din zona extra-carpatică, mult mai puține decât cele din Transilvania, ipoteza plauzibilă este cea a unor obiecte „de import” din Balcani realizate cu aur aluvionar de la sudul Dunării (Hartmann, 1970), lucru confirmat de analiza Tezaurului de la Rădeni – Piatra Neamț.

Majoritatea artefactelor analizate au prezentat urme de staniu, explicații posibile pentru prezența acestuia fiind acelea că staniul poate proveni din casiteritul din formațiunile traversate în formarea placerului de aur sau din sulfosăruri de staniu ce concresec cu aurul filonian – ex. stanit ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$), canfieldit (Ag_8AnS_6) și pirquitasit ($\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$) (Popescu & Neacșu, 2011).

În unele artefacte s-au identificat urme de stibiu și telur – explicate prin faptul că granulele de aur aluvionar folosite proveneau din zone apropiate filoanelor de aur primar, în cazul telurului fiind vorba și de neîncălzirea de către „metalurgiștii” preistorici ai aurului la o temperatură înaltă care să-i producă evaporarea.

S-a constatat de mai multe ori că proporția de cupru în artefactele preistorice depășea proporția de cupru din aurul nativ din Transilvania, fapt ce se explică prin confuzia făcută de culegătorii de aur între granulele de aur și calcopirită. La aceasta trebuie adăugată și contribuția micro-incluziunilor conținând calcopirită (vezi în Capitolul 4.1.3 cazul unei probe de la Cavnic-Roata) și pirită, toate ducând în final la un conținut în impurități de cupru și fier relativ semnificativ în artefactele preistorice de aur.

Plecând de la analizele compoziționale efectuate pe probe de aur nativ din Transilvania cum ar fi aur hidrotermal de la Roșia Montană, cariera Cetate și de la Cavnic, mina Roata, și de aur aluvionar provenit din Valea Pianului, Sebeș, Lupșa-Arieș, Dunăre între Bratislava și Budapesta, - lucrarea explică aspectele menționate mai sus prin considerații geologice obținute din studiul complex al compoziției și micro-structurii acestor probe prin metode bazate pe raze X și de microscopie optică și electronică de tip SEM-EDAX.

În aurul nativ de la Roșia Montană, cariera Cetate, s-a pus în evidență existența unor micro-incluziuni de telururi de argint (hessit – Ag_2Te) și compuși Sb-Ag (pirargirit – Ag_3SbS_3). Acest fapt explică prezența urmelor de telur și stibiu în artefactele preistorice de aur din Transilvania, căci metalurgia primitivă folosită de strămoșii noștri (imposibilitatea de a atinge punctul de topire al aurului) făcea posibilă păstrarea acestor micro-incluziuni în lingourile din care ulterior se realizau artefactele.

În aurul de la Cavnic, mina Roata, s-a pus în evidență pentru prima dată prezența unor telururi de argint - cerveleit-ul (Ag_4TeS) și hessit-ul (Ag_2Te) - în câmpul metalogenetic Cavnic ceea ce înseamnă evidențierea cerveleit-ului în districtul metalogenetic Baia Mare.

Aceste rezultate demonstrează că în aurul nativ există micro-incluziuni (de la câțiva microni până la câteva zeci de microni, greu sau imposibil de observat cu ochiul liber) de minerale de aur și argint cu stibiu,

telur și sulf care se pot regăsi în obiectele preistorice de aur datorită imposibilității detectării lor prealabile de către „minierul” (culegătorul preistoric), la care se adaugă tehnologia metalurgică primitivă care nu permitea topirea totală a aurului, lingourile folosite ulterior la producerea artefactelor fiind obținute printr-un procedeu asemănător sinterizării: încălzire parțială (neatingându-se punctul de topire a aurului) cuplată cu ciocănire la cald. Prezența Sb, Te Sn în artefacte poate fi deci folosită ca indiciu de proveniență a aurului.

Din punct de vedere geologic se poate denumi fenomenul micro-incluziunilor acestor telururi și compuși cu stibiu gen cerveleit, pirargirit sau hessit ca micro-geochimie a aurului, el fiind reversul simetric al prezenței micro-incluziunilor de aliaj Au-Ag nativ în minerale din zonele aurifere (Tămaș et al. 2006), Cioacă et al. (2010). Deoarece este unanim acceptat că aurul preistoric provine în cvasitotalitate din placersuri, s-a acordat o atenție deosebită studierii probelor de aur aluvionar din diverse zone ale României, zone în care s-au descoperit tezaure preistorice, cum sunt Valea Pianului, Valea Arieșului, Văile Crișurilor, Valea Oltului.

Analizând două probe de aur aluvionar din Valea Pianului, respectiv Valea Țebeii (Munții Metaliferi) din colecțiile Muzeului Aurului de la Brad, s-au separat din ele mici granule de culoare cenușiu închis care analizate prin metodele XRF, micro-PIXE și microscopie electronică de tip SEM-EDAX s-au dovedit a fi granule de casiterit. Trebuie luată în considerare totuși și posibilitatea că în anumite cazuri chiar aurul primar poate fi însoțit de minerale de staniu în filon. Problema provenienței staniului în aurul aluvionar din Transilvania este într-un fel tranșată, ambele variante trebuind să fie luate în considerație - casiterit și alte minerale de staniu care însoțesc aurul primar, ceea ce diferențiază totuși sursele de aur fiind elementele rare (Ta, Nb), care par să fie specifice aurului din Carpații Meridionali (Sebeș, Pianu, etc).

Concluzia cea mai importantă a tezei este că micro-incluziunile de minerale de aur și argint cu telur și stibiu – pot furniza elemente de identificare a provenienței aurului preistoric al artefactelor descoperite în siturile arheologice din Transilvania. De asemenea, prezența staniului constituie un indicator al folosirii aurului atât aluvionar cât și filonian. Din punct de vedere geologic, rezultatele din această teză pot constitui un punct de plecare pentru realizarea unui studiu complex, implicând atât metodele non-distructive de analiză bazate pe raze X cât și microscopia optică și microscopia electronică de suprafață cuplată cu analiza de raze X (SEM-EDAX), toate vizând identificarea și a altor tipuri de micro-incluziuni – poate chiar unele nano-incluziuni de dimensiuni mai mari – cu telururi și compuși de stibiu și alte elemente cu aur și argint în probele de aur nativ provenit din zăcămintele României.

Elaborarea a acestei teze a fost susținută financiar de proiectele ROMARCHAEOMET “Studii de autentificare și proveniență pe obiecte de aur, argint și bronz din muzeele românești folosind metode atomice și nucleare” - 91-029/2007 și proiect: PN-II-ID-PCE-2011-3-0078 “Studii de arheometalurgie pe Aurul și Argintul Dacic folosind metode performante de spectrometrie de raze X”.

Experimentele de la LNL Legnaro au fost suportate financiar de programele Uniunii Europene TARI (Transnational Access to Research Infrastructure) – FP6 și ENSAR (European Nuclear Structure and Applications Research) – FP7; cele de la acceleratorul AGLAE Louvre de programul UE CHARISMA (Cultural Heritage Advance Research Infrastructures) - FP7, iar cele de la sincrotronul BESSY, Berlin de programul UE ELISA (European Light Sources Activities) – FP7.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVA

- Andrei, J., Calotă, C., Pătruț, Șt. (1966), *Considerații structurale asupra zonelor erupțiilor neogene de la Roșia Montană pe baza interpretării cantitative a datelor gravimetrice și a corelării cu datele magnetimetrice*, St. Cerc. Geol., geofiz., Geogr., Ser. Geofiz., T.4, nr.2, p.317-336, București.
- Berbeleac, I. (1985) – *Zăcămintele din aur*. Ed. Tehnică, București.
- Borcos, M. (1967) – *Etude generative des roches eruptives et des produits hydrothermaux associes de Roșia Montană*, Carp. Balc. Geol. Assoc. , VIII-eme Congr., Reports 1967, II, Belgrade

- Borcoş, M., Mantea, Gh. (1968) - *Vârsta formaţiunilor şi a activităţii vulcanice neogene din Bazinul Roşia Montană*, St. Cerc. Geol., Geofiz., Geogr., Ser. Geofiz., T.13, nr.2, p.363-377, Bucureşti
- Boyle, R. W. (1961) - *The geology, geochemistry and origin of the goldbearing quartz veins and lenses of the Yellowknife district*, Geol. Surv. Canada, Memoir, 310, p.193.
- Butucescu, N., Bonea, L., Botnarencu, A., Stoicescu, G., Stoicescu F. (1963) - *Gold-silver tellurides mineralization from Băiţa-Nistru deposit (Baia Mare)* (in Romanian), Revista Minelor 14, 5, p.214-221.
- Călin, N. (2012) - *Mineralogia pegmatitelor litifere din cadrul bazinului Conţu, Munţii Cindrel, România*, Teză de doctorat, p.206.
- Cioacă, M. E., Popescu C. G., Munteanu M. (2010) - *Contribution to the gold geochemistry from the porphyry Cu-Au mineralisation of Bolcana deposits, Metaliferi Mts.*, Romanian Journal of Mineral Deposits, vol.84 Special Issue, p.48-50.
- Cioflică, G., Savu, H., Borcos, M., Ştefan, A., Istrate, G. (1973) - *Alpine Volcanism and Metallogenesis in the Apuseni Mountains*, Symp. Volc. Metall. Exc. 2 AB. Guide-book Series, Geol. Inst. Bucharest, 13, top, Bucureşti.
- Constantinescu, B., Pauna Catalina, Vasilescu Angela, Constantin, F., **Cristea-Stan Daniela**, Popescu, C. Gh., Neacsu Antonela, (2010a) - *Some applications of X-ray based elemental analysis methods for studies on Romanian gold minerals*, Rom. Rep. Phys. 62 (1), 47.
- Constantinescu, B., Oberlaender-Tarnoveanu, E., Bugoi Roxana, Cojocaru, V. Radtke, M. (2010b) - *The Sarmizegetusa bracelets*, Antiquity, vol. 84, 326, p.1028-1042
- Constantinescu, B., Vasilescu, Angela, **Stan, Daniela**, Radtke, M., Ceccato, D., Oberlaender-Tarnoveanu, E. (2012a) – *Studies on archaeological gold items found on Romanian territory using X-Ray-based analytical spectrometry*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 27(12), p. 2076-2081.
- Constantinescu, B., **Cristea-Stan Daniela**, Vasilescu Angela, Simon, R., Ceccato, D. (2012b) – *Archaeometallurgical characterization of ancient gold artifacts from Romanian museums using XRF, micro-PIXE and micro-SR-XRF methods*, Proc. of the Romanian Academy A 13(1), p.19-26.
- Cristea-Stan Daniela**, Constantinescu B., Chiojdeanu Catalina, Ceccato, D., Pacheco Claire, Pichon L. (2012a) - *Micro-PIXE and XRF studies on native gold from Cavnic ore deposit (Baia Mare District)*, Rom. Journ. Phys. 57(3-4), p. 594-606.
- Cristea-Stan Daniela**, Constantinescu B., Ceccato, D., Pichon L., Pacheco Claire, Stoicu, F., Ghiţă, M., Luculescu, C. (2012b) - *A complex study on some „Tranylvanian” native gold samples*, Proceeding of „12th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM2012”, 17-23 iunie 2012, Albena, Bulgaria, p.1-8.
- Cristea-Stan Daniela**, Constantinescu B., Ceccato, D., Pichon L., Pacheco Claire (2012c) - *Preliminary Compositional Data on Gold Samples from Cetate Hill, Rosia Montana and Roata Mine, Cavnic Ore Deposits (Romania)*, Romanian Journal of Mineral Deposits, Vol.85, No.1, 81-84.
- Daicoviciu, H. (1972) – *Dacia de la Burebista la cucerirea romană*, Editura Dacia, Cluj Napoca.
- Ghitulescu, T.P, Socolescu, M. (1941) - *Etude geologique et miniere des Monts Metaliferes (Quadrilatere aurifere et regions environnantes)*, Analele Institutului Geologic Roman, vol. XXI, p.181-465.
- Goldstein J. L., Yakowitz H. (1975) - *Practical Scanning Electron Microscopy*, Plenum Press, New-York
- Hartmann, A. (1970), *Praehistorische Goldfunde aus Europa*, Studien zu den Anfaengen der Metallurgie, Bd. 3
- Hauptmann, A., Klein, S. (2009) *Bronze Age gold in Southern Georgia*, Archeosciences, Revue d'Archeometrie, 33, p.75-82
- Ianovici V., Borcoş M., Patruşiu D., Bleahu M., Lupu M., Dimitrescu R., Savu H. (1976) – *Geologia Munţilor Apuseni*, Edit. Acad. RSR, Bucureşti.
- Iatan, E.L., Popescu, Gh.C., Guy, B. (2012) – *Preliminary data on Au-Ag mineralization from Rosia Montana epithermal deposit, Apuseni Mountains, Romania*, European Mineralogical Conference, Vol.1, EMC2012-633.

- Istvan, D., Virsescu, I., Halga, S., Grancea, L. (1995) - *Gold-silver epithermal levels and associations in the eastern area of the Gutâi Mts. and in the Varatec Mts. (Firiza-Botiza area), East Carpathians, Romania*, Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Geol XL(1), p.195-210
- Jude R., Iosof V., Volanski Ernestina (1970) – *Unele aspecte geologice, mineralogice și geochemice ale zăcămintului Cavnic*, St. teh. și ec., seria A, nr. 8, p. 53-86.
- Jude, R., Jude Lidia (1984) - *Eruptive breccias associated with some tertiary magmatites from Romania*. An. Inst. Geol. Geofiz. Vol. LXIV, București, p. 67-77
- Johnson, J. C. F. (1896) - *Getting Gold*, A Practical Treatise for Prospectors, Miners, and Students, <http://www.gutenberg.org/files/3679/3679-h/3679-h.htm>
- Kouzmanov, K., Ivascanu P., O'Connor, G. (2005) - *Porphyry Cu-Au and epithermal Au-Ag deposits in the Southern Apuseni Mts., Romania*, Ore Geology reviews, Elsevier, 2005
- Lazar, A., Deppert-Lipptz Barbara, Ferri, P.G., Alamoreanu, S., Cita, M., Condrutz, A., Anghel, Gh., Constantinescu, B., Daleva, M., Gach, A., Kind, K.H, Nanni, G.L, Oberlaender-Tarnoveanu, E., Paskvali Trzcinski M. (2008) - *Combaterea Criminalității contra patrimoniului arheologic european*, Editura Lumina Lex, București.
- Lazarovici, Gh. Lazarovici Magda, Constantinescu, B. (2012) - *New data and analyses regarding gold metallurgy in Romanian Copper Age – în curs de apariție la Deutsche Archaeologische Institut (DAI), Berlin* http://www.romarchaeomet.ro/ro/evenimente/simpozion2010/rezumate/Gheorghe_Lazarovici.pdf
- Leahu Doina (2009) - *Orfevrăria preistorică în Tezaurul - Muzeul Național de Istorie a României*, Editura Age-Art, București
- Manske, S. L., Hedenquist, J. W., O'Connor, G., Tămaș, C., Cauuet Beatrice, Leary, S., Minut, A., (2006) – *Roșia Montană, România: Europe's largest gold deposits*, SEG Newsletter, No.64, 1, p.9-15
- Marias F. (2005) – *Metalogeneza districtului minier Baia Mare, model bazat pe sistemul hidrotermal Cavnic (Maramureș); Evaluări comparative cu alte sisteme epitermale din Lume*, Ed. Cornelius, Baia Mare
- Măldărăscu, I., Popescu, C. Gh. (1979) – Raport
- Măldărăscu, I., Popescu, Gh. C. (1981) - *Controlul fizic și structural al formării zăcămintelor hidrotermale din partea estică a districtului metalogenetic Baia Mare*, Stud. Cerc. Geol. Geofiz și Geogr., Ser. Geol., 26/2, p.241-248, 1, București.
- Mârza I., Tămaș, C. G., Ghegari Lucreția (1997) – *Low sulfidation epitermal gold deposits from Rosia Montana, Metalliferi Mountains, Romania*, St. Cerc. Geol. T.42, București p.3-12
- Mârza I., Tămaș, C. G. (2000) - *Ore-related endogenous breccias in Romania – an overview*, Roum. Geol. T 44, București, p.15-30
- Petruilian, N. (1934) - *Etude chalcographique du gisement aurifere de Roșia Montană, Transylvanie, Roumanie*. An. Inst. Geol. Rom., vol. XVI, p.499-539, București
- Plotinskaya, O. Y, Damian Floarea, Prokofiev, V. Y., Kovalenker, V. A., Damian, Gh. (2009) – *Tellurides occurrences in the Baia Mare region, Romania*, Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences, Vol.4, No.2, p.89-100
- Pollard, M., Batt Catherine, Stern, B., Young, S.M. M. (2007) - *Analytical chemistry in archaeology*, Editura Cambridge University Press, p.93-123.
- Pop Dana, Ionescu Corina, Rorray, F., Tămaș, C.G., Benea, M. (2011) – *“Transylvanian gold” of hydrothermal origin: an EMPA study in an archaeological provenancing perspective*, Eur. J. Mineral, 23, p 911-923
- Popescu, C. Gh. (1977) – *Similitudini metalogenetice între Dobrogea de Nord și Carpații Orientali în lumina tectonicii globale*, St. Cerc. Geol. Geof. Geogr., Geol., 22, p.19-25
- Popescu, C. Gh. (1978) - *Metallogeny of manganese ore deposits in the Eastern Carpathians and Preluca Massif; a plate tectonics attempt*, Rev. Roum. Geol. Geophys. Geogr., Geol., 23, 1, p.129-134
- Popescu, C.Gh. (1986): *Metalogenie aplicată și prognoză geologică*, Partea II-a, Tipografia Univ. București

- Popescu, Gh.C., Ludușan, N., Cioaca, Mihaela (2003) - *Mineralizațiile de metale rare și pământuri rare de la Grădiștea de Munte – Munșii Sebeș*, Volumul „Petrology –global context”, 4 aprilie 2003, București, p.43
- Popescu, C. Gh., Tămaș-Bădescu, S., Tămaș-Bădescu Gabriela, Bogatu, L., Neacșu, Antonela (2007) - *Geologia economică a aurului*, Editura Aeternitas, Alba Iulia
- Popescu, Gh. C., Neacșu Antonela (2011) - *Preliminary data on two tin-sulfosalts (canfieldite and pirquitasite) from Roșia Montană*, Romanian Journal of Earth Sciences 85, p. 35-41.
- Popescu, Gh.C., Ilinca, Gh., Neacșu, Antonela, Verdeș, Grigore, (2012) - *Muzeul Aurului Brad – Ghid*, Secțiunea aur, Partea I (in press)
- Ramdohr, P. (1969) – *The ore minerals and their intergrowths*, Pergamon Press
- Rapp, G. R. (2002) - *Archaeometallurgy*, Springer Verlag.
- Ruset, C., Grigore, E., Luculescu, C., Li, X., Dong, H. (2011) - *Synthesis and characterization of W reinforced carbon coatings produced by Combined Magnetron Sputtering and Ion Implantation technique*, Thin Solid Films, 519 (12), p.4045-4048.
- Sântimbrean, A., Bedeleian, H., Bedeleian Aura (2006) – *Aurul și argintul Roșiei Montane*. Editura “ALTIP”, Alba Iulia, p. 210.
- Schmiderer A. (2008) - *Geochemische Charakterisierung von Goldvorkommen in Europa*, Ph. D Thesis, Spielberg.
- Stan Daniela**, Pauna Catalina, Constantinescu, B. (2009) - *The use of X-Ray fluorescence for archaeological gold objects provenance studies*, Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Geologia, 2009 Special Issue, Proceedings of MAEGS-16, July 10-12, Cluj-Napoca, România, p.99.
- Steclaci, A. (2011) - *Roșia Montană, masivul Cetate - In Memoriam*, Ed. Heritage, București.
- Tămaș, C. G., Bailly, L., Ghergari Lucreția, O’Connor, G., Minut, A. (2006) - *New occurrences of tellurides and argyrodite in Rosia Montana, Apuseni Mts., Romania, and their metallogenetic significance*, The Canadian Mineralogist, v. 44, p.367-383.
- Tămaș, C. G. (2007) – *Structuri de breccii endogene (breccia pipe și breccia dyke) și petrometalogenia zăcămintului Roșia Montană (Munții Metaliferi, România)*, Editura Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca, p. 230.
- Tămaș-Bădescu, S. (2010) - *Contribuții privind geologia economică a aurului în România*, Teză de doctorat *Tezaurul - Muzeul Național de Istorie a României* (2009), Editura Age-Art, București
- Vlad, S.N., Orlandea, E. (2004) - *Metallogeny of the Gold Quadrilater; Style and Characteristics of Epithermal – Subvolcanic Mineralized Structures, South Apuseni Mts., Romania*, Studia Geologia Babeș-Bolyai Universitatis, Issue 1, p. 15-31.
- Udubașa, G., Szakall, S., Duda, R., Kvasnytsya, V., Koszowska, E., Novak, M. (2002) - *Mineral of the Carpathians*, editura Granit, Praga, Cehia.
- Udubașa, G., Pop Dana, Costea, C. (2004) – *Native platinum at Pianu, Sebes County, Romania*, Fourth National Symposium on Economic Geology “Gold in Metaliferi Mountains”, 3-5 September 2004, Alba Iulia. Rom. J. Min. Deposits, 81 (Special issue), pp. 192-194, București. (Extended abstract). ISSN 1220-5648.
- <http://www.imnr.ro/ro/structura/caracterizari-microscopice/dotare>
- <http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/cervelleite.pdf> (*Handbook of Mineralogy, Mineral Data Publishing, version 1, 2001-2005*)