

RAPPORT FINAL

- **Titre du projet:** Phases C-S-H-A dans les skarns de très haute température de Roumanie
- **Numéro du contrat :** 58/2008
- **Année de finalisation:** 2010
- **Durée du projet:** 2008-2010
- **Partenaire roumain:** l'Institut Géologique de Roumanie (l'Institut National de Recherche - Développement dans les domaines de la Géologie, Géophysique, Géochimie et Télédétection – IGR Bucarest)
- **Directeur du projet:** Chercheur principal I Dr. Ștefan MARINCEA
- **Partenaire belge:** Laboratoire de Minéralogie, Université de Liège, directeur du projet: Prof. Dr. André-Mathieu Fransolet
- **Objectifs généraux:** Les skarns calciques sont essentiellement composés, d'une part, de carbonates et, d'autre part, de silicates du système $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$, décrits couramment en tant que phases C-S-H-A par les cimentiers. Les ciments et les clinkers de type Portland contiennent pratiquement les mêmes phases. Toutefois, l'état de cristallinité de ces phases est beaucoup plus réduit, ce qui rend leur étude beaucoup plus difficile. Alors que les systèmes naturels, tels que les formations carbonatées bitumineuses qui ont subi des combustions in situ (par exemple les formations de Hatrurim en Israël et la formation de Maquarin en Jordanie), ont été décrites comme « ciments naturels », et ont fourni des données pour des recherches sur l'hydratation des silicates calciques, les conditions d'étude offertes par les skarns calciques sont nettement supérieures. Ce type de skarn, généralement stérile, formé à de températures de 500-800°C et pressions de 3 kilobars au maximum, constitue un cadre idéal pour l'étude des paragenèses d'hydratation des silicates calciques, carbonatés ou non. L'étude s'est donc proposée d'investiguer minutieusement la cristallographie et la cristallogéochimie des paragenèses minérales de haute température, hydrothermales et d'altération de quatre occurrences de skarns de très haute température de Roumanie (Măgureaua Vaței et Dealul Cornet dans les Monts Apuseni, Oravița et Ciclova dans le Banat). Son but est de faciliter la compréhension

des processus d'hydratation des silicates calciques de haute température (la spurrite, la tilleyite, la gehlénite), processus reconnus comme une étape importante dans l'évaluation des changements dans les clinkers et les ciments. Le projet ambitionne de résoudre de manière théorique certains problèmes mis en évidence lors de la fabrication des ciments, et d'expliquer la présence des groupements sulfate et carbonate dans la structure des silicates de clinkers. L'objectif principal du projet est donc l'augmentation du niveau des connaissances concernant quatre occurrences de skarns calciques de très haute température (parmi la quarantaine actuellement connue au monde), tout en se basant sur une triple approche: (1) *minéralogique*, indispensable à la caractérisation fine des propriétés cristallographiques, cristallochimiques et physiques des minéraux des dépôts ciblés (2) *pétrologique*, destinée à établir les relations paragenétiques entre les différents minéraux soigneusement identifiés, et (3) *thermodynamique*, destinée à éclaircir les conditions physico-chimiques de cristallisation des différentes phases. Compte tenu du fait que l'influence des fluides de basse température (300 - 500°C) est réduite, cette étude permettra une bonne approximation des conditions primaires de genèse des différentes phases, avec des implications directes sur les études de minéralogie appliquée concernant les clinkers de type Portland.

- **Description scientifique et technique des résultants et degré d'accomplissement des objectifs**

Servi par une équipe d'experts reconnus en provenance de Belgique, Roumanie et France, le projet a utilisé des moyens analytiques modernes (microsonde électronique, diffraction de rayons X, microscopie électronique, FTIR, ICP-AES, analyse thermique incluant l'analyse DSC assistée par l'analyse IR des gaz évacués). Il a été conçu en tant qu'étude minéralogique classique, dirigée vers les investigations minutieuses des phases déjà reconnues dans trois occurrences de skarns de très haute température connues jusqu'à présent. En tant que sujet de recherche fondamentale, le projet s'est proposé de contribuer à l'augmentation des connaissances concernant ce type de skarns, conduisant à l'élaboration d'une série de travaux scientifiques et venant à l'appui logistique des trois thèses de doctorat, dont une en co-tutelle. L'investigation spécifique des phases C-S-A-H des zones étudiées s'est concrétisée, durant le déroulement du projet, par les résultats qui suivent (énumérés en ordre chronologique):

(1) la participation au symposium national « Sciences de la terre : savoir faire et environnement » en 2008, et la soutenance d'un travail scientifique. Le repère bibliographique est :

Anițai N. & Ghineț, C. (2008): „Skarnele din România”. Volum de lucrări, Sesiunea anuală de comunicări „*Științele pământului, cunoaștere și mediu*”, Geocomarina, 14/2008, Suppl. 1, 109-116.

(2) la participation de deux des membres roumains de l'équipe de réalisation du projet au 33e Congrès International de Géologie, tenu à Oslo (Norvège) entre le 6 et le 14 août 2008, occasion

qui a permis la présentation d'une communication scientifique dont la référence bibliographique est :

Marincea, Ș., Dumitraș, D.G. & Anițai, N. (2008): „High-temperature calcic skarns in Romania: A mineralogical view”. 33th International Geological Congress, 6-14 august 2008, Abstracts vol., abstract MPM 01231P, Oslo, Norway.

(3) la participation à un débat sur les skarns de l'Europe et sur les gisements associés, occasionné par la réunion du groupe de travail sur les ressources minérales de l'EuroGeoSurveys (Rome, 7-13 Octobre 2008).

(4) la participation des deux doctorants de l'équipe de réalisation du projet à deux stages de perfectionnement organisés par la Société Bruker, qui a fourni le nouveau appareillage du Laboratoire de Minéralogie de l'IGR, portant sur la diffractométrie de rayons X (Karlsruhe, Allemagne, entre le 27.07.2008 et le 02.08.2008) et sur la spectrométrie d'absorption en infrarouge à transformée de Fourier (Ettlingen, Allemagne, entre le 19.10.2008 et le 22.10.2008).

(5) l'élaboration et la soutenance durant un symposium national à participation internationale („*Mineralogy and geodiversity. International symposium dedicated to the 70th anniversary of Prof. Dr. Emil Constantinescu*”) de cinq communications scientifiques, dont trois ont été publiées. Les repères bibliographiques de ces trois travaux sont:

Călin, N., Dumitraș, D.G., Costea, C. & Marincea, Ș. (2009): Li-bearing and associated minerals in pegmatites from Conțu, Cindrel Mountains. *Romanian Journal of Mineralogy*, **84**, 7-9.

Caravețeanu, A.M., Marincea, Ș. & Dumitraș, D.G. (2009): Mineralogical and geochemical data on the Romanian phosphogypsum. *Romanian Journal of Mineralogy*, **84**, 10-11.

Anason, A. & Marincea, Ș. (2009): Skarn and mineralization in the upper basin of Mraconia Valley, Almăj Mountains, Romania. *Romanian Journal of Mineralogy*, **84**, 35-37.

Les deux communications, respectivement présentées le 30 et le 31 octobre 2009 au même symposium sont:

Marincea, Ș., Dumitraș, D.G. & Fransolet, A.M. (2009): Spurrite and associated minerals in the inner exoskarn zone from Cornet Hill (Metaliferi Mountains, Romania).

Dumitraș, D.G., Marincea, Ș. & Bilal, E. (2009): Hydroxylapatite in the fossil bat guano deposit from the “dry” Cioclovina Cave, Șureanu Mountains, Romania.

(6) la participation de deux des membres de l'équipe de réalisation du projet à un débat sur les skarns de l'Europe et sur les gisements associés, occasionné par la réunion du groupe de travail sur les ressources minérales de l'EuroGeoSurveys de Zagreb (Croatie) le 14 octobre 2009.

(7) la participation de deux des membres de l'équipe de réalisation du projet au 27^e Rassemblement Générale de l'EuroGeoSurveys déroulé entre le 13 et le 18 octobre 2009 à

Zagreb et Opatija (Croatie).

(8) la finalisation d'un article thématique destiné à une revue cotée par l'ISI, à savoir «Canadian Mineralogist ». L'article est intitulé « Gehlenite in three occurrences of high-temperature skarns from Romania: New data and review » et signé par Ștefan Marincea, Delia-Georgeta Dumitraș, Cristina Ghineț, André-Mathieu Fransolet, Frédéric Hatert, Mélanie Rondeaux. L'article est sous presse.

(9) la parution d'un article dans la même revue, à savoir «Canadian Mineralogist ». La référence bibliographique de cet article est :

Marincea, Ș. & Dumitraș, D.G. (2009): Apatite-(CaOH) in the fossil bat guano deposit from the "dry" Cioclovina Cave, Șureanu Mountains, Romania: Reply. *Canadian Mineralogist*, 47, 1, 208-210.

(10) la réédition dans un volume spécial de deux articles, publiés auparavant dans des revues cotée par l'ISI. Les références de ces deux travaux sont:

Dumitraș, D.G., Marincea, Ș., Bilal, E. & Hatert, F. (2009): Hydroxylapatite in the fossil bat guano deposit from the "dry" Cioclovina Cave, Șureanu Mountains, Romania. In: *Mineralogy and geodiversity. Tributes to the career of Professor Emil Constantinescu*. Academiei Ed., Bucharest University Ed., ISBN 978-973-27-1867-4, pp. 105-120.

Marincea, Ș., Bilal, E., Verkaeren, J., Pascal, M-L. & Fontailles, M. (2009): Superposed parageneses in the spurrite-, tilleyite- and gehlenite-bearing skarns from Cornet Hill (Apuseni Mountains, Romania). In: *Mineralogy and geodiversity. Tributes to the career of Professor Emil Constantinescu*. Academiei Ed., Bucharest University Ed., ISBN 978-973-27-1867-4, pp. 67-90.

(11) la participation de tous les membres des équipes roumaine et belge impliquées dans le projet à la 20e Assemblée générale de Minéralogie (the 20th general meeting of IMA), organisée à Budapest (Hongrie) entre le 21 et le 27 août 2010. Les références des travaux présentés par les membres de l'équipe roumaine sont :

Anason A., Marincea Ș., Ghineț C. & Iancu A. M. (2010): Scheelite- and molybdenite-bearing andradite skarn from Mraconia Valley, Romania. *Acta Mineralogica-Petrografica, Abstract Series*, 6, Szeged, 713.

Călin, N., Dumitraș D. G. & Marincea Ș. (2010): Li-bearing pegmatites from Conțu, Romania. *Acta Mineralogica-Petrografica, Abstract Series*, 6, Szeged, 715.

Ghineț, C., Marincea, Ș., Anason, A. & Iancu, A. (2010): Gehlenite-bearing high-temperature skarns from Oravița, Romania. *Acta Mineralogica-Petrografica, Abstract Series*, 6, Szeged, 718.

Iancu A. M., Dumitraș D. G. & Marincea Ș. (2010): Brushite and gypsum in phosphogypsum deposits from Turnu Măgurele and Valea Călugarească (Romania). *Acta Mineralogica-Petrografica, Abstract Series*, 6, Szeged, 719.

Marincea, Ș., Dumitraș, D.G. & Fransolet, A.M. (2010): The association spurrite – perovskite in the inner exoskarn zone from Cornet Hill (Metaliferi Mountains, Romania). *Acta Mineralogica-Petrografica, Abstract Series*, **6**, Szeged, 433.

(12) la participation des membres de l'équipe roumaine impliquée dans le projet à l'excursion thématique post-symposium RO 5 (Classic skarn localities in Romania: Contact metamorphism and mineralisation related to Late Cretaceous magmatism) entre le 28 août et le 1er septembre 2010.

(13) la soutenance de trois travaux au septième Symposium national de Géologie Economique déroulé à Baia Mare, entre le 10 et le 12 septembre 2010. Les références sont:

Ghineț, C., Marincea, Ș. & Bilal, A. (2010): Preliminary geochemical data on the gehlenitic skarns from Oravița. *Romanian Journal of Mineral Deposits*, **84** (Special issue), 68-70.

Iancu A. M., Marincea Ș., Dumitraș D. G., Anason M.A. & Călin, N. (2010): Mineralogical and geochemical peculiarities of phosphogypsum from Turnu Măgurele (Romania). *Romanian Journal of Mineral Deposits*, **84** (Special issue), 74-76.

Marincea, Ș., Dumitraș, D.G., Fransolet, A.M. & Bilal, E. (2010): Spurrite and associated minerals in the inner exoskarn zone from Cornet Hill (Metaliferi Mountains, Romania). *Romanian Journal of Mineral Deposits*, **84** (Special issue), 103-104.

(14) la participation de deux des membres roumains de l'équipe de réalisation du projet à un débat sur les skarns de l'Europe et sur les gisements associés, occasionné par la réunion du groupe de travail sur les ressources minérales de l'EuroGeoSurveys de Copenhague (le 15 septembre 2010).

(15) la participation de deux des membres roumains de l'équipe de réalisation du projet au 29e Rassemblement Générale de l'EuroGeoSurveys déroulé entre le 13 et le 18 septembre 2010 à Copenhague et Odense (Danemark).

(16) la participation de l'un des membres roumains de l'équipe de réalisation du projet à la 17e édition de la Conférence Internationale « Le Musée et la Recherche Scientifique », tenue à Craiova, entre le 16 et le 18 septembre 2010 et patronnée par le Musée de l'Olténie de Craiova et par le Conseil Régional de Dolj. A cette occasion a été présentée une conférence ayant comme titre «Analytical methods of the Mineralogical Laboratory in the Geological Institute of Romania (auteurs : Anason Angela, Iancu Aurora, Călin Nicolae).

(17) la participation avec un poster aux travaux du 19e Congrès de l'Association Géologique Carpato - Balkanique de Thessalonique (Grèce), entre le 23 et le 26 septembre 2010. La référence du résumé de ce travail scientifique est :

Dumitraș D., Marincea Ș., Anason A., Călin, N. & Iancu A. (2010): Geodiversity in the Natural Park „Porțile de Fier”: cave mineralogy and mineral deposits. *Geologica Balcanica (XIX Congress of the Carpathian-Balkan Geological Association, Thessaloniki, Greece, 23-26 September 2010, Abstracts Volume)*, **39**, 1-2, 104-105.

- **Les missions effectuées durant le projet de coopération bilatérale**

Durant le projet les deux parties ont consommé tous les frais de mobilité prévus. Les dépassements des périodes de séjour prévues, nécessaires pour mener à bien le programme commun de travail, ont été couverts par les budgets d'autres projets. Un schéma des missions déroulées en Roumanie par les partenaires belges peut être trouvé dans les tableaux qui suivent :

Membre de l'équipe belge	Période de séjour
Assistant Mélanie Rondeaux	18 – 31 août 2008
Assistant Mélanie Rondeaux	03 – 15 septembre 2008
Assistant Mélanie Rondeaux	31 octobre – 05 novembre 2008
Professeur André-Mathieu Fransolet	21 – 25 janvier 2009
Professeur André-Mathieu Fransolet	6 – 16 juillet 2009
Denis Cavenaile	6 – 16 juillet 2009
Professeur André-Mathieu Fransolet	7 – 14 juillet 2010
Romain Bricout	7 – 14 juillet 2010

Les périodes de séjour dans le laboratoire partenaire des membres de l'équipe roumaine de réalisation du projet ont suivi le schéma suivant:

Membre de l'équipe roumaine	Période de séjour
CS I Dr. Ștefan Marincea	22 avril – 21 mai 2008
CS III Delia Georgeta Dumitraș	22 avril – 21 mai 2008
CS I Dr. Ștefan Marincea	20 avril – 19 mai 2009
CS III Delia Georgeta Dumitraș	20 avril – 19 mai 2009
CS I Dr. Ștefan Marincea	03 mai – 2 juin 2010
CS III Dr. Delia Georgeta Dumitraș	03 mai – 2 juin 2010

- **Possibilités d'obtenir des résultats économiques:**

La présence des phases C-S-A(H) aux cristallinités réduites dans les ciments et les clinkers de type Portland est notoire. Une bonne connaissance de ces phases, appuyée sur l'étude d'occurrences naturelles, ne peut qu'offrir une aide importante aux laboratoires de recherche de l'industrie des ciments et des liants minéraux. Les contacts déjà pris avec une revue spécifique du domaine, c'est-à-dire „*Cement and concrete research*” cotée par l'ISI, devraient conduire à la publication d'un article scientifique avec valeur économique, utile à la recherche appliquée.

• **Fiche synthétique des indicateurs finals**

No.	Indicateurs	UM
1.	Nombre de publications dans des périodiques: Co - éditées international - Indicées par ISI - Inclues dans d'autres bases de données reconnues dans le monde	No. 2 13
2.	Articles scientifiques publiés dans des livres, des atlas, des dictionnaires et d'autres produits à caractère scientifique publiés annuellement (en Roumanie et ailleurs)	No. 6
3.	Participations à des conférences organisées, dont internationales	No. 8(5)
4.	Evenements organisés, dont internationales	No. 1
5.	Dépliants, brochures, affiches pour la diffusion des informations	No. 7
6.	Projets de communication scientifique	No. 3
7.	Projets d'études prospectives	No. -
8.	Projets / participants dans des projets internationaux financés	No. 3

Directeur du projet pour la partie roumaine

Directeur du projet pour la partie belge

Chercheur principal I Dr. Ștefan MARINCEA

Prof. Dr. André-Mathieu Fransolet