

## **Aspecte noi asupra mineralizației de aragonit, auripigment, realgar din pârâul Hankó, zona Covasna\***

Covasna este cunoscută ca una dintre cele mai agreate stațiuni balneoclimaterice din România, datorită puternicelor manifestări postvulcanice de aici, generatoare de importante resurse de ape minerale carbogazoase și mofete. Din punct de vedere geografic este localizată în interiorul zonei de curbură a Carpaților Orientali, în extremitatea estică a Depresiunii Tg. Secuiesc, la poalele Munților Brețului. Valea p. Hankó, afluent de dreapta al p. Covasna, este parte integrantă a acestei arii, prezentând un interes geologic deosebit datorită paragenezelor de minerale cunoscute din aflorimente, încă de la mijlocul secolului trecut.

### **Cadrul structural-tectonic.**

Zona Covasna-Voinești prezintă o structură complexă, aflându-se la limita estică a depozitelor plio-pleistocene cvaziorizontale, monoclinale, ale Depresiunii Tg. Secuiesc, care acoperă parțial formațiunile flișului cretacic-paleogen, situându-se la interferența unor sisteme de fracturi majore. Principalele unități ale flișului care concură la alcătuirea geologică a zonei, aparțin "moldavidelor timpurii" (M. Săndulescu, 1975), cu desăvârșire structurală miocen inferioară, reprezentate prin pâna de Audia (cretacic-paleogen inferior), șariată peste unitatea estică a Pânzei de Tarcău (cretacic inferior-oligocen).

În pâna șisturilor negre (Audia) dezvoltată în facies silezian, predomină suita argilitică, siltică, cu tente bituminoase, dispuse într-o ritmicitate gradată, cu gresii cuarțoase glauconitice. Arenitele au caracter polimictic în partea inferioară a suitei, iar în partea terminală caracter preponderent oligomictic, cuarțos. Depozitele vraconian-turoniene dispuse în continuitate peste seria șisturilor negre sunt predominant argiloase, vârgate. Stilul de deformare al pânzei este caracterizat printr-o succesiune de cute sinclinale și anticlinale strânse, cu unul din flancuri faliate, deversate spre est, formând solzi strâns îmbricați, - o caracteristică esențială a acestei structuri, folosită și pentru nominalizarea ei (Filipescu 1955).

În pâna epiglipctică de Tarcău depozitele cretacice inferioare reprezentate prin seria șisturilor negre și a gresiilor glauconitice, au caracter asemănător cu cele din pâna precedentă. Depozitele predominant pelagice, vraconian-turoniene sunt formate mai ales din roci marnocalcaroase, marnogrezoase, pe când cele paleogene sunt reprezentate prin nivelul argilelor vârgate urmate de gresia caracteristic polimictică, grosieră, micacee, de Tarcău.

Bazinul Tg. Secuiesc, continuare a Depresiunii Brașovului, reprezintă un bazin de scufundare, de origine tectonică, cu vârsta relativ mai tânără față de restul depresiunii, al cărei geneză este direct legată de sisteme fracturale majore, în parte mai vechi, reactivate, cu rol hotărâtor în formarea ariei depresionare. Depozitele sedimentate în facies de molasă formează aceleași nivele litologice ca de altfel în întregul bazin, datorită similitudinii originii materialului sedimentat pe întreaga arie de sedimentare (flișul cretacic-paleogen, subordonat material vulcanic și material originar din zona cristalină-mezozoică), cu tente de specificitate în raport cu distanța față de una sau alta dintre unitățile de proveniență a materialului erodat. Litologic este reprezentat mai mult sau mai puțin prin breccia bazală, alternanțe de nisipuri, marne, argile, cu nivele interstratificate de cărbuni.

Din datele structural-tectonice regionale și locale existente se cunoaște în zonă în afara tectonicii plicative și a fracturilor sincrone desăvârșirii structurilor majore ale flișului, existența unei tec-

tonici disjunctive ulterioare, reprezentate prin mai multe sisteme de fracturi intens active concomitent, sau succesiv, pe întreaga perioadă a pliocenului și a pleistocenului. Acestea concură cu mare pondere la alura morfologică actuală a zonei, inițiând formarea ariei depresionare și modelând-o în toată perioada sa de sedimentare (Fig. 1). Labilitatea tectonică a acestei arii în perioada plio-pleistocenă se atribuie în mare măsură prelungirii în această direcție a câmpului de dislocații majore direct răspunzătoare de punerea în loc a celui mai mare segment al lanțului vulcanic intracarpatic (aliniamentul Căliman-Gurghiu-Harghita). Muntele Puciosu și Dealul Balvanios reprezintă ultimele mărturii ale activității magmatice cunoscute la suprafață, ce străjuiesc înspre sud-est grandioasa construcție vulcanică a Harghitei, ambele fiind situate pe dislocația crustală majoră amintită. Covasna se găsește la nu mai puțin de 30 km de aceste ultime două corpuri, cu toate acestea activitatea postvulcanică se resimte extrem de intens, fapt ce subliniază mobilitatea sistemului tectonic până în perioada actuală. Acest câmp de fracturi, cu o importanță primordială în generarea activității postvulcanice în zona Covasna, reprezintă un sistem orientat NV-SE, dispus în diagonală față de direcția generală a structurilor majore est-carpătice (inclusiv a flișului din zonă). Reprezintă potrivit literaturii de specialitate câmp de fracturi crustale de ordinul I, notat cu simbolul  $G_{13}$  (Gavăț 1963). Tot în această categorie de fracturi crustale intră și câmpul major de dislocații cu direcția E-V, notat cu simbolul  $G_7$ , direct răspunzător de scufundarea cristalinului getic spre Bazinul Transilvaniei. El se prelungește înspre est afectând în mod direct structurile est-carpătice în zona internă de curbură, influențând printre altele și zona Covasnei. Apare în unele lucrări de interes local sub numele de „falia Covasnei”, autorii diminuând prin aceasta importanța regională a acestuia. Are un rol de strângulare și de închidere a căilor de acces pentru emanațiile postvulcanice, formând un sistem nodal cu câmpul de fracturi  $G_{13}$ , zonă extrem de activă în apariția la suprafață a manifestărilor postvulcanice. La tectonica zonei concură și dislocațiile locale (simbol I), aparținând sistemului alpinocarpatic, cu rol de compartimentare al fundamentului

adânc al zonei, afectând și cuvertura sedimentară, inițiând un sistem de fracturi mozaicate în aceasta, și înlesnând formarea aureolelor mofetice (Aierinei 1973, 1980).

Pe lângă premisele tectonice favorabile mai sus amintite, joacă un rol important în apariția fenomenelor postvulcanice în zona Covasna și premisele stratigrafice, concretizate prin existența depozitelor pliocene de bazin, care au rol de ecran până în dreptul orașului, iar la est de oraș pierd această calitate datorită grosimilor reduse pe care le au, respectiv datorită schimbării faciesului într-unul litoral arenitic-poros și prezenței tectonicii mai intense de margine de bazin.

### Date mineralogice și petrografice

Mineralizația hidrotermală este situată la cca. 1,5 km în amonte de confluența pârâului Hankó cu pârâul Covasna, și conul de dejecție depus de acesta la intrarea pe valea Hankó, și se poate urmări cu intermitență pe câteva sute de metri. Fiind situată în zona de albie, în perioadele ploioase este adesea acoperită de material proluvial.

Lucrările de prospecțiune efectuate în zonă, cât și numărul mare de analize petrografice, calcografice, chimice, spectrale și roentgen prezintă date elocvente privind alcătuirea petrografică și mineralogică a zonei, dintre care menționăm pe scurt cele necesare întregirii imaginii din lucrarea de față.

Gresia cuarțoasă, glauconitică cenușie-verzuie, componentă a depozitelor cretacice inferioare din ambele pânze, este prezentă cu pondere mare în perimetru. Prezintă o structură grăunțoasă, textură compactă și are compoziția medie:

Cuarț	22 - 24 %	0,6/0,6 - 0,12/0,096mm
Muscovit	4 - 6 %	pachete (agregate) bine dezvoltate
Glauconit	2 - 5 %	0,096/0,072mm
Arsenopirită	1 - 4 %	0,072/0,06mm
Fragmente litice	2 - 4 %	0,48/0,36mm
Cimentul rocii; masa carbonatică limonizată fin granulară	56 - 58 %	
Minerale opace	1 - 4 %	xenomorf rar hipidiomorf granulare
Limonit	0 - 3 %	mase prăfoase

Roca este constituită din granule xenomorfe, angulare, epiclastice de cuarț cu extincție normală, uneori slab ondulatorie, rezultat al stresului. Muscovitul dispus între granulele de cuarț, este orientat cu axele lungi paralele între ele, conferând rocii o slabă orientare. Printre granulele de cuarț și lamelele de miche se dispun granule rotunjite de glauconit autigen, cu suprafețe neregulate. În masa rocii apar sporadic fragmente litice formate în marea majoritate din cuarțite, relice de roci metamorfe, aparținătoare șisturilor verzi de tip dobrogian, remaniate probabil în perioada cretacică din vorlandul orogenului carpatic. În probele colectate din apropierea faliilor prezintă dispers și haotic zone xenomorfe umplute cu auripigment de culoare galbenă intensă - portocalie. Cimentul rocii este bazal, format din calcită spartitică maronie, gălbuie, datorită prezenței pigmentilor de hidroxizi de fier, având adesea caracter sideritic. Mineralele opace au aluri xenomorfe, izomorfe, rar idiomorfe, diseminate haotic în masa rocii. Filonașele carbonatice ce străbat roca sunt formate din cristale idiomorfe de calcit, cu macle caracteristice de dimensiuni mari. Calcarul spartitic grezos prezintă o structură granulară, textură masivă, având culoare cenușie de nuanță închisă. Prezintă pealocuri impregnații de pirită foarte fin cristalizate, mai ales în apropierea fracturilor, fiind pătat de mici agregate galbene de auripigment. Compoziția medie a rocii este:

Carbonat	80 - 82 %	0,2/0,1 - 0,06/0,01mm
Granule de cuarț	10 - 15 %	0,2/0,1 - 0,05/0,03mm
Fragmente litice	1 - 3 %	0,1/0,05 - 0,01mm
Minerale opace	2 - 7 %	0,05 - 0,03/0,01mm

Roca formată din carbonat larg cristalizat este impregnată în general de hidroxizi de fier, care pigmentează granulele de carbonat, cu o alură compactă, omogen cristalizată. Pe lângă mineralul carbonatic primar roca conține subordonat cuarț sub forma unor granule rotunjite, mărunte, dispersate în masa carbonatică, respectiv limonit, sericit, clorit și minerale opace. Mineralele opace se găsesc în granule mărunte dispers distribuite în masa rocii. Determinate prin analiza calcografică, ele reprezintă cristale de pirită hipidiomorfe, izometrice (cu-

bice) fin cristalizate. În multe cazuri au tendința de a forma mici agregate, pojghițe, sau plaje dispuse pe fisuri. Roca prezintă o pondere mai scăzută în cadrul anturajului local.

Argilitele cunosc o pondere la fel de importantă în alcătuirea geologică a zonei ca și arenitele. Ele sunt prezente ca roci pelitice compacte, diagenizate, cu stratificație evidentă. Dintre ele elementul petrografic dominant îl reprezintă "șisturile negre" cretacic inferioare, închis nuanțate (negre, cenușii închise spre maronii), datorită conținutului de substanță organică și a oxizilor de fier trivalent și de mangan din zonele superficiale, având o stratificație foarte fină, pe planele căreia se exfoliază în apropierea suprafeței. Este curentă separarea în plăci, după plane care se întretaie sub un unghi cu planele de stratificație pe suprafața lor, ca de altfel și pe planele de stratificație, fiind frecvente depunerile și eflorescențele de sulf și limonit, rezultate din sulfurile de fier (pirit și marcasit) ajunse în mediu oxidant, reprezentând uneori cantități apreciabile (Tabel nr.1). Piritul și marcasitul apare pe suprafețele de stratificație ale argilitelor din complexele cretacic, sub forma de concrețiuni xenomorfe, mase reniforme, sau cruste de dimensiuni variabile până la 6-8 cm mărime. La microscop marcasita apare sub forma unor agregate sferice, prezentând recristalizări de pirit idiomorfe, hipidiomorfe, compacte, sau poroase, izometrice, cu strițiuni de creștere și cu dimensiuni cuprinse între 0,5-0,04mm. Interstițiile dintre cristalele de pirit sunt umplute cu minerale de gangă (calcit, minerale argiloase) și de marcasitul prismatic, lanceolat, cu dispunere radială, ce se întrepătrunde de multe ori cu structura piritului recristalizat. Argilitele roșii (vărgate) aparținătoare intervalului vraconian-cenomanian (Săndulescu 1974) sunt reprezentate de alternanțe ritmice centimetrice de argilite roșii și verzi, rar închise la culoare, negre, cu intercalații subțiri albicioase tufitice. Ele au apărut într-una din lucrările executate, având o pondere subordonată în perimetru. Sideritul, parte constituantă a depozitelor cretacic inferioare, formând complexe în constituția cărora abundă, reprezintă termenul de nominalizare al acestora. Se semnaleză într-o pondere mai mică și în celalalte cõmplexe creta-

cice inferioare. Rocile sideritice apar ca strate subțiri, lentile, concrețiuni de diferite dimensiuni. Prezintă structura microgranulară, textura masivă, cu spărtura concoidală, argiloasă.

În apropierea zonei tectonizate la microscop se observă prezența maselor prăfoase de auripigment, ce pigmentează calcita de neoformație fin aciculară de pe fisurile sideritului. Conștiuția procentuală a componentilor variază între:

Siderit	76 - 98 %	masă microgranulară
Minerale argiloase	2 - 15 %	
Auripigment+calcit	0 - 20 %	mase prăfoase și fin acicular
Pirit	1 - 3 %	fin granular
Limonit	0 - 10 %	mase prăfoase

Deși la suprafață depozitele oligocene ocupă un loc însemnat în rândul constituenților litologici, totuși ele concură într-o măsură foarte mică la alcătuirea structurii legate direct de mineralizația de pe valea Hankó, fapt pentru care nu le tratăm în această lucrare. Ele prezintă de altfel proprietăți geochimice asemănătoare cu cele cretacice.

În cercetarea mineralizației, cât și în privința unor semnalări despre asociația mineralogică de pe valea Hankó, au adus un aport substanțial: Kenyeres K. 1859; F. Hauer 1860; Koch A. 1884; Bányai J. 1933-39; Balogh E. 1939; Pávai Vajna F. 1943; T. Brandrabur 1964; Viorica Iancu & A. Apostol 1978; Herman R. & Benedek G. 1980.

În urma lucrărilor de prospecțiune executate se reliefează prezența fracturii majore, cu orientare est-vest (Fig. 4), fiind în repetate rânduri decroșată de cea cu orientare NV-SE, răspunzătoare de manifestările postvulcanice din zonă. În zonele de intersecție degajările de bioxid de carbon sunt deosebit de intense. Zona mediană a fracturii are o grosime considerabilă, de 1,5-5 m, formată din brecii polimictice de falie, zone argilizate, intervale formate din rocile argilitice, grezoase, sau carbonatice (constituente litologice ale zonei, din imediata vecinătate a fracturii), unde se prezintă intens fisurate, formând adevărate brecii oligomictice (Fig. 2).

Brecia oligomictică cu liant carbonatic prezintă o structură mecanică-masivă, textura grosieră, având ocompoziția:

Fragmente angulare litice de gresie silicioasă		
	80 - 85%	50,0/20,0 - 5,0/4,0mm
- cuarțit	48 - 53 %	0,2/0,1 - 0,1/0,05mm
- calcar	18 - 20 %	0,3/0,06 - 0,1/0,05mm
-feldspat carbonatat	1 - 3 %	0,2/0,1 - 0,06mm
-muscovit	1 - 2 %	0,1/0,03 - 0,02/0,01mm
-fragmente de șisturi sericitoase limonizate		
	5 - 7 %	0,1/0,05 - 0,03/0,02mm
-liant silicios	15 - 20 %	-
Liant: carbonatic- calcitic		0,1/0,07 - 0,03/0,02mm
- sideritic	15 - 20 %	0,1/0,07 - 0,03/0,02mm
- pirit	urn.	0,03 - 0,01mm

Brecia este de compoziție litologică uniformă, formată din fragmente de gresii silicioase fin granulare, legate prin intermediul unui liant carbonatic de natură calcitică, subordonat sideritică. Fragmentele de gresie colțuroase au dimensiuni variabile, sunt formate în preponderență din material silicios, (granule rotunjite de cuarț), frecvent apar în constituția lor granule de calcare, de asemenea rotunjite și subordonat feldspați carbonatați, muscovit și fragmente de șisturi sericitoase de granulație fină. Carbonatul sub formă de calcit, larg cristalizat, cu zone concreționare sideritice, formează cimentul rocii. Dintre mineralele opace piritul apare xenomorf, cu dimensiuni mici, la limita dintre fragmentele litice constituente și cimentul rocii. În breciile polimictice elementele ce apar asociate gresiilor sunt argilele de asemenea angulare, de dimensiuni mai reduse, carbonatate sau în unele cazuri argilizate, silicifiate. Fisurile, zonele interstițiale sunt impregnate de cuiburi, filonase calcitice (aragonitice), dispuse haotic, pigmentate în culori gălbui, galben-orange, sau roșcate, datorită realgarului și auripigmentului, dispuse haotic (Fig. 5,6). La suprafață, în zona fracturală s-a depus un strat in situ de argile reziduale, de culoare deschisă, plastică, format pe seama materialului constituent al brecciilor. Peste acesta, interstratificat, s-au format depuneri cvaziorizontale ritmice de calcit (aragonit), auripigment, ajungând în unele locuri la 1,2-2m grosime. Încălcătura soluțiilor care ajung la suprafață, este variabilă, ceea ce se oglindește în ritmicitatea și asociația

diferită a precipitatelor. Mineralogic aceste depuneri sunt constituite din: calcit, aragonit, auripigment, realgar, pirit, marcasit și minerale argiloase. Culoarea precipitatelor, în funcție de prezența procentuală diferită a componentilor asociației mineralogice, variază de la alb, galben pal, galben de lămâie, până la portocaliu, rar portocaliu roșcat, uneori cu tente maronii, datorită hidroxizilor de fier și de mangan. La microscop mineralizația se prezintă sub formă de granule mici de carbonați întrepătrunse de o țesătură foarte fină de cristale aciculare de auripigment. Local în jurul conturelor hexagonale - lung prismatice de carbonați (aragonit), cristalele aciculare de auripigment, formează o coroană, sau umple golurile dintre cristalele de calcită deja formate, dispuse de multe ori radiar, sau ca mase prăfoase. Realgarul apare cu predilecție pe fisurile și golurile breccilor, sub forma unor mici cristale prismatice, agregate granulare sau mase prăfoase, la suprafață transformându-se în auripigment.

### Considerații genetice

Având în vedere caracteristicile comportamentului geochimic al arsenului în geofazele ciclului magmatic, ținând cont de apariția auripigmentului și a realgarului în parageneză, am tinde să afirmăm că mineralizația de pe valea Hankó se leagă în exclusivitate de o activitate postvulcanică de temperatură scăzută, sau chiar una solfatariană. Dovadă în favoarea acestei idei sunt mofetele, izvoarele de apă minerală, frecvențele barbotări și emanații de gaze de bioxid de carbon în zonă, fenomene considerate ca fiind argumente ale manifestărilor postvulcanice din zonă. În literatura de specialitate se cunosc păreri asemănătoare pentru explicarea genezei acestor minerale din zonă. Viorica Iancu și A. Apostol (1978) susțin o afiliație genetică cu procesele magmatice profunde și consideră că aceste emanații sunt expresia la suprafață a unor produse de magmatism profund. Cităm: „Cantitatea mare de bioxid de carbon, cât și chimismul apei mineralizate de adâncime (bicarbonatată, clorosodică) ce apare strict pe fracturi dominată de exces de Na, ca și prezența a unor elemente ca: As, B, pH-ul mai ridicat, sugerează o

afiliație genetică cu procese magmatice profunde. O dovadă a circulației ascensionale a unor soluții hidrotermale sau telemagmatice în zonă, sînt depunerile de sulf, realgar, auripigment în cimentul brecei ce însoțește falia Covasna. Cum însă vulcanismul se consideră a fi fost activ în extremitatea sudică a lanțului Căliman-Gurghiu-Harghita pînă în pleistocen, credem că emanațiile actuale de bioxid de carbon din aureola mofetică a acestui lanț, considerate în general ca produse "postvulcanice" reprezintă - expresia de suprafață - ale unor produse active de magmatism profund."

Pe de altă parte prezența bioxidului de carbon și a hidrogenului sulfurat în soluțiile apoase ascensionale îi conferă un pH scăzut soluției, cuprins între 5,5-6,5, fapt întărit și de rezultatele analizelor de ape minerale (A. Szabó 1978-79). Această soluție este un agent foarte coroziv în timp asupra rocilor pe care le traversează. Aceste roci de altfel îi conferă o suprafață mare de atac prin fracturile, fisurile, planele de stratificație, dar mai ales în zonele de breccifieri, pe care le prezintă rocile cretacice-paleogene. Apele minerale din zonă prezintă valori mari ale mineralizației totale de până la 42.700 mg/l. În același timp la adâncimi mici, în aceste roci apa prezintă un drenaj destul de bun și îndeajuns ca mobilizarea elementelor din ea să aibă loc în condiții favorabile (apele din formațiunile de pe valea Hankó sunt reprezentate de debite cuprinse între 0,7-0,8 l/s la adâncimi mai mici de 40-50 m, de unde spre adâncime debitul lor în lucrări scade vertiginos). Concluziile studiilor izotopice executate în zonă de către ITIM Cluj-Napoca (1977-79) menționează de asemenea o circulație destul de rapidă în subteran a apelor provenite din infiltrație. Prezența hidrogenului sulfurat se poate atribui în cea mai mare măsura proceselor de descompunere a materiei organice din șisturile negre, sub acțiunea soluției cu CO<sub>2</sub> în etajele superioare. Conținutul în H<sub>2</sub>S al apelor minerale din zonă legate de aceste formațiuni, prezintă valori în jur de 2,5 mg/l (Brandrăbur, 1964). Analizele chimice pentru șisturile negre prezintă de altfel concentrații în sulf cuprinse între 0,20-0,40%, depuse ca eflorescențe pe suprafețele de stratificație (Tabel nr. 1). Arsenul, alt component important din formula realgarului și a auripigmentului, pre-

zintă în apele minerale din zonă concentrații de cca. 1,7 mg/l (la o concentrație de peste 0,7 mg/l As apa minerală se consideră a fi arseniacală). Presupunem că arsenul este spălat în mare măsură de soluțiile ascendențe din gresiile silicioase, glauconitice care prezintă o concentrație importantă în acest element. Scăderea presiunii soluției carbogazoase pe măsura ascensiunii ei, rezultat al degajării bioxidului de carbon în primul rând, dar și al neutralizării soluției pe măsura creșterii cantității de sodiu și al contactului cu oxigenul din atmosferă, are drept rezultat scăderea solubilității carbonatului de calciu și precipitarea lui concomitent cu formarea realgarului și auripigmentului. Auripigmentul se poate forma și ulterior prin transformarea realgarului, formând mase prăfoase la suprafață, intercalate stratelor de calcit. Așa se poate explica faptul că parageneza calcit + realgar + auripigment apare la suprafață, iar spre adâncime are tendință de dispariție din brechiile fracturii.

Conținutul în microelemente al diferitelor petrotipuri prezente în apropierea fracturii (Tabel nr. 1), cât și lipsa în concentrații mai mari din zona de falie a elementelor Pb, Zn, Cu, Au, Ag, etc., atât de caracteristic mineralizațiilor hidrotermale filoniene, subliniază veridicitatea acestei ipoteze.

Considerăm că prezența realgarului și auripigmentului din parageneza din zona Hankó este în cea mai mare măsură rezultat al îmbogățirii locale a soluțiilor bicarbonatate în elementele As și S sub acțiunea soluției cu efect coroziv asupra elementelor petrografice constituente ale zonei. Prezintă un factor genetic important al paragenezei de minerale de pe valea Hankó și existența unor structuri hidrogeologice parțial închise, cu un chimism caracteristic. Acesta din urmă este rezultat al condițiilor litologice - al conținutului în elementele constituente ale mineralelor din parageneză al rocilor magazin, și al condițiilor tectono-structurale, specifice acestui loc, neregășibile în alte zone ale perimetrului mofetic Covasna.

## Concluzii

Prezența aureolei mofetice din zona Covasna este rezultatul circulației emanațiilor post-

vulcanice de  $\text{CO}_2$  de-a lungul câmpului de fracturi cu orientarea NV-SE, direct răspunzător de aceasta, și de-a lungul ansamblului de fracturi regionale și locale care le preiau lateral, fiind înlesnită de lipsa ecranelor stratigrafice la est de centrul localității Covasna, și de schimbarea faciesului depozitelor pliocen-pleistocene într-unul litoral, arenitic-poros, cu un rol de rezervor pentru aceste gaze.

Alt factor genetic important al paragenezei de minerale de pe valea Hankó ar fi existența unor structuri hidrogeologice parțial închise, cu un chimism caracteristic datorat condițiilor litologice, geochemice și tectono-structurale specifice, locale, neregășibile în alte zone ale perimetrului.

Geneza soluțiilor mineralizate din zonă este determinată de interferența bioxidului de carbon mofetic cu stratele acvifere din formațiuni, apele carbonatate, sulfatate, arseniacale, sărate au caracteristica hidrochimică specifică legată de sursele cunoscute, particularitățile lor fiind determinate la rândul lor de natura chimică a formațiunii (a rocilor magazin) prin care circulă.

Bioxidului de carbon și a hidrogenului sulfurat în soluțiile apoase conferă acestor soluții un pH scăzut, transformându-le în agenți foarte corozivi în timp asupra rocilor pe care le traversează. Rocile acestea conferă pe de altă parte în zona fracturilor ce prezintă intense brecifieri, o suprafață mare de atac.

Scăderea presiunii soluției carbogazoase pe măsura ascensiunii ei, rezultat al degajării bioxidului de carbon în primul rând, dar și al neutralizării soluției pe măsura creșterii cantității de sodiu și a contactului cu oxigenul din atmosferă, are drept rezultat scăderea solubilității carbonatului de calciu și precipitarea lui, concomitent cu formarea realgarului și a auripigmentului.

Prezența sulfului se poate atribui în cea mai mare măsură proceselor de descompunere a materiei organice din sisturile negre, sub acțiunea soluției bicarbonatate în etajele superioare, dar și oxidării piritului. Arsenul, celălalt component important din formula realgarului și a auripigmentului are proveniența în mare parte din gresiile silicioase, glauconitice care prezintă o concentrație importantă în acest element.

Față de alte ipoteze cunoscute ce vizează originea elementelor care iau parte la formarea mineralelor din parageneză de pe valea Hankó, în urma cercetărilor efectuate în zonă pledăm pentru varianta unei activități hidrotermale de temperatură scăzută, cu îmbogățire locală în elemente ca S, As, Fe, Ca, Na, etc. din rocile pe care le irighează soluția apoasă a bicarbonatată. Pe baza provenienței principalelor elemente constitutive (As și S), putem considera că realgarul și auripigmentul de aici reprezintă minerale exogene.

## Bibliografie

Airinei, Șt., Pricăjan, A.- 1972 - Corelații între structura geologică profundă și aureola morfetică din județul Covasna. Cu privire la zonele de apariție a apelor minerale carbogazoase. Aluta V. p.181-195.

Airinei, Șt., Pricăjan, A., Ștefănescu, M., Setel M.-1975 - Variația manifestărilor bioxidului de carbon morfetic de la Băile Pucioasa-Sintimbru și Harghita. St. Cercet. Geof., Geol., Geogr. Tomul 20. nr. 1. p. 59-73.

Airinei, Șt.- 1980 - Radiografia geofizică a subsolului României. Ed. Științifică și Enciclopedică, Buc..

Balogh E.- 1938 - Adatok a hideg ásványvízforrások kalciumkarbonátos lerakódásainak ismeretéhez. Erdélyi Múzeum, vol. XLI-II. 2. f., Kolozsvár, p. 161-167.

Bányai J.- 1933 - Eltűnt a kovásznai arzénos ásványlélőhely. Székelység IX., 1-2, p. 13.

Băncila I.- 1958 - Geologia Carpaților Orientali. Ed. Științifică, Buc..

Brandrabur, T., Crăciun, P., Alexandrescu, Gr.- 1984 - Caractere hidrochimice ale acviferelor minerale din zona Covasna-Voinești., St. Tehn. Ec. seria E. nr. 14.

Filipescu, M. G. - 1955 - Vederi noi asupra tectonicii flișului Carpaților Orientali., Rev. Univ. Parhon-Polit. VI-VII, 1955.

Filipescu, M. G. - 1969 - Efectele terapeutice ale stațiunilor balneo-climaterice din județul Covasna. Filiala Uniunii Societăților de Științe Medicale jud. Covasna. Ip. Brașov. Hidrogeologia regiunii Covasna. p.7-17.

Hauer, F.- 1860 - Jahrb. k. k. geol. Reichsanst., Wien, XI. p. 85.

Herman R., ifj. Benedek G.- 1980 - Kovászna - Útikalauz. Buk.

Iancu, Viorica, Apostol, A.- 1978 - Corelația dintre tectonica, apele mineralizate și CO<sub>2</sub> în zona Covasna. D. S. vol. LXV. p.55-70. Buc.

Kisgyörgy Z., Kristó A.- 1978 - România ásványvizei. Tudományos és Enciklopédiái Könyvkiadó, Bukarest.

Kisgyörgy Z.-1976-77 - Kovászna megye ásványvizei II. Aluta VIII-IX. p.171-180.

Koch A.- 1884 - Erdély ásványvizeinek kritikai átnézete. Orvos-Természettudományi Értesítő. VI. kötet I. füzet.

Pávai Vajna F.- 1943 - Kovászna környéki geológiai felvételeim jelentése. Budapest.

Pricăjan, A.- 1985 - Zăcăminte de substanțe minerale terapeutice din România. Ed. Tehn., Buc.

Szabó Á., Bogdan Delia, Kisgyörgy Z.- 1980 - Contribuții privind studiul radioactivității apelor minerale și a mofetelor de la Covasna, Băile Bălványos și Malnaș Băi, jud. Covasna. Aluta X-XI. p.359-388.

Sândulescu, M., Sândulescu, J.- 1964 - Cercetări geologice în regiunea Ojdula-Ghelința. D.S. Inst. Geol. XLIX/1.

Strunz, H.- 1982 - Mineralogische tabellen. p. 151. Leipzig.

Zólya L., Zólya Éva, Bartha Zs., László K.- 1987 - Studiul preliminar al ivirilor de aragonit-realgar-auripigment, ca martori ai activităților postvulcanice în flișul din piriul Hankó - zona localității Covasna. Simpozion geologic, 1987, M.Ciuc.

## Adalékok a Hankó-pataki aragonit-auripigment-realgár mineralizáció ismeretéhez (Háromszék megye) (Kivonat)

A Hankó-patak völgye a Kovászna környéki ásványvizes-mofettás övezetbe tartozik. Már a múlt század közepétől ismert a geológiai szakirodalomban, főleg a kalcit-aragonit-auripigment-realgár-pirit-markazit ásványtársulás révén, amely feltárásokból is ismert volt.

Kovászna vidéke úgy szerkezeti, mint tektonikai viszonyait tekintve rendkívül kedvező övezet a posztvulkanikus folyamatok felszíni megnyilvánulására. A vidék a pliocén-pleisztocén medenceüledékek keleti peremén helyezkedik el, ahol ezek már nem képezhetnek számottevő akadályt a felszínre nyomuló széndioxidos oldatok útjában, elsősorban a vízzáró rétegek hiánya, illetve egy homokosabb partmenti litofációs jelenlétének következtében. Ehhez járulnak hozzá a pliocén-pleisztocén szerkezeti mozgások kialakította tektonikai előfeltételek, az övezet fontos szerkezeti vetőrendszerek metszésében található. A Kelemen-Görgényi-Hargita vulkáni vonulat kialakulását elősegítő vetőrendszer délkeleti folytatását a helyi medenceszéli töréses tektonika színezi, könnyen átjárható mozaikos törésrend-

szert biztosítva a vetőrendszerek közvetlen met-szési pontjain rendkívül aktív széndioxidos olda-toknak.

A széndioxidban és kénhidrogénben dúsult talajvíz rendkívül korrozívan hat a törésrendszerek breccsás töltőanyagára és a környezetében levő, nagy támadási felületet nyújtó kőzetekre. Ezek a krétakorú flis kőzetek az elemzések szerint is bővelkednek úgy arzénben, mint kénben. A fel-színre törő telített oldat útközben elveszíti széndi-oxidos töltetének egy részét, feldúsul nátriumban, a felszínen pedig a levegőből származó oxigén hatására megváltoztatja pH-értékét, és általal ki-csapódnak az ásványtársulás összetevői. Az így ki-alakult ásványtársulást, az eddigi feltételezésekkel ellentétben, egy alacsony hőmérsékletű, a környező kőzetekből származó elemekben való lényeges feldúsulással jellemezhető hidrotermális folyamat-nak tekinthetjük.

Az arzén és kén származási helyének alap-ján, az itt létrejött realgárt és auripigmentet exogén ásványokként tartjuk számon.

A Hankó-patak ásványtársulásának ki-alakulása nagymértékben a helyi hidrogeológiai rendszer zártságának, vegyhatásának, az optimá-lis vízhozamnak, az egyedi litológiai és szerkezeti feltételeknek a függvénye, a kovászai ásványvi-zes-mofettás övezet egyedülálló jellegzetessége.

## **A New Approach to the Mineralization of the Aragonite-Orpiment-Realgare in the Hankó-Valley (Covasna, Covasna County)**

(Abstract)

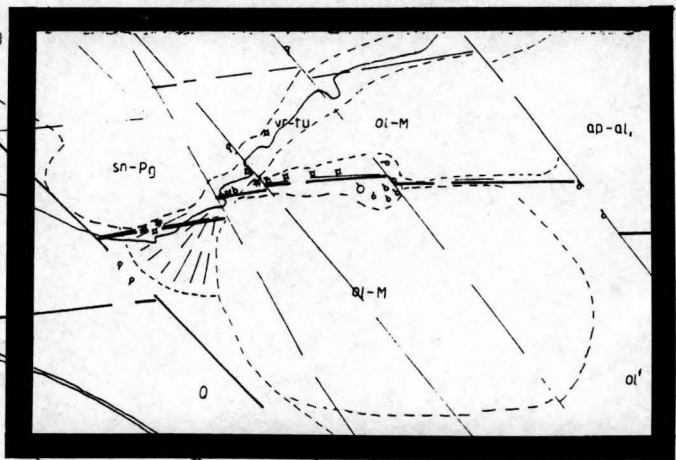
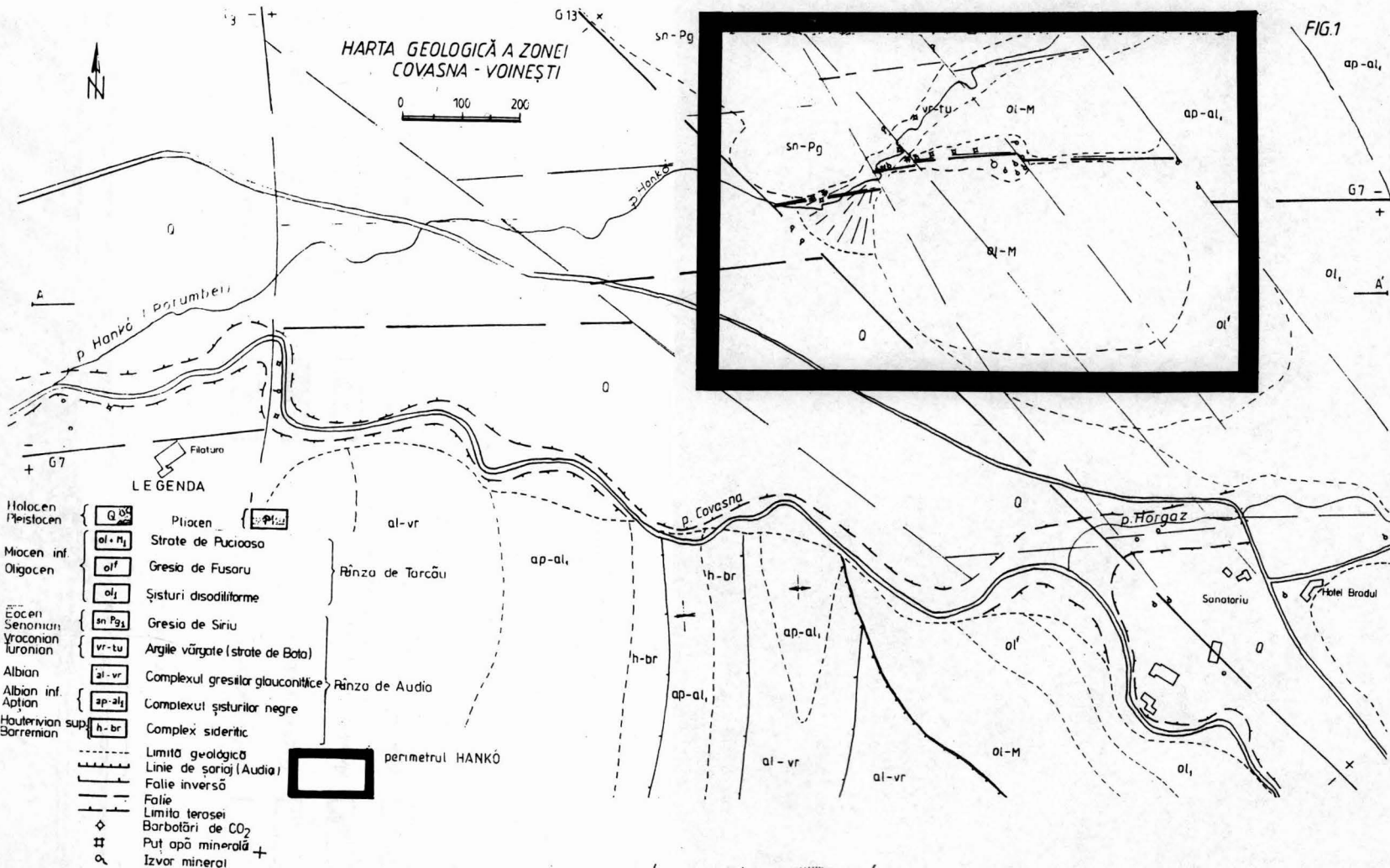
The Valley of Hankó, an affluent of the Covasna rivulet, presents post-volcanic activities, in relationship with the East-Carpathian's volca-nic area. One of the main geological interests of this part is the continuing paragenesis of the mi-nerals, known since the middle of the 19<sup>th</sup> century. This specific area of Covasna is situated on the eastern edge of the Pliocene-Pleistocene sedimentary deposits of the Tg. Secuiesc Basin, which are covering towards western direction by the Creta-

ceous-Palaeocene flish formations, situated at the interference of some main fractural systems. This area presents a very complex geological structure. Beside favourable tectonic premises for the appea-rance these post-volcanic phenomena in Covasna's area, the most important premise is based on the stratigrafical construction of the deposits. This is formed from Pliocene-Pleistocene basin-forma-tions and appears as a cap rock stretching as far as Covasna town, but towards East it disappears ei-ther because of its low thickness, and because it turns into a sandy-porous shelf facies (permeable rocks) with an intense tectonic procession at the edge of the Basin. In the Hankó Valley the watery solution, very rich in CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S from which results a low pH level, penetrates and corrodes through the fracture-line a large breccia-rock sur-face. The S content of the solution could be the result of the organic material decay in the black shists, and the As as a component in the formula of realgare and orpiment, could mainly come from siliceous-glaucinitic-sandstone. After several re-searches in this area, we may support the affirma-tion that here in this area was produced a local enrichment in S, As, Fe, Ca, Na and other elements trough a hydrothermal genesis at a low tempera-ture. These elements resulted from those rocks which are penetrated by watery solutions, rich in CO<sub>2</sub> due to turn into a paragenesis of aragonite, calcite, realgare, orpiment, calcite, clay-minerals, iron-hydroxide and manganese minerals. The ori-gine of As and S which are part of the realgare and orpiment, determined us to consider that they are exogene minerals. The paragenesis of these mi-nerals in the Hankó Valley could be a result of the closed hydrogeological structures, having a spe-cific chemistry resulted from the special litological conditions, geochemistry and tectonic-structural conditions which couldn't be found in other parts of the region.

# HARTA GEOLOGICĂ A ZONEI COVASNA - VOINEȘTI

0 100 200

FIG.1



## SECȚIUNEA GEOLOGICĂ A - A'

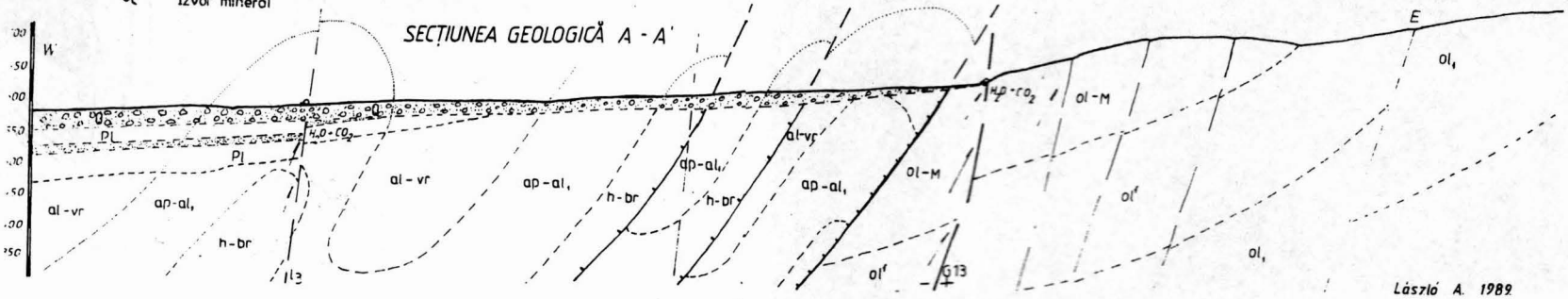
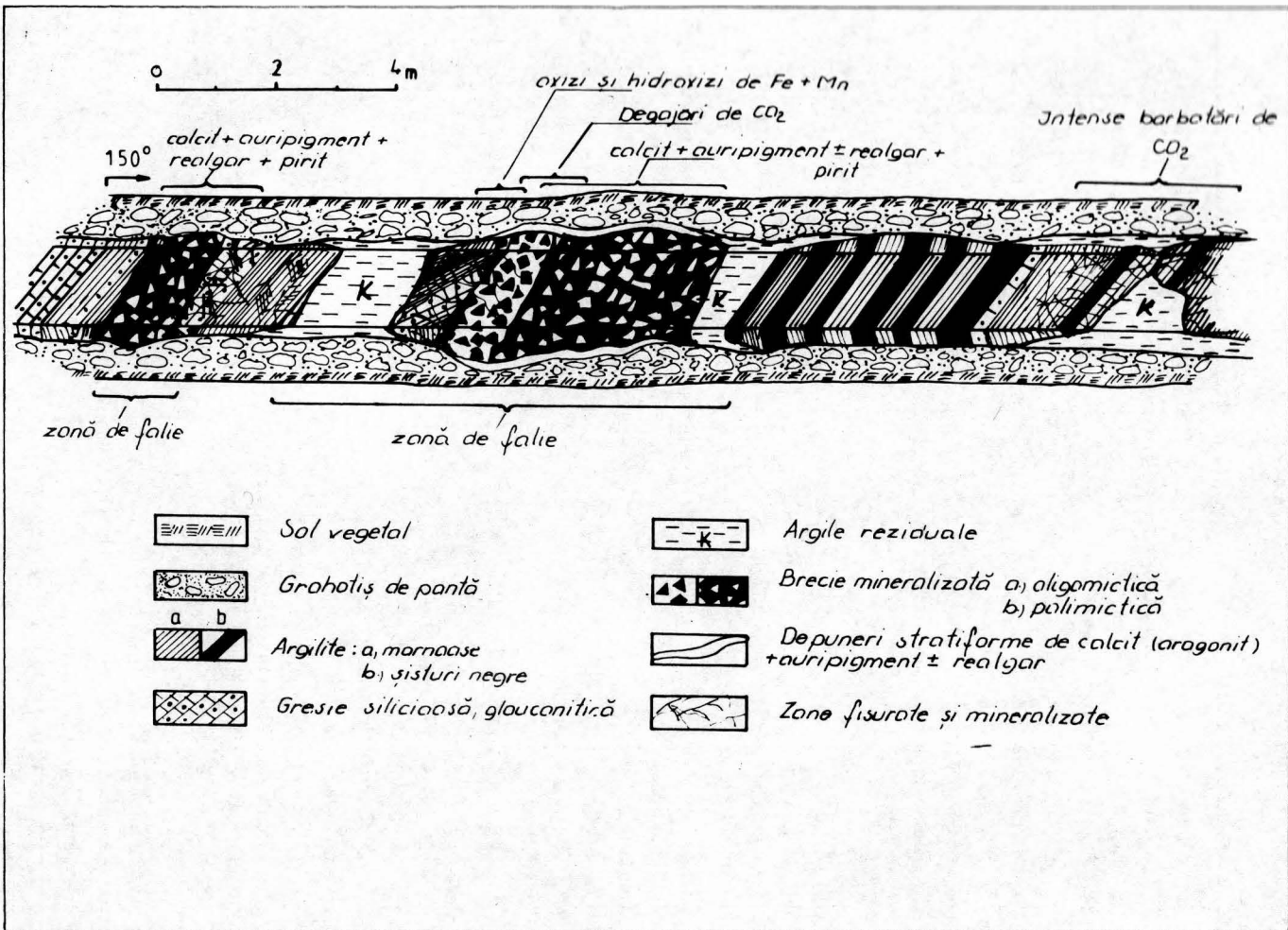


Figura 2. Zona fracturală principală interceptată într-una din lucrările executate pe Valea Hankó.



Nr. crt.	TIP	PETROGRAFIC	Ag (%)	As B Bi		
				As	B	Bi
1.	Microconglomerat	p. Hankó	0,1	>10.000	0	0
2.	Microconglomerat cu liant carbonatic	p. Hankó	0	1000	0	0
3.	Microbrechie	p. Hankó	0	>3000	200	0
4.	Brechie de falie argilizată	p. Hankó	0	3000	200	0
5.	Brechie de falie cu liant carbonatic	p. Hankó	0	>3000	85	0
6.	Brechie zonă de falie	p. Hankó	0	1000	50	0
7.	Șist argilitic intens fisurat cu depuneri de calcit și auripigment	p. Hankó	0	3000	30	0
8.	Brechie de falie cu depuneri de auripigment și realgar	p. Hankó	0	3000	85	0
9.	Argilă grezoasă zonă de falie	p. Hankó	0	>3000	85	0
10.	Argilă	p. Hankó	0	0	600	0
11.	Argilă	p. Hankó	0	0	300	0
12.	Argilă	p. Hankó	0	0	400	0
13.	Șist negru <sup>x</sup>	V. Covasna	0	0	75	0
14.	Șist negru <sup>x</sup>	V. Zagonului Mic	0,1	0	400	0
15.	Șist negru din zona de falie	p. Hankó	0	450	200	0
16.	Șist argilitic	V. Zagonului Mic	0	0	100	0
17.	Gresie	p. Hankó	0	1	200	0
18.	Gresie glauconitică silicioasă	p. Hankó	0	800	0	0
19.	Gresie	p. Hankó	0	0	200	0
20.	Gresie silicioasă glauconitică	p. Hankó	0	100	0	0
21.	Gresie glauconitică	p. Hankó	0	1200	85	0
22.	Depunere superficială de calcit și auripigment	p. Hankó	0	>3000	0	0
23.	Depunere prăfoasă superficială gălbuie portocalie	p. Hankó	0	>3000	0	0
24.	Depunere prăfoasă portocalie roșcată	p. Hankó	0,1	>10.000	0	0
25.	Filonaș de calcit (aragonit), auripigment	p. Hankó	0,2	1500	61	0
26.	Depunere prăfoasă albă de pe fisuri	p. Hankó	0	750	30	0

0 - Conținut sub limita de detecție

-- Element neanalizat (Ge, Ga, In, Ti, Nb, Zr de asemenea nu s-au analizat)

> - valoare peste

<sup>x</sup> - analizele chimice pentru sulf prezintă valori cuprinse între 0,20 - 0,40 %

MICROELEMENTE (în ppm)													
Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Sn	V	Zn	Be	W
0	45	0	5	10.000	2	100	3	0	0	3	45	0	5
0	0	0	3	3000	0	10	0	0	3	-	0	-	0
0	3	10	10	3000	0	30	20	0	0	-	25	-	0
0	10	100	100	300	0	75	30	0	3	-	50	-	-
0	0	3	3	600	0	25	0	0	0	-	0	-	-
0	5	75	30	300	0	45	10	0	3	-	20	-	-
0	5	30	3	2000	0	45	0	0	0	-	0	-	0
0	5	30	85	1000	0	65	5	0	0	-	50	-	0
0	3	10	5	850	0	30	3	0	0	-	0	-	0
0	30	85	150	1000	0	100	150	0	3	-	100	-	0
0	20	65	30	250	0	45	15	0	0	-	30	-	0
0	45	100	100	450	0	100	85	0	2	-	100	-	0
0	3	85	45	650	0	65	3	0	0	-	85	-	0
0	15	85	150	2200	1	100	20	0	0	-	65	-	0
0	10	100	100	250	0	50	25	0	3	-	65	-	0
0	3	85	50	275	0	30	5	0	0	-	85	-	0
0	5	100	85	400	1	75	5	0	1	-	30	-	-
0	3	20	3	2200	0	20	10	0	0	-	0	-	0
0	30	0	30	850	0	85	20	0	0	-	250	-	0
0	0	0	3	900	0	5	3	0	1	-	0	-	-
0	0	15	5	900	0	65	0	0	0	-	0	-	-
0	0	0	0	650	0	50	0	0	0	-	0	-	-
0	0	0	0	500	0	30	0	0	0	-	0	-	-
0	0	3	0	150	0	3	0	0	0	0	0	25	0
0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	10	100	30	250	1	30	10	0	2	-	30	-	-

Tabel nr.1 - Tabel cu analizele microelementelor provenite din rocile aflate în zona mineralizației.

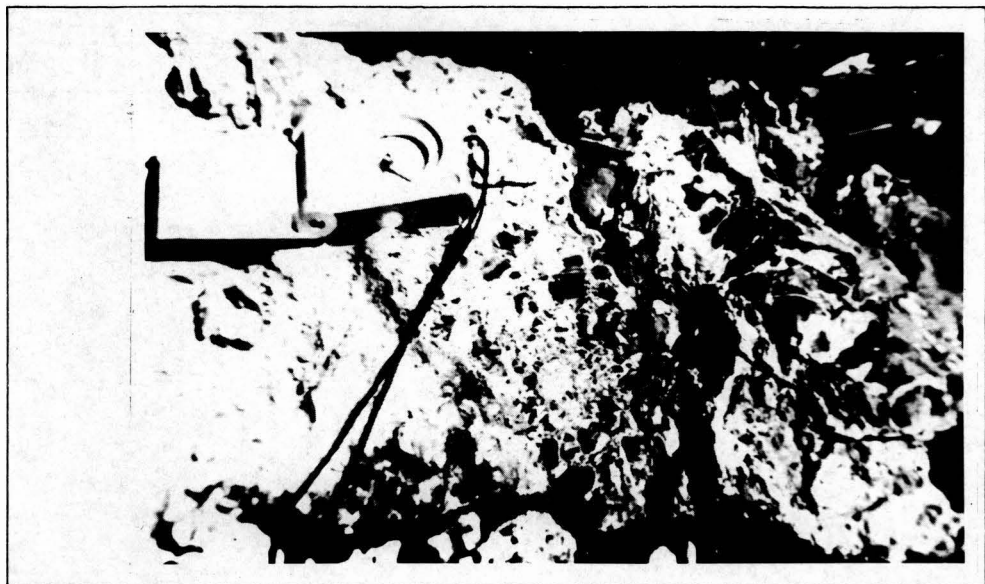


Figura 3. Fractura principală cu orientare est-vest. (V. Hankó)

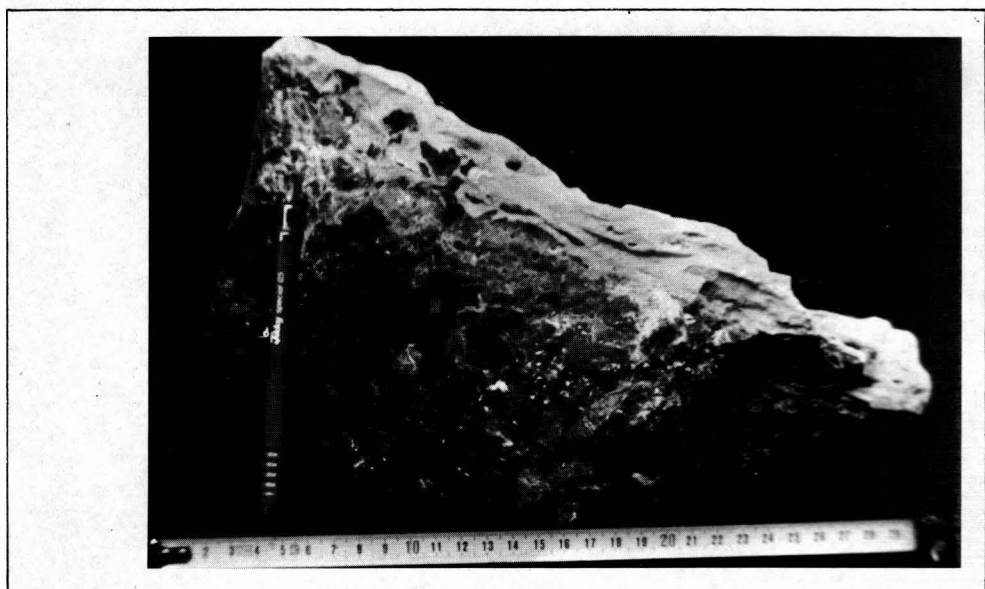


Figura 4. Brechie oligomictică din zona de falie cu depuneri stratiforme de calcit (aragonit) și auripigment. (v. Hankó)