Sur la présence du pickeringite dans la grotte Diana (Băile Herculane, Roumanie)

par

G. Diaconu et Alexandra Medeşan

Dans la grotte Diana, à partir d'un complexe karstique thermal affecté par les eaux thermominérales, on a identifié un minéral du groupe du halotrichite, qui fait partie de la série halotrichite-pickeringite.

La grotte Diana est située dans les limites de la station balnéo-climatique de Băile Herculane (dép. de Caraş-Severin, Mts du Banat), sur le versant droit de la rivière Cerna, à une altitude absolue de 154 m est à 7 m au-dessus du thalweg de la vallée.

La grotte est représentée par une galerie axée le long de la faille de Diana, faille qui affecte aussi bien les marno-calcaires des « strates de Nadanova » (Albien-Cénomanien), que les calcaires massifs sous-jacents (Tithonique-Néocomien).

La galerie est longue de 8 m, ses hauteurs variant de 1,5 m à 2,5 m. Parois et plafond sont tapissés de cristaux de gypse, et le plancher descendant (il descend 2 m jusqu'à la partie terminale de la grotte) est couvert de fragments de croûte de gypse ainsi que de débris marneux (à la suite des travaux effectués ici en vue du captage de la source thermale).

Orientation générale de la galerie : est-ouest. A partir de la source, une galerie artificielle orientée SE et longue de 14 m a été creusée afin de diriger l'eau thermale captée vers un bassin collecteur.

Le creux karstique proprement dit est situé au niveau des calcaires du Tithonique-Néocomien ; il est inaccessible étant noyé par les eaux de la source thermale, eaux qui déterminent un siphon dans la galerie (fig. 1).

La galerie artificielle une fois percée, il s'est produit une modification des facteurs du microclimat de la grotte ; en même temps, il s'est formé une couche de débris marneux meubles, couche dont la profondeur varie de 0,30 à 0,60 m et qui atteint un haut degré de porosité.

Trav. Inst. Spéol. «Emile Racovitza», t. XII, p. 303–309, Bucarest, 1973

C'est à la surface de cette couche de débris, tout autour de la source, mais surtout en proximité de la paroi ouest, que s'est formée une efflorescence de cristaux aciculaires-prismatiques développés selon la direction de l'axe C, réunis en cônes contorsionnés qui, à la partie périphérique,

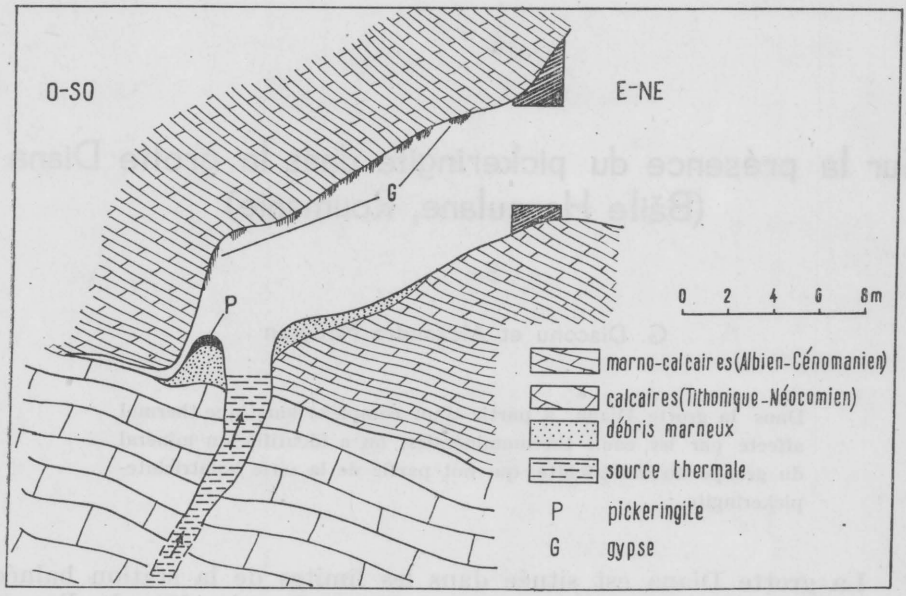

Fig. 1. — La grotte Diana. Profil longitudinal

divergent en rosettes. Ces cônes sont densement anastomosés en une croûte à aspect feutré, dont la couleur est un blanc-argenté avec une légère teinte jaune-verdâtre. Les cristaux, dont les dimensions sont variables et qui peuvent atteindre 12/0,1 mm, présentent un éclat soyeux. A l'état frais, les individus cristallins sont plastiques ; ils deviennent élastiques et ensuite cassants quand ils se déshydratent.

Ces cristaux ont été caractérisés du point de vue minéralogique à l'aide d'analyses RX, IR, DTA, TG, d'analyses chimiques et des constantes optiques.

L'analyse par diffraction aux rayons X a permis d'identifier le minéral étudié comme étant le pickeringite.

Dans le tableau 1, les distances réticulaires du minéral de la grotte Diana sont présentées en comparaison de celles du pickeringite et du halotrichite tels qu'ils sont décrits dans la littérature (Cailler, 1968).

A l'intérieur du groupe du halotrichite — $FeAl_2(SO_4)_4.22H_2O$ — le pickeringite — $MgAl_2(SO_4).22\ H_2O$ — représente le terme final de la substitution du Fe « par le Mg », une série continue de substitution isomorphe reliant le halotrichite et le pickeringite (D a n a, 1963).

Les réflexions permettant de différencier les deux termes finals de la série sont peu nombreux ; cependant, le minéral analysé présente des distances réticulaires correspondant à celles du pickeringite.

Tableau 1

PICKERINGITE DIANA		HALOTRICHITE PERU		PICKERINGITE CHILE	
d A°	I	d A°	I	d A°	I
—	—	10,57	20	10,41	20
9,57	20	9,67	20	9,55	30
9,03	20	—	—	—	—
—	—	7,94	20	7,95	—
7,42	20	—	—	6,64	15
—	—	6,07	30	6,08	40
—	—	—	—	5,82	10
—	—	5,49	20	5,48	20
—	—	5,26	20	5,21	20
4,89	50	4,92	60	4,93	50
4,77	90	4,81	70	4,77	70
4,57	30	4,58	40	4,57	40
4,26	75	4,32	100	4,29	80
4,11	70	4,14	80	4,11	80
3,93	35	3,99	10	3,96	10
3,76	45	3,78	20	3,74	10
3,63	20	3,63	10	3,62	10
3,46	100	3,50	100	3,48	80
3,31	30	3,35	10	3,32	10
3,24	20	3,27	10	3,26	10
3,14	25	3,17	10	3,16	20
3,04	30	3,05	20	3,04	10
2,94	20	2,96	20	2,95	20
2,87	30	2,87	30	2,87	20
2,76	25	2,76	10	2,76	20
2,66	40	2,68	30	2,68	30
2,58	25	2,61	20	2,60	20
2,55	30	2,57	20	2,55	30
2,45	20	2,44	10	2,45	10
2,37	15	2,39	10	2,37	10
2,28	20	2,28	10	2,27	10

Le spectre d'absorption en I.R. (fig. 2) permet à son tour d'identifier le minéral en question comme étant le pickeringite : les bandes d'absorption sont situées aux mêmes numéros d'onde que celles du pickeringite du catalogue M o e n k e (1962).

L'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique (DTA et TG) (fig. 3) met en évidence seulement des effets endothermes correspondant à la perte de l'eau de cristallisation (jusqu'à 500°C) et au dégagement du SO_3 ($\approx$ 800°C), effets situés à des températures caractéristiques du pickeringite (ASTM—DTA).

Les pertes de poids calculées à partir de la courbe TG correspondent à celles obtenues par Cailler pour le pickeringite, à savoir 46 % jusqu'à 500°C et 37 % entre 500°C et 1000°C ; ces pertes sont supérieures à celles constatées pour le halotrichite (42 % et 34 % respectivement).

L'analyse chimique (tableau 2, colonne a) a permis de mettre en évidence un contenu assez élevé en FeO ; ceci signifie que le minéral en question ne peut pas être assimilé au terme final — le pickeringite — et qu'il s'agit d'un terme intermédiaire de la série halotrichite—pickeringite.

A partir de la formule chimique (eau de cristallisation non comprise) on a calculé le pourcentage des oxydes dans l'échantillon analysé, aussi bien que dans le cas du halotrichite et du pickeringite idéal (tableau 2, colonnes b, c, d). Par son contenu en oxydes, l'échantillon occupe une place intermédiaire entre les deux termes.

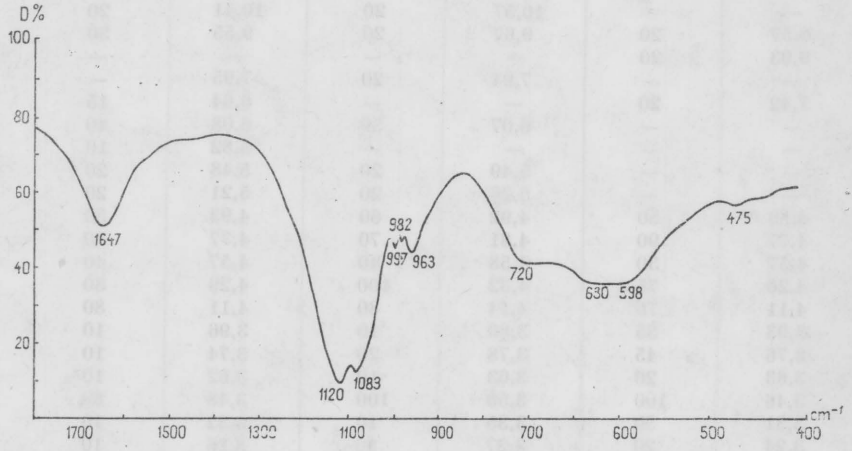

Fig. 2. — Le spectre d'absorption en I.R.

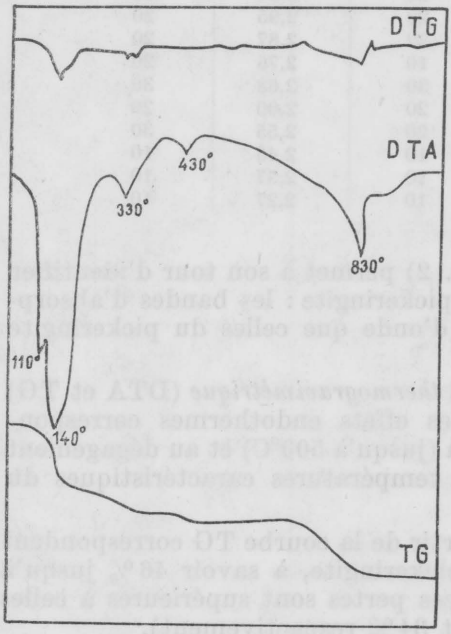

Fig. 3. — L'analyse DTA et TG.

Pour apprécier le degré de substitution du Fe nous avons calculé la formule structurale sur la base de 16 oxygènes et sans tenir compte de l'eau de cristallisation (tableau 2, colonne b), ceci parce que le picke-

ringite est formulé dans la bibliographie avec 20 ou avec 22 molécules d'eau, tandis que le halotrichite est formulé avec 22 ou avec 23 molécules.

Il résulte de la formule structurale obtenue :

$$(Fe''_{0,18}\ Mg_{0,71})_{0,95\approx 1}\ (Fe'''_{0,05}\ Al_{1,92})_{1,97\approx 2}\ (SO_4)_4,$$

Tableau 2

Composition chimique (oxydes, %)

Oxyde	Pickeringite Diana (a)	Calculé pour le minéral deshydraté		
		Pickeringite Diana (b)	Halotrichite théorique (c)	Pickeringite théorique (d)
SO_3	37,00	68,22	64,83	69,25
Fe_2O_3	0,51	0,94	—	—
Al_2O_3	11,52	21,24	20,63	22,04
FeO	1,54	2,83	14,54	—
MgO	3,65	6,73	—	8,71
CaO	—	—	—	—
H_2^+O	45,69			
Total	99,91	100,00	100,00	100,00

que le minéral de la grotte Diana prend place dans la série isomorphe halotrichite — pickeringite du côté du terme pickeringite et qu'il a un contenu de 18% mols de halotrichite.

Constantes optiques. Les constantes optiques sont sensibles à la substitution du Fe par le Mg : on assiste à l'augmentation de leur valeur correspondant à l'augmentation du contenu en fer.

Tableau 3

	Halotrichite (analyse 2)	Pickeringite (Diana)	Pickeringite (analyse 12)
X	1,480	1,477	1,475
Z	1,490	1,486	1,483
Z−X	0,010	0,009	0,008
Z ∧ C	38°	37°	36°

Dans le tableau 3 sont présentées les constantes optiques du minéral analysé ainsi que celles du halotrichite et du pickeringite (analyses 2 et 12, D a n a).

Il en ressort que les valeurs des constantes optiques du minéral de la grotte Diana se rangent entre celles des termes finaux de la série isomorphe halotrichite — pickeringite, et qu'elles sont plus proches de celles du pickeringite.

Considérations génétiques. Dans le milieu particulier à la grotte Diana, la formation du pickeringite est déterminée en premier lieu par

les eaux thermominérales qui se caractérisent, du point de vue chimique (tableau 4) par un contenu élevé en soufre dans tous les états d'oxydation.

Les débris marneux accumulés sur le plancher de la grotte par suite de l'excavation de la galerie artificielle ont favorisé l'ascension par capilarité de la solution thermominérale, un contact intime entre cette eau et la roche marneuse se réalisant de cette manière. Le pH = 4,0 des eaux

Tableau 4

Analyse chimique *

ANIONS	g/kg	MILIVALS	%
Cl^-	3,2871	92,7000	45,50
Br^-	0,0055	0,0688	—
I^-	0,0002	0,0015	—
NO_3	—	—	—
NO_2	—	—	—
CO_3H^-	—	—	—
SH_2	0,0109	0,3295	0,20
S_2O_3	0,0785	1,4001	0,70
SO_3^{2-}	0,0920	2,2981	1,20
SO_4^{2-}	0,0395	0,8223	0,40
		97,6203	
CATIONS			
Na^+	1,3196	57,3748	29,40
K^+	0,0572	1,4629	0,70
Li^+	traces	—	—
NH_4^+	—	—	—
Ca^{2+}	0,7304	36,4471	18,70
Mg^{2+}	0,0284	2,3355	1,20
Fe	traces	—	—
Mn^{2+}	—	—	—
Al^{3+}	—	—	—
		97,6203	100,00

* Analyse chimique I. P. L. – Bucarest No. 741.

rend celles-ci hautement agressives. Par suite des réactions de désagrégation des minéraux argileux des marnes (constituées — comme le montrent les analyses RX — d'illite, de caolinite, de chlorite et de quartz), la solution s'est enrichie en Al^{3+} et en Fe ; de cette manière, les prémisses chimiques nécessaires pour le développement du pickeringite ont été réunies.

Une conjoncture microclimatique favorable s'est ajoutée à ces prémisses chimiques lors de l'ouverture de la galerie artificielle.

La température de l'eau, dont les valeurs oscillent entre 50°C et 53°C, crée une zone thermiquement affectée de façon relativement constante ; le développement du pickeringite se fait remarquer dans la moitié sud de cette zone, entre les isothermes de 10°C et de 20°C (fig. 4).

La température de l'air présente des variations beaucoup plus accusées que celles de la température de l'eau, car elle est directement influencée par les températures de l'extérieur ; celles-ci affectent (par une circulation dirigée de l'air froid (fig. 4)) la moitié nord de la zone thermique, en provo-

quant fréquemment la perturbation des isothermes ; par conséquent, la possibilité du développement du pickeringite dans cette région se trouve amoindrie.

Il faudra souligner aussi l'importance de la faille Diana faille qui a facilité l'ascension des eaux thermominérales jusqu'à la limite du contact

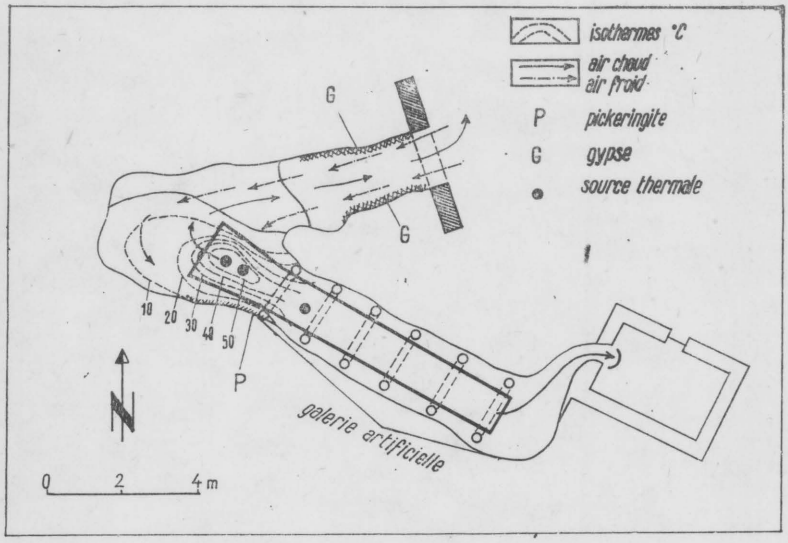

Fig. 4. — La grotte Diana

lithologique entre les calcaires massifs et les marnocalcaires superposés et dont la constitution minéralogique a joué un rôle déterminant dans le processus de développement du pickeringite.

Bibliographie

1968 Caillere S., Prost, A., *Occurrence of halotrichite at Sör — Fron (Oppland) ; contribution to the mineralogy of Norway.* Norsk Geol. Tidsskrift, **48**, *4*, 253, Oslo.

1963 Dana I. D., Dana E. S., *System of mineralogy.* New York, Seventh Edition.

1962 Moenke H., *Mineralspektren.* Akademie-Verlag, Berlin.

1972 Povara I., Diaconu G., Goran C., *Observations préliminaires sur les grottes influencées par les eaux thermo-minérales de la zone Eăile Herculane.* Trav. Inst. Spéol. « Emile Racovitza », **XI**, 355—365.

Institut de Spéologie « E. Racovitza »
Bucarest
et
Institut Géologique
Bucarest

Reçu le 15 février 1973