Découverte de nouveaux minéraux dans la Grotte de Tăuşoare (Monts de Rodna)

par

Adrian Moţiu, Iosif Viehmann et Robert Strusievici

On présente la découverte de deux minéraux nouveaux pour les espèces connues dans les grottes de la Roumanie, mirabilite et epsomite. On fait ensuite l'énumération des analyses effectuées. A la fin, on formule quelques conclusions concernant l'instabilité du mirabilite et la tendance de transformation en thénardite.

Au cours d'une expédition entreprise dans la Grotte de Tăuşoare (Izvorul Tăuşoarelor) en 1976, on a découvert à 200 m de profondeur, dans la « Salle à manger », quatre points d'apparition d'un minéral blanc, d'aspect macroscopique de flocons de neige. A un examen plus attentif on constate que le minéral qui affleure sur le plancher de la grotte se présente comme une masse de cristaux aciculaires qui forment une couche de 0,5 — 4 cm d'épaisseur. Le secteur de plancher le plus grand qui est couvert de cette couche de cristaux comporte 2 m^2 de surface, tandis que les trois autres apparitions sont bien plus réduites. L'aspect différent de celui familier pour les anthodites de gypse—fréquentes dans cette grotte—nous a attiré l'attention sur ces « flocons de caverne » et nous a déterminé à effectuer une série d'analyses pour établir d'une façon exacte la nature de ceux-ci.

L'analyse optique. En section mince on observe un agrégat de cristaux en forme de colonnes prismatiques courtes, la plupart incolores (fig. 1); quelques-uns sont pourtant jaunâtres, à teinte orange. Le clivage d'après (100) est parfait. La biréfringence des cristaux en forme de colonne est faible : $n_g - n_p = 0{,}004$, et présente des couleurs d'interférence de premier ordre. Extinction inclinée de 25° — 30°. Les indices de réfraction sont, de même, faibles : $n_g = 1{,}398$; $n_m = 1{,}395$ et $n_p = 1{,}392$. Les cristaux sont biaxiaux positifs ($2V = 79° - 80°$), étant caractérisés aussi par un allongement positif. Le plan des axes optiques est perpendiculaire sur la face (010). Tous ces éléments nous déterminent à considérer sous rapport optique les agrégats de cristaux prismatiques blancs comme étant du mirabilite : $Na_2SO_4 . 10 H_2O$.

L'analyse spectroscopique en rayons X. Pour identifier les éléments présents dans la masse de cristaux blancs de mirabilite, on a effectué une analyse spectroscopique, fluorescente, à rayons X, avec une instalation Philips P.W. 1410, en utilisant un tube en chrome [1]. On a signalé comme éléments majeurs le S e t le Na, et en subsidiaire le Mg et le Ca. En même temps ont été mis encore en évidence le K et le Ti, comme éléments mineurs. L'analyse qualitative élémentaire effectuée au spectromètre semi-

[1] L'analyse spectroscopique en rayons X, celle d'absorption atomique et partiellement celle diphractométrique ont été faites par Dr Gh. Morar de l'Institut de chimie de Cluj Napoca.

Trav. Inst. Spéol. «Emile Racovitza», t. XVI, p. 211—216, Bucarest, 1977

automatique séquentiel en rayons X (De Joungh, 1975) nous permet de supposer que le minéral étudié est un sulfate de sodium. Il est associé — mais d'une manière tout à fait subordonnée — à d'autres sulfates aussi, comme celui de magnésium et de calcium. La présence en quantités de l'ordre de 10^{-2} — 10^{-3}g du K et du Ti n'empiète par rien l'observation faite antérieurement, les deux éléments ne présentant qu'un intérêt géochimique. Ils pourraient fournir des renseignements sur la provenance et la nature du support sur lequel affleure le mirabilite.

Pour préciser la composition quantitative des « flocons de caverne » et établir en conséquence les espèces minérales constitutives, nous avons considéré opportun de déterminer quantitativement les éléments que nous avons identifiés, en utilisant la méthode de la spectroscopie par absorption atomique.

L'analyse par absorption atomique. On a utilisé une installation VARIAN, en effectuant sept déterminations pour chaque élément à part, après avoir préalablement préparé les étalons (E. E. Angino et G. K. Billing, 1967). Nous avons obtenu pour les éléments dosés les proportions suivantes : Na = 13,958 %, Ca = 0,320 % et Mg = 0,074 %. Comme le Ti et le K représentaient moins de 0,01 %, ils n'ont été plus dosés, ne présentant pas d'intérêt pour l'établissement de la composition minéralogique des « flocons de caverne ». En tenant compte du fait que, par calcination, l'échantillon a donné H_2O 55,5 %, et que le mirabilite a un contenu théorique de H_2O 55,92 %, le gypse de H_2O 20,933 % et l'epsomite de H_2O 51,174 %, à la suite de l'interprétation des données d'analyse et des calculs nous avons pu prouver l'existence, dans la grotte, des espèces minérales suivantes : mirabilite ($Na_2SO_4 . 10 H_2O$) 97,82 %, gypse ($Ca SO_4 . 2 H_2O$) 1,37 % et epsomite ($Mg SO_4 . 7 H_2O$) 0,75 %. Total 99,94 %. Le reste de 0,06 % appartient aux combinaisons du Ti et K, que nous avons considérées non intéressantes sous l'aspect de la paragenèse minéralogique, à cause de leurs quantités infimes ; par conséquent, nous n'avons pas dosé. Pour confirmer les données obtenues à la suite de l'interprétation de l'analyse chimique quantitative, nous avons considéré intéressant d'effectuer une étude en infrarouge.

L'absorption en infrarouge. On a travaillé avec une installation ZEISS U-R-10, en utilisant la technique de pastillage en BrK. Les déterminations ont été faites tant sur le matériel qui venait d'être collecté de la grotte, que sur le matériel conservé pendants 10 mois dans des flacons fermés, à la température ambiante. Les spectres ont été relevés dans le domaine de 400 — 1800 cm^{-1}. Tel qu'il résulte des figures 5 et 6, des modifications visibles apparaissent tant en ce qui concerne l'allure de la courbe, que les valeurs auxquelles on enregistre les absorptions caractéristiques.

Pour le matériel frais (immédiatement analysé), les maxima d'absorption apparaissent à 623, 640, 1 000, 1 115 et 1 190 cm^{-1} (fig. 5). Après 10 mois, le même matériel présente des maxima d'absorption à 618, 638, 1 095 et 1 135 cm^{-1} (fig. 6). On observe la disparition du maximum de 1 000 cm^{-1} et le déplacement vers des valeurs inférieures des numéros d'onde situés au-dessus de 1 000^{-1}, ainsi que l'inversion de la succession numéro-maximum entre 1 095 et 1 200 cm^{-1}. En comparant les spectres que nous

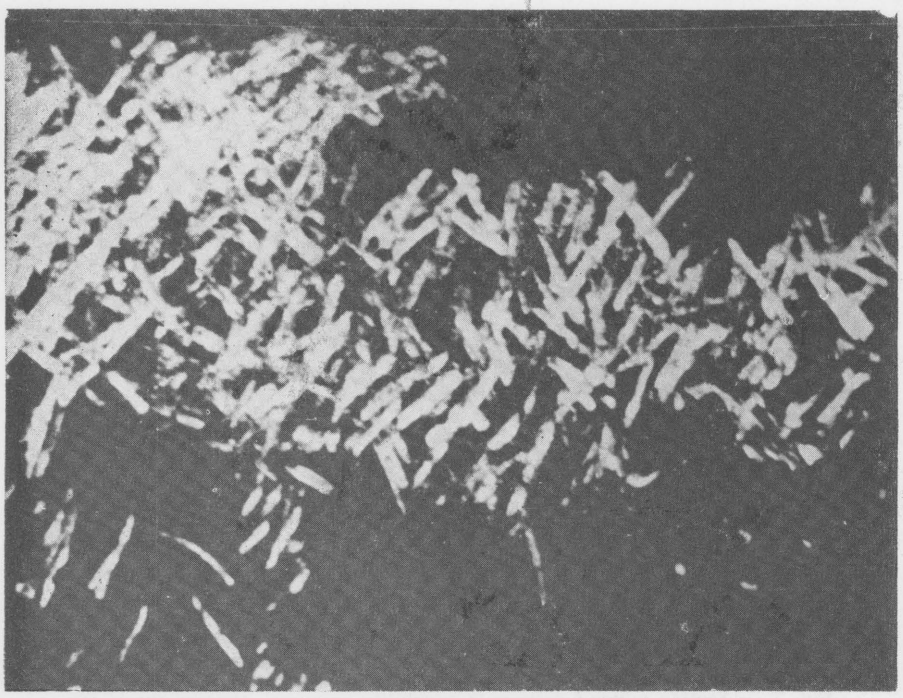

Fig. 1. — Cristaux prismatiques columnaires de mirabilite.

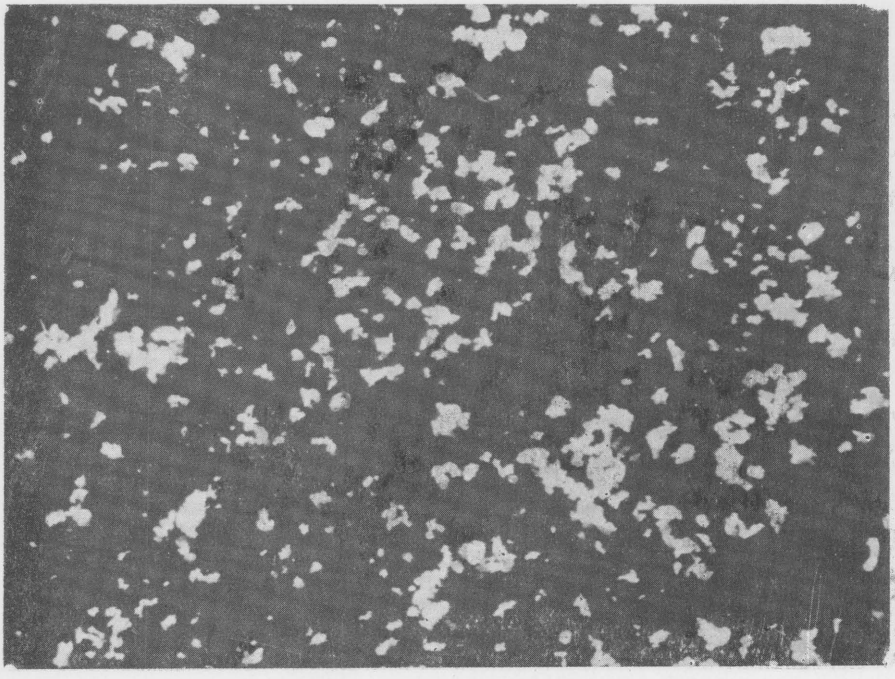

Fig. 2. — Cristaux granulaires de thénardite +N, 50 ×

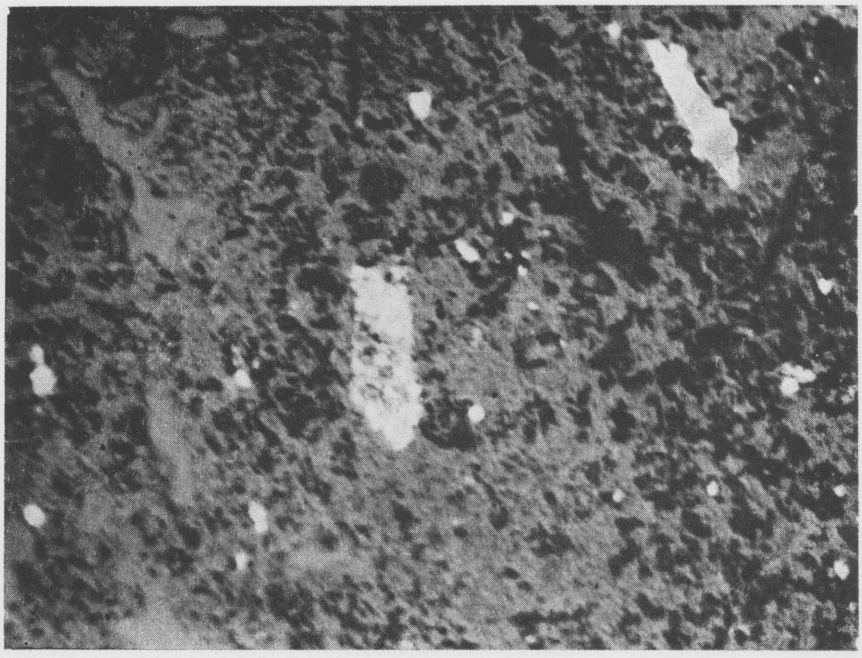

Fig. 3. — Section mince à travers le mirabilite (cristaux prismatiques). On observe des transformations en thénardite.

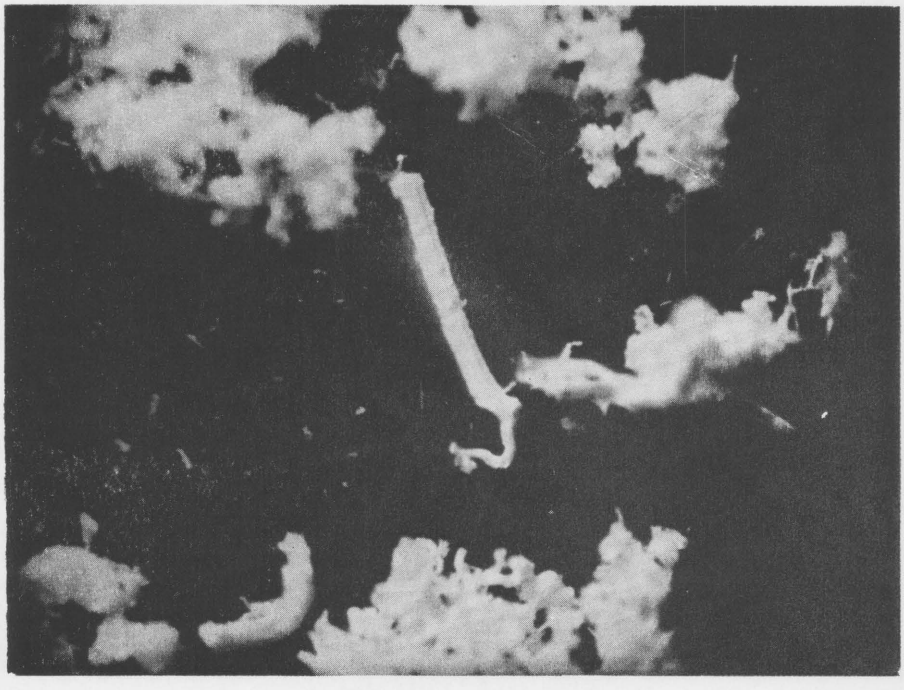

Fig. 4. — Cristal columnaire prismatique de mirabilite.

avons obtenus avec les données de la littérature (R. A. Nyquist et R. O. Kagel, 1971) nous constatons que le spectre du matériel frais correspond au mirabilite, tandis que celui du matériel conservé correspond au thénardite. Par conséquent, les spectres en infrarouge indiquent la perte de l'eau de cristallisation du mirabilite à la suite de sa conservation dans des flacons et son transformation en thénardite. Afin de préciser le diagnostic concernant les « flocons de caverne », nous avons considéré utile d'effectuer une analyse thermodifférentielle et thermogravimétrique.

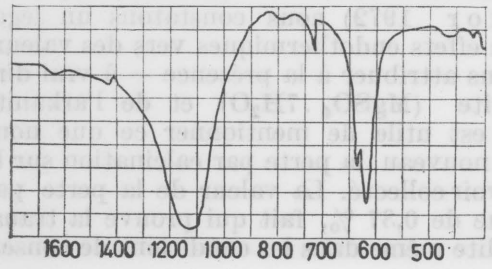

Fig. 5. — Le diagramme d'absorption en I.R. du mirabilite.

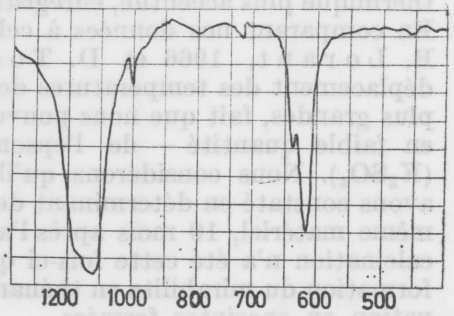

Fig. 6. — Diagramme d'absorption en I.R. du thénardite résulté à la suite de la déshydratation du mirabilite.

L'analyse thermodifférentielle et thermogravimétrique. On a travaillé avec un dérivatographe du type ORION dans les conditions suivantes : M = 340 m_g, S = 200 m_g, T = 1200°G, T_p = 200′, Th = 200′, DTG =

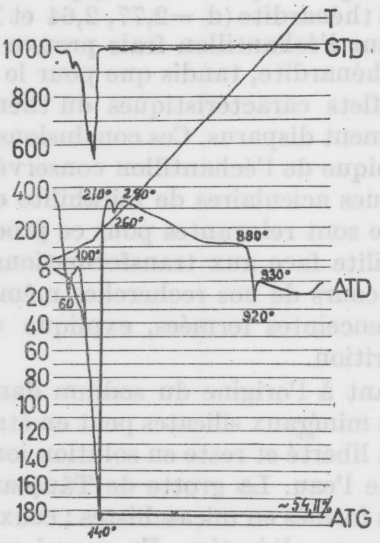

Fig. 7. — Diagramme ATD, GTD et G.T. pour le mirabilite.

= 1/10, DTA = 1/5 et U = 25 V. Tel qu'il résulte du thermogramme (fig. 7) entre 40 et 210°C le mirabilite perd complètement l'eau de cristallisation. Dans ce domaine, la courbe ATD présente un fort effet endother-

mique, marqué par deux maxima : celui de 60° C constitue un faux effet de fonte, correspondant à la dissolution du mirabilite dans sa propre eau de cristallisation, tandis que celui de 140°C correspond en réalité à l'élimination de l'eau de cristallisation. En même temps que l'augmentation de la température au-dessus de 210° C, le mirabilite se transforme en thénardite, la courbe T.G. restant horizontale, sans enregistrer des variations. A 260°C apparaît un petit effet endothermique sur la courbe T.G., comme suite d'une transformation polymorphe du Na_2SO_4. Le suivant effet endothermique plus accentué, enregistré à 920° C, est dû à la fonte du composé. En comparant nos données à celles de la littérature (G. Cocco, 1952, B. Lorant, 1966 et D. Todor 1972) nous constatons un léger déplacement des températures des effets endothermiques vers des valeurs plus grandes, fait que nous pouvons attribuer à la présence — à vrai dire en faible quantité — de l'epsomite ($MgSO_4 .7H_2O$) et de l'arkanite (K_2SO_4). Nous considérons qu'il est utile de mentionner ce que nous avons constaté en déterminant de nouveau la perte par calcination sur le même matériel, 10 mois après l'avoir collecté. La valeur de la perte par calcination n'a été cette fois-ci que de 0,37 %, fait qui prouve la transformation du mirabilite en thénardite même dans les conditions de conservation en enceintes fermées.

L'analyse diffractométrique. On a travaillé avec un diffractomètre PHILIPS ayant une anticathode en cuivre. Les données de l'analyse diffractométrique, concernant tant l'échantillon frais que celui conservé, sont présentées dans le tableau 1, en comparaison avec les valeurs tirées des fiches ASTM pour le thénardite. Les données de l'analyse diffractométrique relèvent la grande instabilité du mirabilite qui, à quelques jours seulement après le prélèvement, présente une visible tendance de transformation en thénardite (d =2,77, 2,64 et 1,86). L'examen du diffractogramme effectué sur l'échantillon frais prouve tant la présence du mirabilite que celle du thénardite, tandis que pour le matériel conservé ne sont marqués que les reflets caractéristiques du thénardite, ceux du mirabilite en étant complètement disparus. Ces conclusions sont confirmées aussi par l'examen microscopique de l'échantillon conservé. La disparition totale des cristaux prismatiques aciculaires de mirabilite et la prédominance des granules de thénardite sont relevantes pour ce processus (fig. 2). La grande instabilité du mirabilite face aux transformations de l'environnement, mise en évidence au cours de nos recherches même dans des conditions de conservation en enceintes fermées, explique en partie la faible fréquence de son apparition.

Quant à l'origine du sodium dans cette grotte, le processus d'altération des minéraux silicates peut en être responsable. Dans ce cas le sodium est mis en liberté et reste en solution ionique, étant très facile à transporter à l'aide de l'eau. La grotte de Tăușoare est riche en dépôts alluviaux et clastiques formés en micaschistes ; ceux-ci offrent la possibilité de libération du sodium par altération. En ce qui concerne la présence de ces minéraux dans d'autres grottes, on parle de la liste rédigée par G. W. Moore (1970). Dans cet ouvrage, le mirabilite est connu dans la grotte Crystal Cave de Kentucky, cité par F. Bennington en 1959, et le thénardite est

Tableau 1

Les résultats de diffraction des rayons X pour le «flocon de caverne» en comparaison avec les valeurs du thénardite et du mirabilite dans les fiches ASTM

Mirabilite frais				Thénardite conservé		Thénardite ASTM		Mirabilite ASTM
d	I	d	I	d	I	d	I	d
6,045	4	2,3382	5,5	4,6273	90,13	4,66	73	5,49
5,8671	1	2,3225	30,5	3,8143	13,18	3,84	18	3,21
5,4544	100	2,27302	0,5	3,1644	37,11	3,178	51	3,26
5,3086	38	2,2593	1	3,0623	35,08	3,075	47	
4,8716	4,8	2,2063	4,5	2,7731	100	2,783	100	
4,7500	6,2	2,13607	1	2,6367	68,42	2,646	48	
4,6465	77	2,06680	1,5	2,3220	31,58	2,329	21	
4,3114	3,2	2,01020	0,8	2,2022	3,68	2,211	5	
4,2342	3,2	1,96086	1,8	1,8883	2,63	1,919	4	
4,2302	3	1,91408	4,2	1,8595	37,5	1,891	4	
3,9308	1,8	1,88792	3,2	1,8602	19,73	1,864	31	
3,8208	20,5	1,8625	37,8	1,8345	3,94	1,841	6	
3,7760	4	1,8361	5	1,7941	6,18	1,798	4	
3,7078	1	1,8240	3	1,6751	17,1	1,68	12	
3,5617	5	1,81390	5,2	1,6571	12,1	1,66	8	
3,4439	2,8	1,785	16	1,6006	4,73	1,605	5	
3,3898	2	1,7808	21,6	1,5487	16,05	1,589	3	
3,3264	9	1,7398	6	1,4944	3,94	1,553	10	
3,2962	1,5	1,70917	3	1,4253	4,21	1,512	2	
3,2433	6,5	1,6777	32,6	1,3828	2,62	1,497	5	
3,1955	24,3	1,6595	27	1,3199	5,26	1,429	5	
3,17320	52,6	1,6019	12,8	1,2926	6,58	1,386	3	
3,10297	8	1,5875	6	1,27618	3,94	1,324	3	
3,13175	9	1,5508	33	1,1325	2,62	1,304	3	
3,0685	31,6	1,5268	3,5			1,297	6	
3,0098	4,8	1,5091	7,2			1,259	5	
2,9317	3,2	1,4956	12,6			1,1345	3	
2,8666	3	1,4643	3					
2,8400	6	1,42839	12					
2,7798	100	1,3846	8					
2,7384	13	1,36948	7					
2,7023	1,5	1,3223	13					
2,6787	3,2	1,2946	15,5					
2,6427	69	1,2782	12,6					
2,5565	1	1,2573	5					
2,5088	4,5							
2,4409	27							

rappelé pour Wind Cave, South Dakota, USA, cité par W.B. White et G. H. Deike en 1962. Jusqu'à présent le mirabilite a été connu en Roumanie dans des lacs salés et dans leurs environs et comme effleurescences sur des marnes ; sa première mention a été faite par V. Zepharovici en 1859 (D. Rădulescu et R. Dimitrescu, 1966).

En conclusion, on mentionne pour la première fois dans une grotte de Roumanie la présence sûre du mirabilite, en paragenèse avec l'epsomite, ce dernier étant déterminé par calcul à partir des données de l'analyse chimique.

Bibliographie

1967 Angino E.E. et Billing G.K., *Methods in geochemistry and geophisic.* Vol. 7. *Atomic absorbtion spectrometry in geology.* Elsevier.
1968 Azaroff L.V., *Elements of X ray crystallography.* New York.
1953 Betehtin A.G., *Curs de mineralogie.* Edit. Tehnică, București.
1952 Cocco G., *Differential thermal analysis of some sulfate minerals.* Period. mineral, **21**, *1*, Roma.
1975 Jongh de W.K., *X ray fluorescence analysis of geological samples in solid solution.* Eindhoven.
1966 Lorant B., *Cercetarea derivatografică a sulfaților.* Z. analyst. chem., **3**, *219.*
1957 Miheev V.J., *Rentgenometritch eskii opredeliteli mineralov.* Moskva.
1970 Moore G.W., *Checklist of cave materials.* Nat. speleo. Soc. News, **28**, *9—10*, USA.
1971 Nyquist R.A. et Kagel R.O., *Infrared spectra of inorganic compounds.* London.
1966 Rădulescu D. et Dimitrescu R., *Mineralogia topografică a României.* Edit. Academiei, București.
1970 Sahama Th.G. et Rankama K., *Geochimia.* Ed. tehnică, București.
1972 Todor D.N., *Analiza termică a mineralelor*, București.
1975 Viehmann I., *Quelques considérations sur l'aragonite et les cristallisations excentriques des grottes.* Trav. Inst. spéol. « E. Racovitza », **XIV**, București.
1964 Viehmann I., Rusu T. et Șerban M., *Complexul carstic Tăușoare Zalion;* Lucr. Inst. Speol. « E. Racoviță », **III**, București.
1963 Viehmann I., Șerban M., *Notă preliminară asupra peșterii de la Izvorul Tăușoarelor.* Lucr. Inst. Speol. « E. Racoviță », **I—II**, București.

Institut de Spéologie « Emile Racovitza »
Section de Cluj-Napoca

Reçu le 26 février 1977