

DATE MINERALOGICE NOI ASUPRA CRANDALLITULUI DIN PEȘTERA CIOCLOVINA USCATĂ, MUNȚII SUREANU, ROMÂNIA

DELIA-GEORGETA DUMITRAȘ, ȘTEFAN MARINCEA, NICOLETA ANIȚĂI

Institutul Geologic al României, Strada Caransebeș, nr. 1, sector 1, București, România, 012271

Abstract. Lucrarea intenționează să aducă date noi despre crandallitul din Peștera Cioclovina Uscată, Munții Sureanu, România. Mineralul, rezultat în urma reacției guano-sol, apare sub forma unor mase pămâtoase gălbui-albicioase, intim asociat cu brushitul și hidroxilapatitul. Valorile medii ale parametrilor celulelor elementare obținute în urma analizelor difractometrice de raze X în pulberi, pe baza celor patru seturi de valori, calculate prin rafinament, prin metoda celor mai mici pătrate, sunt $a = 6,995(11)$ Å și $c = 16,218(33)$ Å. Spectrometria de absorbție în infraroșu a pus în evidență benzi de absorbție caracteristice grupărilor hidroxil și fosfat.

Cuvinte cheie. crandallit, Peștera Cioclovina Uscată, difracție de raze X, spectrometrie de absorbție în infraroșu

DATE GENERALE

Crandallitul, cu formula ideală $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, este un mineral destul de răspândit în depozitele de guano fosil din peșteri, unde apare ca produs al reacției guano – sol. Aproximativ 20 de ocurențe ale mineralului au fost raportate în acest context (Palache *et al.*, 1951; Nriagu și Moore, 1984; Hill și Forti, 1997), dar, anterior menționării sale de către Constantinescu (1982 – date nepublicate, reluate de Constantinescu *et al.*, 1999), mineralul nu fusese raportat în peșterile din România. Ocurența de la Cioclovina este prima ocurență a crandallitului în peșterile românești, și deci prima menționare a mineralului în România (Udubașa *et al.*, 1992).

MORFOLOGIE CRISTALINĂ

Mineralul apare sub forma unor cruste cu aparență porțelanoasă sau ca mase pămâtoase compuse din cristale gălbui-albicioase, asociate în mod intim cu brushitul și hidroxilapatitul, de care se deosebește prin culoare (brushitul este alb-strălucitor, în timp ce hidroxilapatitul apare în nuanțe de la crem-gălbui, portocaliu și brun-roșcat la brun închis). Volatilitatea mare a acestuia a făcut imposibil un studiu la microscopul electronic, necesar estimării dimensiunilor și stabilirii habitusului și trachtului cristalelor de crandallit. Se poate însă estima faptul că acesta are talii microne, ajungând până la

maxim 10 μm în diametru. Datorită asocierii intime cu hidroxilapatitul, mineralul este extrem de dificil de separat.

DATE DE ANALIZĂ DIFRACTOMETRICĂ X ÎN PULBERI

În literatura de specialitate există lucrări de referință care au analizat prin difracție de raze X atât mineralul natural, cât și mineralul obținut pe cale sintetică (Blount, 1974; Slade, 1974; Gilkes și Palmer, 1983). Aplicând metoda de analiză difracție de raze X în pulberi pe un număr de 10 eșantioane prelevate de la contactul crustelor de hidroxilapatit cu masa de *terra rossa* situată pe podeaua din Sala Bivucului, au fost identificate patru probe cu conținuturi de crandallit (D6B, D38A, D38B și D49B). Pe difractogramele celor patru probe se pot observa, pe lângă reflexele clare ale crandallitului, și reflexele principale ale hidroxilapatitului (probele D6B, D38B și D49B), iar în cazul probelor D38A și D38B, pe difractograme se pot observa și reflexe de intensitate medie ale brushitului. Indexarea celor patru difractograme s-a făcut ținându-se cont de simetria trigonală a crandallitului, apartenența lui la grupul spațial $R\bar{3}m$ și în conformitate cu fișa JCPDS 33-257. Valorile de start în utilizarea programului de calcul au fost $a = 7,0062(4)$ Å și $c = 16,192(1)$ Å stabilite pentru un eșantion stoichiometric.

Valorile parametrilor celulelor elementare pentru cele patru probe de crandallit din Peștera Cioclovina Uscată, calculați prin metoda celor mai mici pătrate cu ajutorul unui program adaptat pentru calculator de Appleman și Evans (1973), se regăsesc în tabelul 1.

Atât valorile parametrilor celulelor elementare, cât și valorile medii obținute pe baza celor patru seturi de valori [$a = 6,995(11) \text{ \AA}$ și $c = 16,218(33) \text{ \AA}$], sunt destul de apropiate de datele din literatură. Diferențele, semnificative în unele cazuri, pot fi puse pe seama chimismului eşantioanelor analizate.

Tabelul 1. Parametrii celulelor elementare ale unor probe de crandallit din Peștera Cioclovina Uscată

Proba	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	n ⁽¹⁾	N ⁽²⁾
D 6 B	7,004(4)	16,213(9)	688,8(8)	4	26
D 38 A	6,987(4)	16,202(2)	684,9(8)	4	11
D 38 B	6,983(4)	16,266(1)	686,9(7)	5	16
D 49 B	7,004(4)	16,191(1)	687,9(7)	3	22

⁽¹⁾ Numărul ciclurilor de rafinament; ⁽²⁾ Numărul de reflexii folosite în calcul ($2\theta = 20 - 90^\circ$).

DATE DE ANALIZĂ SPECTROMETRICĂ DE ABSORBȚIE ÎN INFRAROȘU

Datele de analiză spectrometrică de absorbție în infraroșu sunt repertoriile în tabelul 2, în care apar frecvențele, caracterele benzilor și intensitățile acestora, la care se adaugă încercări de atribuire ale benzilor unor vibrații caracteristice.

Atribuirile efectuate pe două probe care conțin crandallit, în amestec intim cu hidroxilapatit (proba D6B) sau cu hidroxilapatit și brushit (proba D38A), colectate din Peștera

Cioclovina Uscată, au ținut cont de structura acestui mineral, stabilită de Blount (1974), dar și de prezența hidroxilapatitului și a brushitului în asociație intimă, fapt care a făcut aproape imposibilă obținerea unui spectru clar. De remarcat că ambele probe au fost analizate cu un spectrometru de absorbție în infraroșu cu interval de înregistrare cuprins între 200 cm^{-1} și 4000 cm^{-1} . Deoarece suprapunerile de benzi de absorbție din domeniul cuprins între 2000 cm^{-1} și 200 cm^{-1} îngreunează interpretările fiecărei benzi în parte, s-a mers în mod exclusiv pe interpretarea benzilor de absorbție din zona vibrațiilor de

Tabelul 2. Poziții și atribuiri ale benzilor de absorbție în infraroșu înregistrate pentru două eşantioane de crandallit din Peștera Cioclovina Uscată

Grup structural	Mod vibrațional	Proba D6B	Proba D38A	Intensitate, caracter ⁽¹⁾
(OH) ⁻	vibrație de valență (stretching) O-H	3547 cm^{-1}	3550 cm^{-1}	inf, i
H ₂ O	vibrație de valență (stretching) H-O-H	3450 cm^{-1}	3456 cm^{-1}	b, m
H ₂ O	vibrație de valență (stretching) H-O-H	3371 cm^{-1}	3370 cm^{-1}	b, m
	vibrație de valență (stretching) OH-P(Al)	3160 cm^{-1}	3160 cm^{-1}	b, m
H ₂ O	vibrații de deformare planară (bending de forfecare) H-O-H	1678 cm^{-1}	1680 cm^{-1}	a, m (s)
H ₂ O	vibrații de deformare planară (bending de forfecare) H-O-H	1650 cm^{-1}	1640 cm^{-1}	inf, i
(HPO ₄) ²⁻	vibrație de deformare planară P-O-H	1330 cm^{-1}	1328 cm^{-1}	inf, fi
(HPO ₄) ²⁻	vibrație de deformare planară P-O-H	1220 cm^{-1}	1225 cm^{-1}	a, i
(PO ₄) ³⁻	vibrație de valență asimetrică ν_3 O-P-O	1180 cm^{-1}	1175 cm^{-1}	a, m
(PO ₄) ³⁻	vibrație de valență asimetrică ν_3 O-P-O	1130 cm^{-1}	1124 cm^{-1}	b, m
(PO ₄) ³⁻	vibrație de valență asimetrică ν_3 O-P-O	1080 cm^{-1}	1080 cm^{-1}	b (inf), s
(PO ₄) ³⁻	vibrație de valență asimetrică ν_3 O-P-O	1040 cm^{-1}	1044 cm^{-1}	a, i
H ₂ O	vibrație de deformare neplanară ν_2' H-O-H	630 cm^{-1}	630 cm^{-1}	inf, i
H ₂ O	vibrație de deformare neplanară ν_2' H-O-H	615 cm^{-1}	620 cm^{-1}	a, i
(PO ₄) ³⁻	vibrație de deformare planară (în plan) ν_4 O-P-O	585 cm^{-1}	585 cm^{-1}	a, i
(HPO ₄) ²⁻	vibrație de deformare planară (în plan) ν_4' O-P-O(H)	555 cm^{-1}	550 cm^{-1}	b, s
(HPO ₄) ²⁻	vibrație de deformare planară (în plan) ν_4'' O-P-O(H)	510 cm^{-1}	508 cm^{-1}	b, s
(HPO ₄) ²⁻	vibrație de deformare neplanară ν_2 O-P-O(H)	460 cm^{-1}	462 cm^{-1}	a, s

⁽¹⁾ i = intens; m = mediu; s = slab; f.i. = foarte intens; a = ascuțit; b = bont; inf = inflexiune.

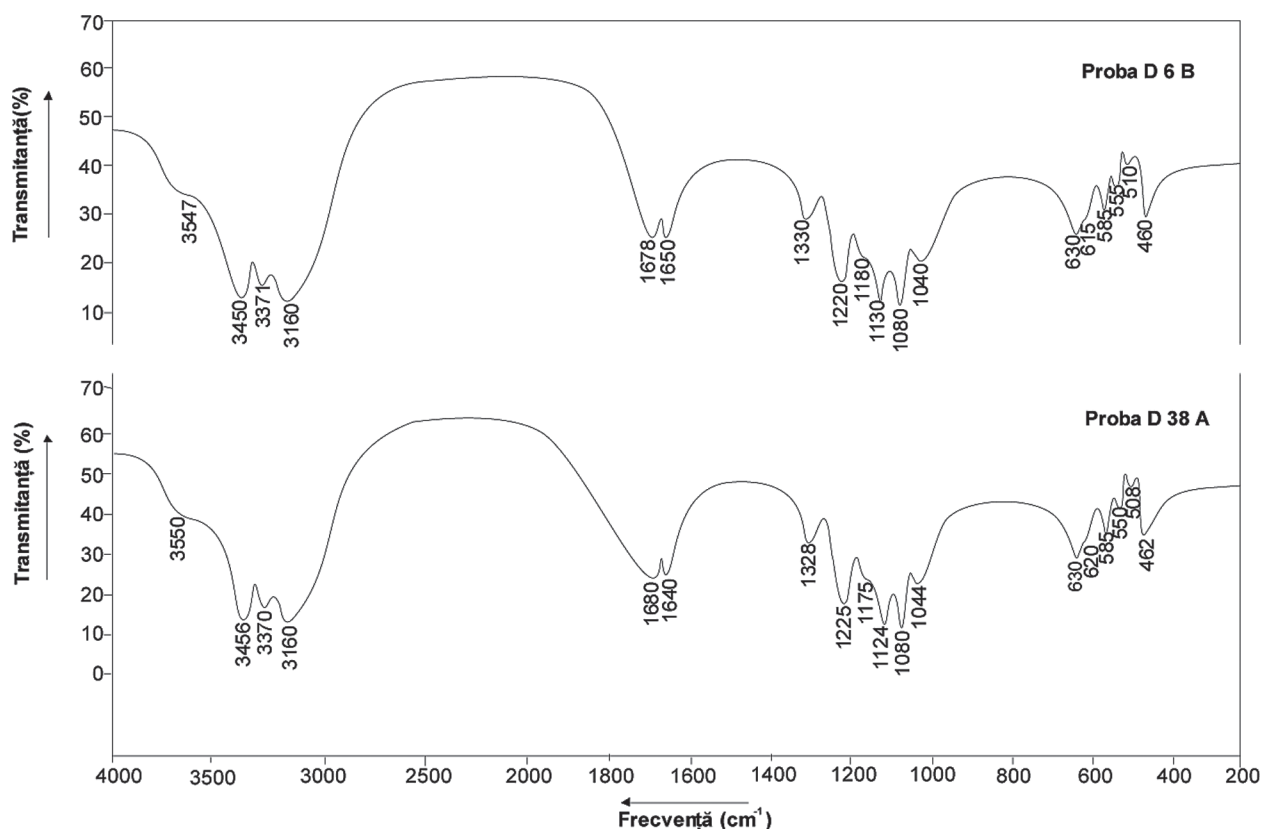


Fig. 1 Spectru de absorbție în infraroșu pentru două probe reprezentative de crandallit din Peștera Cioclovina Uscată

valență (stretching) fundamentale ale legăturii OH. În Figura 1 se pot observa cele două spectre de absorbție în infraroșu.

În conformitate cu Blount (1974), structura crandallitului constă în strate de octaedri de AlO_6 fiecare punând în comun câte 4 vârfuri (O sau OH), astfel încât formează inele hexagonale cu extensie mai mare și inele trigonale cu extensie mai mică. Stratele octaedrice sunt perpendiculare pe axa z iar atomii de calciu apar între aceste strate în cavități largi în care sunt înconjurați în mod asimetric de 12 ioni O și OH. Fiecare tetraedru fosfat are în comun trei vârfuri cu trei octaedri AlO_6 , comuni unui inel trigonal. Vârful rămas fiecărui tetraedru fosfat iese din inelul trigonal către stratul adiacent, unde formează o legătură de hidrogen.

Ținând cont de structura crandallitului, propusă de Blount (1974), cât și de structurile propuse pentru ardealit (Sakae *et al.*, 1978), brushit (Jones și Smith, 1962) și hidroxilapatit (Kay *et al.*, 1964; Brunet *et al.*, 1999; Elliott *et al.*, 1973), se poate observa cu ușurință că, în intervalul cuprins între 2000 cm^{-1} și 4000 cm^{-1} (regiunea stretchingului fundamental), apar trei benzi de absorbție care aparțin unor legături O – H caracterizate prin prezența unor punți de hidrogen: o bandă de intensitate ridicată, centrată la $\sim 3453(3)\text{ cm}^{-1}$ și precedată de o inflexiune centrată la aproximativ $3549(2)\text{ cm}^{-1}$ și o bandă de intensitate ridicată, centrată la $\sim 3371(1)\text{ cm}^{-1}$.

Dacă aplicăm formula dată de Libowitzky (1999) pentru corelarea distanțelor O-H cu frecvențele vibrațiilor O-H și țî-

nem cont de valorile determinate de Blount (1974) pentru distanța O-H din grupul hidroxil al crandallitului implicat într-o punte de oxigen, valori de $2,99\text{Å}$, respectiv $2,73\text{Å}$, benzile de absorbție care definesc vibrațiile de valență ale grupului hidroxil ar trebui să se regăsească în intervalul cuprins între 3547 cm^{-1} și 3270 cm^{-1} . Valorile obținute prin calcul sunt în perfectă concordanță cu valorile înregistrate pe spectrogramele celor două probe de crandallit, atât inflexiunea de la $\sim 3549(2)\text{ cm}^{-1}$, cât și benzile de absorbție materializate la $\sim 3453(3)\text{ cm}^{-1}$ și la $\sim 3371(1)\text{ cm}^{-1}$ pot fi atribuite vibrațiilor de valență O-H ale grupului hidroxil implicat în legătura de hidrogen. Asemenea benzi de absorbție au putut fi observate și de Constantinescu *et al.* (1999) pentru o probă de crandallit din aceeași peșteră, și de Liferovich *et al.* (1999) pentru crandallit din masivul Kovdor, Rusia. Dacă aceeași ecuație [Libowitzky (1999)] o aplicăm pentru valorile de $2,89\text{Å}$ și $2,78\text{Å}$, sugerate de Nakamoto *et al.* (1955) pentru legăturile OH...H, ar trebui ca benzile de absorbție să se regăsească în intervalul 3496 cm^{-1} , respectiv 3371 cm^{-1} . După cum se poate vedea, și aceste valori obținute prin calcul sunt în concordanță perfectă cu valorile repertoriare în tabelul 2.

Banda de absorbție de la $\sim 3160\text{ cm}^{-1}$ este singura de interes particular, deoarece apare la o frecvență destul de scăzută pentru o bandă materializând vibrații O-H. După cum arătau Nakamoto *et al.* (1955), frecvența unei benzi care materializează stretchingul unei legături O-H este funcție de tăria legăturii de hidrogen, legăturilor puternice corespunzându-le

frecvențe mici iar celor slabe frecvențe mari. Rezultă că benzile situate la frecvențe ridicate sunt caracteristice pentru grupuri OH definind legături OH...O (punți de hidrogen) slabe, în vreme ce benzile largi de la frecvențe scăzute caracterizează legături de hidrogen puternice, similare celor ce pot fi întâlnite în moleculele de apă; banda de absorbție de la $\sim 3160\text{ cm}^{-1}$ poate fi atribuită unei legături de hidrogen extrem de puternice, implicit stretchingului OH-P(Al) din crandallit. Benzile de absorbție situate la aproximativ aceeași frecvență au fost semnalate și de de Ross (1974a și b) la 3140 cm^{-1} în spectrul crandallitului sintetic și la 3100 cm^{-1} în spectrul wavellitului, Constantinescu *et al.* (1999) în spectrul crandallitului din Peștera Cioclovina Uscată, la 3160 cm^{-1} și de Liferovich *et al.* (1999) în spectrul crandallitului din Rusia, la 3140 cm^{-1} .

În intervalul spectral cuprins între 1600 cm^{-1} și 1700 cm^{-1} apar două benzi care pot fi atribuite vibrațiilor de deformare ale moleculelor de apă (bending). Acest fapt se datorează pozițiilor diferite ocupate de moleculele de apă în structura mineralului (Blount, 1974).

Benzile de absorbție de la $\sim 1329(1)\text{ cm}^{-1}$ și $\sim 1223(3)\text{ cm}^{-1}$ pot fi atribuite vibrațiilor de deformare planară ale grupului $(\text{HPO}_4)^{2-}$, în timp ce benzile care apar în intervalul spectral $1000\text{ cm}^{-1} - 1200\text{ cm}^{-1}$ corespund vibrațiilor de valență ale grupului fosfat.

Benzile de absorbție materializate la valori ale frecvențelor mai mici de 1000 cm^{-1} pot fi considerate vibrații de valență ale grupurilor anionice (Liferovich *et al.*, 1999 ; Gevorkyan *et al.*, 1976).

GENEZĂ

În general este acceptată explicația conform căreia crandallitul din depozitele de guano fosil se formează în urma interacțiunii dintre soluțiile fosfatice, derivate prin lesivarea guanoului, și mineralele argiloase. Prezența în apropierea locurilor de prelevare a probelor care conțin crandallit a unor minerale argiloase, precum illitul și caolinitul, este un argument solid în favoarea acceptării unei asemenea geneze. Localizarea mineralului într-o zonă restrânsă, la contactul crustelor de hidroxilapatit cu masa de *terra rossa* situată pe podeaua din Sala Bivualului (masă în care prezența illitului și a caolinitului este destul de redusă), poate explica pe de o parte abundența sa scăzută și pe de alta originea Ca din rețea. Dealtfel, originea diagenetică și condiționări similare în geneza crandallitului sunt menționate de majoritatea autorilor care au tratat problema genezei crandallitului (Tercinier, 1972). Explicația prezenței exclusive a crandallitului în vecinătatea unor fosfați calcici (hidroxilapatit, brushit sau ardealit) a fost oferită de Haseman *et al.* (1950a și b) care au stabilit că mineralul precipită și este stabil doar în medii slab alcaline, similare celor care asigură stabilitatea fosfaților acizi de Ca sau a hidroxilapatitului.

BIBLIOGRAFIE

- APPLEMAN, D.E., EVANS, H.T. (1973): Indexing and least-squares refinement of powder diffraction data. U.S. Geol. Surv., Comput. Contrib., 20.
- BLOUNT, A.M. (1974): The crystal structure of crandallite American Mineralogist., 59, 41-47.
- BRUNET, F., ALLAN, D.R., REDFERN, A.T.S., ANGEL, R.J., MILETICH, R., REICHMANN, H.J., SERGENT, J., HANFLAND, M. (1999): Compressibility and thermal expansivity of synthetic apatites, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ with X = OH, F and Cl. European Journal of Mineralogy, 11, 1023 – 1035.
- CONSTANTINESCU, E., MARINCEA, Ș., CRĂCIUN, C. (1999): Crandallite in the phosphate association from Cioclovina cave (Sureanu Mts., Romania). In: Scientific works by Emil Constantinescu, vol. Mineralogy in the System of Earth Sciences, Imperial College Press.
- ELLIOTT, J.C., MACKIE, P.E., YOUNG, R.A. (1973): Monoclinic hydroxylapatite. Science, 180, 1055-1057.
- GEVORKYAN, S.V., PETRUNINA, A.A., POVARENENYKH, A.A. (1976): ir- spectroscopic and X-ray studies of crandallite group minerals. Constitution and properties of minerals, 10, 51 – 59. (in russian).
- GILKES, R.J., PALMER, B. (1983): Synthesis, properties and dehydroxylation of members of the crandallite-goyazite series. Miner. Mag., 47, 221-227.
- HASEMAN, J.F., BROWN, E.H. & WHITT, C.D. (1950a): Some reaction of phosphate with clay and hydrous oxides of iron and aluminum. Soil Sci., 70, 257-271.
- HASEMAN, J.F., LEHR, J.R., SMITH, J.P. (1950b): Mineralogical character of some iron and aluminum phosphates containing potassium and ammonium. Soil. Sci. Soc. Am. Proc., 15, 76-84.
- HILL, C., FORTI, P. (1997): Cave minerals of the world. Second Edition. National Speleological Society, Huntsville, Alabama, 239 p.
- JONES, D.W., SMITH, J.A. (1962): Structure of brushite, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Journal Chem. Soc. 1414 – 1420.
- KAY, M.I., YOUNG, R.A., POSNER, A.S. (1964): Crystal structure of hydroxylapatite. Nature, 204, 1050 – 1052.
- LIBOWITZKY, E. (1999): Correlation of O-H stretching frequencies and O-H...O hydrogen bond length in minerals. Monatsh. Chem. 130, 1047 – 1059.
- LIFEROVICH, P. R., YAKOVENCHUK, V.N., PAKHOMOVSKY, Y.A., BOGDANOVA, A.N., STUMPEL, G. (1999): Crandallite, goyazite and gorcoixite from the Kovdor massif, Rusia. Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte, 4, 145-166.
- NAKAMOTO, K., MARGOSHES, M. & RUNDLE, R.E. (1955): Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds. Journ. American Chem. Soc., 77, 6480-6486.

- NRIAGU, J.O., MOORE, P.B. (1984): Phosphate minerals: Their properties and general modes of occurrence. In: Phosphates minerals. Chap. 1, 1 – 136, Springer Verlag, Berlin, Germania.
- PALACHE, C., BERMAN, H., FRONDEL, C. (1951): The system of mineralogy. II, John Wiley and Sons, New York., 1124 p.
- ROSS, S., D. (1974a): Sulphates and other oxy-anions group IV. In: Farmer, V., C. The infrared spectra of minerals, Mineralogical Society Monograph, 4, London, Chapter 18, 423 – 444.
- ROSS, S., D. (1974b): Phosphates and other oxy-anions of group V. In: Farmer V. C. The infrared spectra of minerals, Mineralogical Society Monograph, 4, London, 383-422.
- SAKAE, T., NAGATA, H., SUDO, T. (1978): The crystal structure of synthetic calcium phosphate-sulfate hydrate, $\text{Ca}_2\text{HPO}_4\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and its reaction to brushite and gypsum. American Mineralogist, 62, 520-527.
- SLADE, P.G. (1974): The synthesis of crandallite $\text{CaAl}_3\text{H}[(\text{OH})_6/(\text{PO}_4)_2]$. N. Jb. Mineral. Mh., 1, 22-27.
- TERCINIER, M.G. (1972): La crandallite, phosphate naturel répandu dans les sols et souvent abondant dans les produits de remplissage des carsts. C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. D, 274, 1445-1448.
- UDUBAȘA, G., ILINCA, G., MARINCEA, Ș., SĂBĂU, G. & RĂDAN, S. (1992): Minerals in Romania: the state of the art 1991. Rom. J. Mineral., 75, 1-51.

PAGINA LĂSATĂ ALBĂ INTENȚIONAT