

LA TRANSFORMATION ARAGONITE–CALCITE DANS LES CORAUX FOSSILES. RELATION AVEC LA THERMOLUMINESCENCE

MAX GANTEAUME¹, ALAIN BAUMER², DOMINIQUE LAPRAZ³,
PHILIBERT IACCONI³, JEAN-EMMANUEL BOKILO⁴, MICHEL BERNAT⁴
et CHRISTIAN ZAHRA¹

¹ *Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie, UPR-CNRS 7461,
26, Rue du 141e RIA, 13003 Marseille (France)*

² *Institut de Géodynamique, URA-CNRS 1279, Université de Nice-Sophia Antipolis,
Parc Valrose, 06034 Nice Cedex (France)*

³ *Laboratoire d'Emission Electronique et de Luminescence, Université de Nice-Sophia Antipolis,
Parc Valrose, 06034 Nice Cedex (France)*

⁴ *Laboratoire de Géochimie Isotopique, URA-CNRS 132, Université de Nice-Sophia Antipolis,
Parc Valrose, 06034 Nice Cedex (France)*

(Reçu le 7 mars 1990)

ABSTRACT

The aragonite fossil corals exhibit an intense natural thermoluminescence between 300 °C and 450 °C. The transformation of this biogenic aragonite into calcite begins at 260 °C and is completed around 450 °C. It is accompanied by a rapid loss of water and a relatively important endothermic phenomenon (dehydration and phase transition). The decarbonation of the sample begins above 550 °C.

The skeleton of the corals studied holds water whose departure, during heating, seems to induce the aragonite–calcite transition. The latter process and the thermoluminescence phenomena observed are probably linked.

RESUME

Les coraux fossiles aragonitiques présentent une thermoluminescence naturelle importante entre 300 °C et 450 °C. La transformation de cette aragonite biogène en calcite commence dès 260 °C pour s'achever vers 450 °C; elle s'accompagne d'une perte d'eau rapide et d'un phénomène endothermique relativement important (déshydratation et transition de phases). La décarbonatation de l'échantillon débute au-dessus de 550 °C.

Le squelette des coraux étudiés contient de l'eau dont l'expulsion, au cours du chauffage, semble induire la transformation aragonite–calcite. Ce dernier processus et les phénomènes de thermoluminescence enregistrés sont vraisemblablement associés.

INTRODUCTION

La luminescence thermostimulée (ou thermoluminescence) est utilisée depuis longtemps en datation archéologique ou géologique, à partir de minéraux spécifiques contenus dans les poteries ou les roches [1]. Il paraît intéressant d'employer cette méthode pour dater les coraux aragonitiques [2].

Les propriétés thermoluminescentes de la calcite sont assez bien connues [3–7]; en revanche, celles de l'aragonite le sont moins [4,8–11] et concernent peu de composés d'origine biologique [9–11]. N'Guyen [11] relate les difficultés rencontrées au cours des essais de datation des coraux jeunes (aragonite); il conclut que, seule, celle des coraux anciens (calcite) est possible.

Les courbes de thermoluminescence correspondent aux variations de l'émission photonique, enregistrées au cours du réchauffement d'un échantillon ayant préalablement subi une irradiation ionisante (UV, X, γ); il est donc nécessaire de connaître les réactions susceptibles de se produire lors du chauffage des aragonites coralliennes. Sachant que la transformation aragonite–calcite a lieu dans l'intervalle de température où la thermoluminescence est observée, il est indispensable d'étudier avec précision cette transition polymorphique. Dans ce but, diverses techniques expérimentales sont mises en jeu: analyses chimiques (dont la quasi-totalité est réalisée au Service Central d'Analyse du CNRS), diffraction des rayons X, calorimétrie différentielle à balayage, thermogravimétrie, thermodésorption et spectrométrie infrarouge (par transmission).

Les résultats obtenus doivent permettre d'expliquer les phénomènes de luminescence afin de les exploiter dans le cadre de déterminations géochronologiques.

PARTIE EXPERIMENTALE

Echantillons

Les trois échantillons de coraux proviennent de l'île d'Elfaté qui appartient à l'archipel de Vanuatu (ex-Nouvelles Hébrides) et dont les deux tiers de la superficie sont occupés par des terrasses calcaires récifales. Deux d'entre eux (ERA₁ et EMA₂) ont été prélevés au nord-ouest de l'île (plateau de Malafao); le troisième (ETA₃) est originaire de la région sud-ouest (pointe Tukutuk). Les données analytiques concernant ces coraux sont rassemblées dans le Tableau 1.

A des fins de comparaison, deux échantillons supplémentaires ont été testés. L'un, issu d'une coquille de strombe (mollusque), est aussi une aragonite biogène; l'autre, une aragonite radiée polycristalline, est d'origine minérale.

TABLEAU 1

Données analytiques concernant les échantillons de corail

Principaux constituants	Echantillon (Age)		
	ERA ₁ (190 000 ans) (Dosage en %)	EMA ₂ (9000 ans) (Dosage en %)	ETA ₃ (90 000 ans) (Dosage en %)
Na ₂ O	0,27	0,46	0,28
MgO	0,14	0,16	0,15
CaO	52,08	52,60	52,36
SrO	0,99	0,97	0,92
BaO	< 0,001	< 0,001	0,001
U ₃ O ₈	< 0,001	< 0,001	< 0,001
MnO	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Fe ₂ O ₃	0,009	0,006	0,005
CO ₂	42,75	42,75	42,87
P ₂ O ₅	0,05	0,09	0,05
H ₂ O	≈ 2,1	≈ 2,1	≈ 2,1
C _{org}	≈ 0,2	≈ 0,2	≈ 0,2

Méthodologie, appareillage, mode opératoire

Thermoluminescence naturelle

La thermoluminescence naturelle (TLN) correspond à l'émission observée sur un échantillon analysé pour la première fois en thermoluminescence (TL). Cette émission est induite par la radioactivité du site de prélèvement; son intensité dépend de la dose absorbée, donc de l'activité ambiante et du temps écoulé entre la cristallisation du minéral et son échantillonnage (par conséquent de son âge).

Les diverses expériences sont réalisées sur un appareillage de thermoluminescence prototype précédemment mis au point [7,12].

Les mesures sont effectuées sur une prise d'essai de 4 mg chauffée de la température ambiante à 450 °C, à la vitesse de 1800 °C h⁻¹.

Diffraction des rayons X

L'analyse radiocristallographique par diffraction des rayons X permet d'étudier qualitativement et quantitativement la transformation aragonite-calcite.

Principe de l'analyse radiocristallographique quantitative. Dans le diagramme de poudre d'un mélange à deux phases homogènes cristallisées, le rapport des intensités des raies de deux constituants dépend de celui de leur concentration. Le dosage est effectué à l'aide d'un diffractomètre à compteur CGR Theta 60 qui permet de mesurer les valeurs de ces intensités.

L'analyse radiocristallographique quantitative reste valable tant que les diverses phases à doser sont constituées de particules morphologiquement

semblables (comme dans le cas présent). Elle a été appliquée, par de nombreux auteurs, à divers systèmes [13–19].

Application au mélange aragonite–calcite. Cette méthode est appliquée au mélange binaire aragonite–calcite. Les raies choisies pour le dosage sont les suivantes: $d = 0,340$ nm (hkl 111) pour l'aragonite; $d = 0,303$ nm ($hk.l$ 10.4) pour la calcite.

La comparaison de l'amplitude des pics au-dessus du fond continu, pour une série de mélanges témoins connus aragonite–calcite (cette dernière obtenue par chauffage de l'aragonite à 500°C), permet de tracer la courbe d'étalonnage: rapport des intensités des raies en fonction de la composition du binaire.

Les divers échantillons testés sont préparés par traitement thermique (sous courant d'air) de l'aragonite corallienne à différentes températures (250, 260, 270, 280, 290, 300, 350, 400, 450, 470 et 500°C), avec arrêt du chauffage dès que la valeur choisie est atteinte.

Calorimétrie différentielle à balayage

Les expériences de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sont réalisées avec un thermoanalyseur Du Pont 990 géré automatiquement par un microordinateur CBM 3032 (avec possibilité de travailler au-dessous de la température ambiante par refroidissement à l'azote liquide).

L'échantillon dont la masse initiale est d'environ 20 mg, est chauffé de 0°C à 530°C à la vitesse de $1200^\circ\text{C h}^{-1}$, sous air ambiant en atmosphère confinée.

Thermogravimétrie

Les expériences de thermogravimétrie (TG) sont réalisées à l'aide d'un thermoanalyseur Setaram G 70 (légèrement modifié) piloté par un microordinateur CBM 4032.

L'échantillon dont la masse est d'environ 100 mg est chauffé de 20°C à 900°C (température mesurée dans le tube de la thermobalance au niveau du creuset en platine par un thermocouple chromel–alumel) à la vitesse de 60°C h^{-1} (vitesse minimale de l'appareil permettant de bien séparer les divers phénomènes), dans un courant gazeux dont la constance du débit ($4\text{ dm}^3\text{ h}^{-1}$) est assurée à la fois par le détendeur et la vanne débitmétrique placée sur la canalisation en amont de la balance.

Les données sont stockées par le microordinateur pour être traitées ultérieurement, tandis que, parallèlement, le déroulement de l'expérience est visualisé par l'enregistrement des courbes TG et T (en fonction du temps) sur un potentiomètre Sefram Servorac.

Au cours de ce travail, trois gaz vecteurs de très grande pureté sont utilisés: azote C, azote-oxygène K (air reconstitué) et dioxyde de carbone N 48, tous fournis par Air Liquide.

Traitements thermiques

Suivant la température de consigne choisie (θ), les traitements thermiques sont pratiqués à l'aide de deux appareillages différents: (i) $\theta < 900^\circ\text{C}$, la thermobalance Setaram est utilisée dans des conditions analogues à celles des expériences de thermogravimétrie et (ii) $\theta > 900^\circ\text{C}$, un four Adamel 50-V2 (1500°C) est mis en oeuvre; il est équipé d'un programmeur-régulateur électronique de construction locale. Le tube laboratoire en alumine étanche (placé dans le moufle) permet de travailler en atmosphère contrôlée par circulation gazeuse; les écrans qui l'équipent, en réduisant considérablement le gradient thermique, homogénéisent la température au niveau de l'échantillon. Ce dernier (masse: 100 mg environ), placé dans un creuset en platine suspendu au centre du four, est chauffé à la vitesse de 160°C h^{-1} , sous balayage gazeux (azote C ou azote-oxygène K) à débit constant ($10\text{ dm}^3\text{ h}^{-1}$).

La température, mesurée par un thermocouple platine rhodié 10%–platine fixé à proximité du creuset, est enregistrée sur un potentiomètre Sefram Servorac.

La variation de la masse de l'échantillon est déterminée par pesée à l'ambiance avant et après le traitement thermique.

Thermodésorption

L'analyse des gaz, émis par l'échantillon au cours de sa décomposition (EGA), est effectuée par thermodésorption à l'aide d'un spectromètre de masse Balzers QMG 120.

L'échantillon dont la masse est d'environ 4 mg est chauffé à la vitesse de $1200^\circ\text{C h}^{-1}$ sous vide poussé, entre 20°C et 550°C (avant sa décarbonation). L'analyse des gaz émis a porté plus particulièrement sur l'eau, le dioxyde et le monoxyde de carbone, l'hydrogène, l'oxygène et quelques hydrocarbures.

Spectrométrie infrarouge

Les expériences de spectrométrie infrarouge par transmission sont réalisées avec un appareil Perkin-Elmer 225.

Les pastilles (13 mm de diamètre) sont constituées d'un mélange de 3 mg ou 9 mg d'échantillon et de 300 mg de bromure de potassium comprimé dans un moule d'acier sous une pression de 10^8 Pa . Celles-ci sont ensuite chauffées à 240°C , pendant 3 h, afin d'éliminer l'eau adsorbée et de sécher le solvant (KBr).

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Thermoluminescence naturelle

Les expériences de thermoluminescence concernent les trois échantillons de corail (ERA₁, EMA₂ et ETA₃) et la coquille de strombe. Les mesures

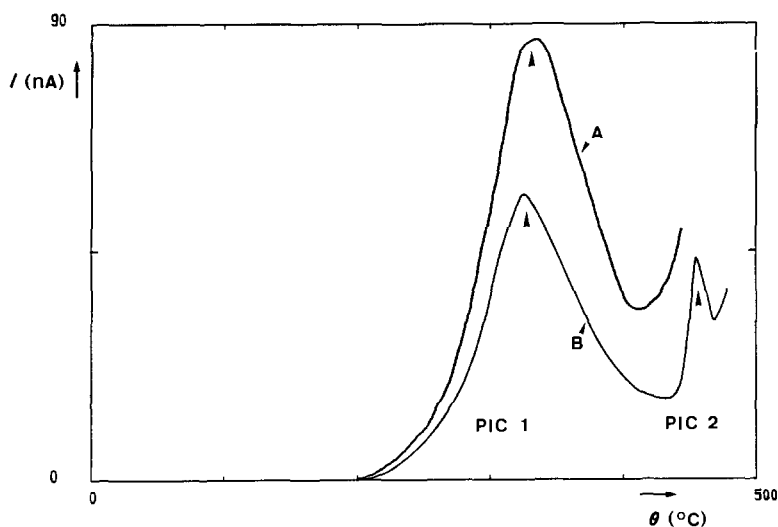


Fig. 1. Courbes de thermoluminescence naturelle (TLN) de l'échantillon de corail ERA₁: A, sans filtre; B, à travers un filtre vert ($300 \text{ nm} < \lambda < 550 \text{ nm}$).

effectuées montrent l'existence d'un large pic de TLN, très intense, dont le sommet se situe entre 332°C et 355°C selon les échantillons (pic 1, courbes A et B, Fig. 1; Tableau 2). Sa composition spectrale est constituée par une bande d'émission étendue, centrée autour de 550 nm (spectre A, Fig. 2) et semblable au spectre de fluorescence de l'aragonite (spectre B, Fig. 2).

Un second pic, très étroit, est observé, autour de 450°C (pic 2, courbe B, Fig. 1; Tableau 2), en atténuant l'émission du corps noir à l'aide d'un filtre vert MTO ($300 \text{ nm} < \lambda < 550 \text{ nm}$).

Diffraction des rayons X

Sur la Fig. 3, il est aisé de suivre l'évolution du système aragonite–calcite, dans le corail fossile, en fonction de la température. Le pourcentage de calcite présente dans les divers échantillons analysés, est déterminé à l'aide

TABLEAU 2

Pics de thermoluminescence naturelle propres aux échantillons d'aragonite biogène

Echantillon	Température du pic 1 (sommet) ($^\circ\text{C}$)	Température du pic 2 (sommet) ($^\circ\text{C}$)
ERA ₁	355	450
EMA ₂	352	450
ETA ₃	332	450
Strombe	351	470

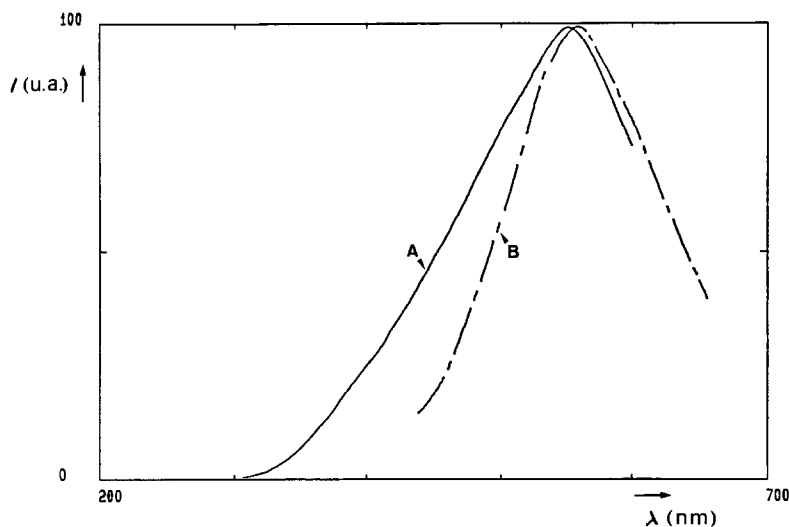


Fig. 2. Etude spectrale de l'émission de (A) thermoluminescence naturelle et (B) fluorescence à 20 °C ($\lambda_{\text{excitation}} = 320 \text{ nm}$) pour l'échantillon de corail ERA₁.

de la courbe étalon précédemment établie à partir de mélanges témoins. L'incertitude sur ces données est de l'ordre de 5%.

Ainsi, à la pression atmosphérique, la transformation de cette aragonite en calcite commence dès 260 °C, valeur en accord avec les résultats de N'Guyen [11]. A 300 °C, son taux est de 50%; à 400 °C, alors que le

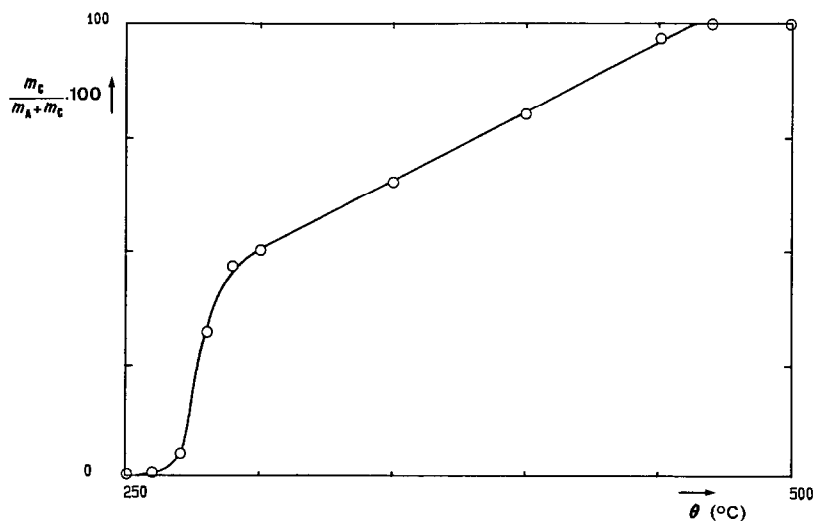


Fig. 3. Evolution du système aragonite-calcite (pour l'échantillon de corail ERA₁) en fonction de la température, à la pression atmosphérique. m_A , quantité d'aragonite; m_C , quantité de calcite.

processus débute à peine pour l'aragonite minérale (placée dans les mêmes conditions) [20–24], il atteint ici 80%. La transition est totale au-delà de 460 °C.

La plage de température dans laquelle cohabitent les deux phases polymorphes, est donc abaissée d'environ 150 °C pour les aragonites biogènes par rapport à celles d'origine minérale.

Il faut enfin noter que les divers diffractogrammes, relatifs aux échantillons traités à une température inférieure à 550 °C, ne comportent aucune des raies propres à l'oxyde de calcium; cette observation tend à démontrer que, jusque-là, la décarbonatation n'a pas encore débuté de manière significative.

Calorimétrie différentielle à balayage

La transformation aragonite–calcite est un processus faiblement endothermique. Celui-ci se manifeste par un pic sur la courbe d'analyse thermique différentielle: autour de 450 °C pour les aragonites minérales [21], autour de 260 °C pour les coraux [11]. Mais, dans tous les cas, le phénomène est mal connu; une étude complémentaire s'avère donc nécessaire.

Aragonite des coraux

Toutes les mesures effectuées sur le corail sont très reproductibles. Le thermogramme DSC de la Fig. 4 (courbe A) correspond à l'échantillon ERA₁. L'effet endothermique qui s'étale entre 20 °C et 200 °C, est dû à l'expulsion des phases physisorbées; le phénomène exothermique de faible

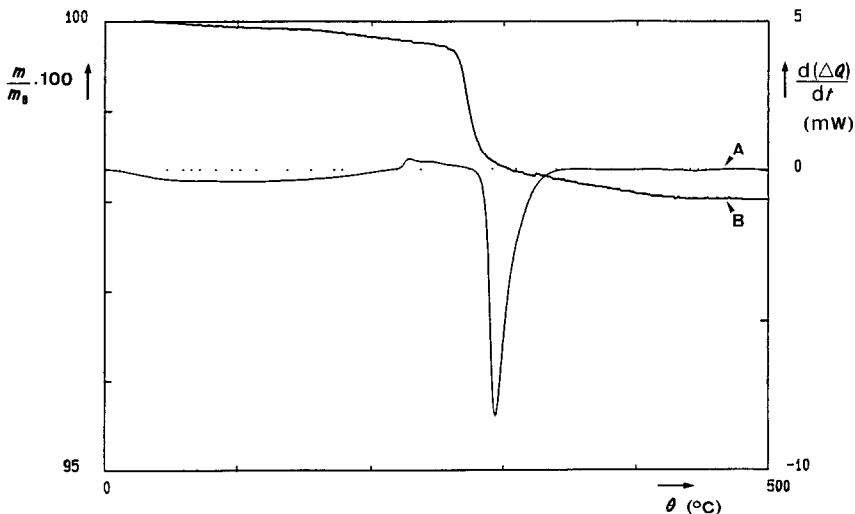


Fig. 4. Courbes d'analyse thermique sous air de l'échantillon de corail ERA₁: A, thermogramme DSC; B, thermogramme TG.

amplitude qui se produit de 220°C à 270°C, peut avoir pour origine l'oxydation de la matière organique présente dans le matériau.

A sa suite, entre 270°C et 345°C, apparaît un pic endothermique, très bien marqué et assez important, qui culmine vers 290°C. Cet accident thermique survient dans la plage de température relative à la transformation de l'aragonite biogène en calcite; mais l'énergie mise en jeu

$$\Delta H = (22\,800 \pm 200) \text{ J kg}^{-1}$$

est beaucoup plus importante que celle ayant trait à la transition polymorphique: $\Delta H = 2090 \text{ J kg}^{-1}$ [25] et $\Delta H = 1670 \text{ J kg}^{-1}$ [26] (valeurs calculées à partir des enthalpies de formation des deux phases polymorphes, rapportées dans la littérature). Par conséquent, le phénomène observé ne doit pas être imputé uniquement à ce dernier processus.

Au-delà de 345°C et jusqu'à 530°C, le thermogramme reste plat.

Aragonite d'une coquille de mollusque

Avec l'aragonite d'une coquille de strombe, il n'y a pas de pic sur la courbe d'analyse thermique qui oscille autour de la ligne de base. La partie exothermique (250–400°C) est certainement due à l'oxydation de la matière organique.

Aragonite d'origine minérale

Le thermogramme DSC de la Fig. 5 (courbe A) a trait à l'aragonite radiée polycristalline. En dehors de la désorption (100–280°C), il ne recèle pas d'accident notable jusqu'à l'apparition d'un pic endothermique (390–470°C),

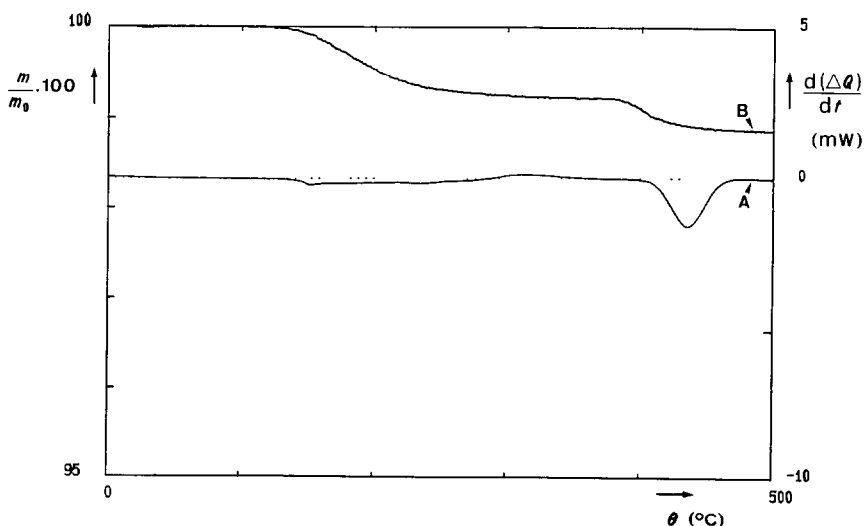


Fig. 5. Courbes d'analyse thermique sous air de l'échantillon d'aragonite radiée polycristalline: A, thermogramme DSC; B, thermogramme TG.

de faible amplitude mais bien marqué, dont le sommet est situé autour de 425 °C. L'énergétique de ce phénomène

$$\Delta H = (7400 \pm 100) \text{ J kg}^{-1}$$

qui survient dans l'intervalle de température où a lieu la transformation de l'aragonite minérale en calcite, est supérieure, elle aussi, aux données de la littérature concernant ce processus.

Thermogravimétrie

Aragonite des coraux

Toutes les mesures effectuées sur les différents échantillons de corail sont très reproductibles et les thermogrammes, correspondant à chacun d'eux, sont quasiment identiques.

Ainsi, sous courant d'air, comme le montre le thermogramme TG de la Fig. 4 (courbe B), propre au corail ERA₁, la perte de masse débute dès que le chauffage commence et se poursuit lentement jusqu'à 250 °C, en s'accroissant légèrement entre 150 °C et 210 °C; elle représente $(0,31 \pm 0,04)$ % de la masse initiale de l'échantillon (m_0).

A sa suite, entre 250 °C et 330 °C, une nouvelle perte a lieu, beaucoup plus rapide et plus importante que la précédente; puis la courbe tend vers un palier. Cette dernière variation de masse, $(1,77 \pm 0,04)$ % de m_0 , et le pic endothermique, présent sur le thermogramme de DSC (courbe A, Fig. 4), sont concomitants.

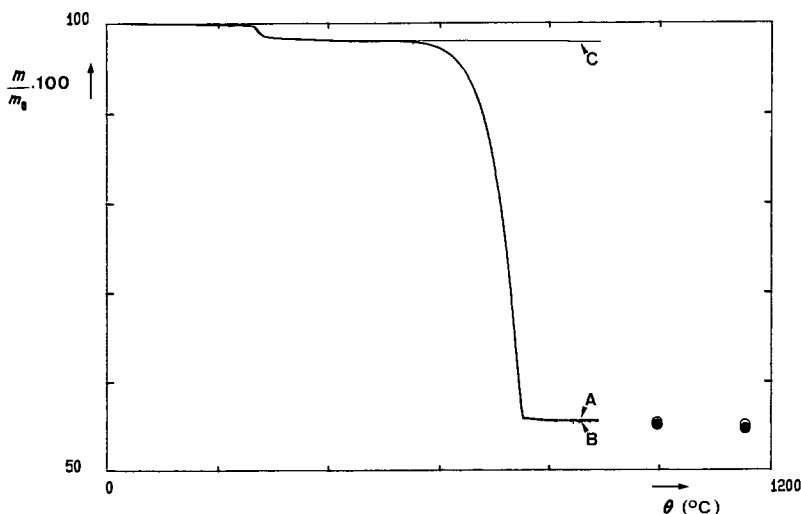


Fig. 6. Courbes de thermogravimétrie de l'échantillon de corail ERA₁ chauffé sous diverses atmosphères: A, air; B, azote; C, dioxyde de carbone. Les points correspondent aux traitements thermiques effectués à $\theta > 900$ °C: ○, air; ●, azote.

La décarbonatation du matériau débute au-delà de 550 °C; elle est pratiquement achevée à 750 °C (courbe A, Fig. 6). La perte de masse totale, mesurée à 900 °C, est de 44,4% (de m_0), résultat qui, compte tenu des pertes précédant la thermolyse du carbonate proprement dit, est inférieur à la valeur théorique (43,1% au lieu de 44%, pourcentages relatifs à CaCO_3). Cette dernière est pratiquement atteinte à plus haute température (Fig. 6). Ainsi, par traitement thermique à 1150 °C pendant 10 h, la valeur obtenue pour la décarbonatation, corrigée des pertes parasites, est de $(43,7 \pm 0,1)\%$ (taux rapporté à CaCO_3).

Sous courant d'azote, le processus de décomposition thermique du corail est en tout point identique à celui qui vient d'être décrit: les thermogrammes TG respectifs se superposent (courbes A et B, Fig. 6). Ce résultat démontre que l'oxydation de la matière organique, si elle a lieu, n'affecte pas de manière significative le bilan pondéral de la thermolyse.

En calcinant l'échantillon à des températures supérieures à 900 °C, la perte de masse croît encore (Fig. 6); elle est légèrement supérieure à celle qui est mesurée sous courant d'air dans les mêmes conditions: $(43,8 \pm 0,1)\%$ pour la décarbonatation (valeur exprimée en pourcentage de CaCO_3).

Sous courant de dioxyde de carbone, la courbe TG est confondue avec les deux précédentes jusqu'à 550 °C; par contre, la décarbonatation de l'échantillon n'a toujours pas commencé à 900 °C (courbe C, Fig. 6). Il est donc raisonnable de penser qu'aucune décomposition de carbonate ne se produit avant 550 °C, ce qui tend à confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X (absence de CaO).

Aragonite d'une coquille de mollusque

La courbe TG d'une coquille de strombe est sensiblement différente de celle du corail. La perte de masse enregistrée à 550 °C ne représente que 1,4% de m_0 (contre 2,1% pour les coraux); elle s'effectue principalement entre 190 °C et 300 °C, mais avec une vitesse plus faible que dans le cas de l'aragonite corallienne. Ce résultat va de pair avec l'allure générale du thermogramme DSC. La part de la désorption dans ce bilan n'est pas importante: 0,3% de m_0 à 150 °C.

Là encore, la décarbonatation débute après 550 °C. La perte de masse totale, mesurée à 900 °C, est de 44,5% (de m_0).

Aragonite d'origine minérale

Le thermogramme TG de l'aragonite radiée (courbe B, Fig. 5) comporte une première perte de masse entre 100 °C et 300 °C qui se termine par un palier; elle est faible: 0,8% de la masse initiale de l'échantillon.

A 390 °C, débute une seconde perte qui s'achève avant 550 °C et ne représente que 0,3% de m_0 ; elle se produit en même temps que le pic endothermique observé sur le thermogramme DSC de la Fig. 5 (courbe A).

La décomposition du carbonate dont la plus grande partie s'effectue avant 850°C , survient ensuite. La perte de masse totale, enregistrée à 900°C , atteint 43,7% de m_0 .

Les résultats de thermogravimétrie montrent que le pic endothermique, enregistré en calorimétrie différentielle à balayage, s'accompagne d'une perte de masse relativement importante.

Thermodésorption

Aragonite des coraux

Les principaux résultats relatifs à l'analyse des gaz émis par le corail ERA₁ durant sa thermolyse, sont rassemblés sur la Fig. 7; l'intensité de plaque du spectromètre de masse (proportionnelle à la pression partielle de la phase analysée dans l'atmosphère entourant le solide en décomposition) y est représentée en fonction de la température.

Le composé principalement détecté est l'eau (courbe A).

Le début de la courbe rend compte de la présence, dans le solide, d'une partie résiduelle de la phase adsorbée non expulsée lors de la mise sous vide de l'échantillon. Puis, entre 280°C et 350°C , un pic (assez intense et bien marqué) qui culmine à 300°C , traduit un enrichissement en eau de la phase gazeuse; il correspond aux accidents décelés sur les thermogrammes DSC et TG de la Fig. 4. Le reste de la courbe ne comporte pas de variations significatives autour d'un palier résiduel.

Dans l'intervalle de température considéré (20 – 500°C), le dioxyde de carbone est présent en faible quantité (négligeable vis-à-vis de celle de l'eau

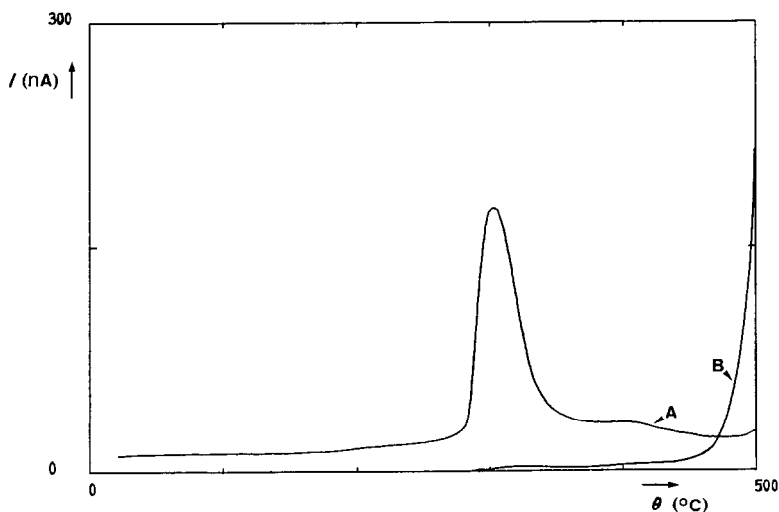


Fig. 7. Courbes de thermodésorption de l'échantillon de corail ERA₁: A, eau; B, dioxyde de carbone.

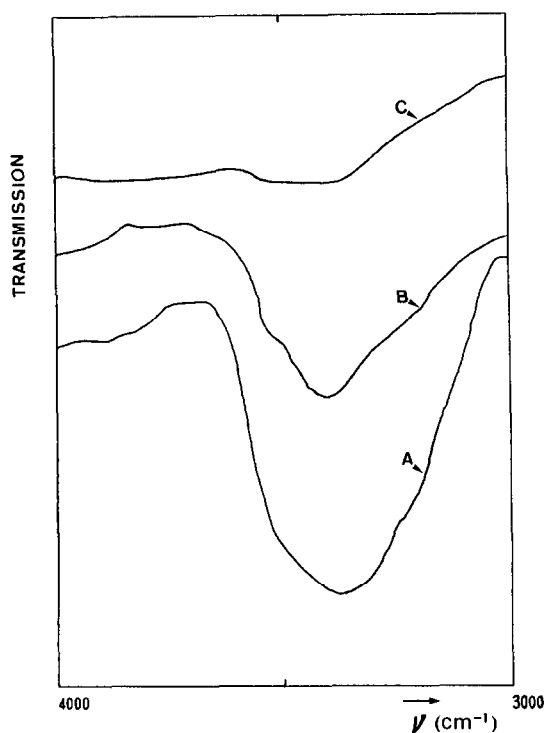


Fig. 8. Spectres d'absorption infrarouge du corail ERA₁: A et B, après chauffage à 240 °C (pour deux concentrations de l'échantillon dans la pastille, respectivement ≈ 3% et ≈ 1%); C, après chauffage à 500 °C (concentration ≈ 1%).

entre 280 °C et 350 °C); il devient le principal constituant de la phase gazeuse après 500 °C, lorsque la décarbonatation commence (courbe B).

Les autres gaz détectés, existant sous forme de traces, n'ont pas d'influence sur le bilan énergétique et pondéral de la thermolyse.

Aragonite d'une coquille de mollusque

Dans le cas de la coquille de strombe comme dans celui du corail, les vapeurs émises entre 20 °C et 350 °C sont presque essentiellement constituées d'eau, avec un pic (190–350 °C) qui a son sommet à 290 °C.

Avant la décarbonatation qui débute à 500 °C sous vide, le départ de dioxyde de carbone, à 280 °C puis dans l'intervalle 300–450 °C, provient vraisemblablement de la destruction de la matière organique.

L'eau qui s'échappe de l'échantillon entre 250 °C et 500 °C, provient de la décomposition d'un hydroxyde ou existe déjà dans le matériau de départ.

Spectrométrie infrarouge

Les résultats des expériences de spectrométrie infrarouge, effectuées sur le corail ERA₁, sont représentés à la Fig. 8. Les spectres A et B possèdent une large bande d'absorption, comprise entre 3600 cm⁻¹ et 3000 cm⁻¹, dont

l'intensité diminue avec la concentration de l'aragonite dans la pastille analysée ($\approx 3\%$ pour A et $\approx 1\%$ pour B): elle caractérise l'eau. Le spectre C (concentration du corail $\approx 1\%$) montre que, dans l'échantillon préalablement chauffé à 500°C et transformé en calcite, cette phase a presque totalement disparu.

Ces données sont en accord avec celles de thermodésorption. Elles confirment la présence d'une eau fortement liée à l'aragonite corallienne, toujours présente dans le matériau après élimination de la phase adsorbée (240°C) et dont l'expulsion est pratiquement achevée à 500°C .

Contrairement à l'eau adsorbée, celle-ci n'est pas fixée au solide suivant un processus réversible. En effet, un échantillon de corail ERA₁, déshydraté à 500°C puis placé pendant 250 h dans une enceinte saturée en humidité (à la pression atmosphérique), ne reprend que 0,3% environ de sa masse initiale. Les résultats de spectrométrie infrarouge, relatifs à ces expériences, montrent que cette eau est éliminée dès 240°C (le matériau est alors identique à celui qui correspond au spectre C de la Fig. 8); il s'agit vraisemblablement d'une phase incluse dans le réseau de l'aragonite ou fortement liée au carbonate.

DISCUSSION

Les principaux résultats expérimentaux concernant le corail fossile sont rassemblés dans le Tableau 3.

Le phénomène de TLN correspondant au pic 1, large et intense, qui apparaît entre 250°C et 400°C , est vraisemblablement associé à la transformation aragonite-calcite. En effet, cette dernière a bien lieu dans ce même intervalle de température comme le prouvent les dosages effectués par analyse aux rayons X.

De plus, la transition polymorphique s'accompagne d'un départ d'eau (détecté par thermodésorption et spectrométrie infrarouge) qui est la cause

TABLEAU 3
Principaux résultats expérimentaux concernant le corail

Technique d'analyse	Température ($^\circ\text{C}$)		
	20–260	260–450	450–550
TLN		Pic (330–350)	Pic (450)
Diffraction RX	Aragonite	Aragonite + calcite	Calcite
DSC		Pic endothermique (330)	
TG		Perte de masse	
AEG		H ₂ O	(H ₂ O + CO ₂)
Spectrométrie IR	H ₂ O	H ₂ O	(H ₂ O)

quasi essentielle des accidents enregistrés sur les thermogrammes de DSC et de TG.

Cette observation n'est pas surprenante car la présence d'eau, dans le réseau des carbonates, est un fait bien connu. Ainsi, la monohydrocalcite ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) est un minéral décrit depuis fort longtemps [27]; elle possède des courbes d'analyse thermique (TG et ATD) [28] semblables à celles des coraux (pour les températures de déshydratation et de décarbonatation notamment).

Très récemment, Gaffey [29] a étudié, par spectroscopie dans le visible et le proche infrarouge (en réflexion), les différents types d'eau et d'ions hydroxyle rencontrés dans les carbonates biogènes. Si l'importance de la phase adsorbée dépend de la texture des échantillons, l'eau liquide est présente, dans la plupart de ceux-ci, sous forme d'inclusions fluides; de plus, certaines aragonites contiennent de l'eau liée au carbonate et/ou de l'hydroxyde de calcium. Pour cet auteur, l'eau expulsée par chauffage entre 100°C et 1000°C , représente entre 1% et 3% de la masse initiale suivant les échantillons testés; ce résultat et celui des mesures réalisées ici sur les coraux (1,9%), sont en très bon accord.

Si le squelette des coraux fossiles contient $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la proportion de cette phase dans le solide doit être très faible; en effet, il n'est pas possible de la mettre en évidence avec les techniques expérimentales mises en oeuvre au cours de ce travail: spectrométrie infrarouge (absence de la bande à 3644 cm^{-1} [30]) et thermogravimétrie (absence de perte de masse entre 400°C et 500°C [31]).

La caractérisation de l'eau d'adsorption est relativement facile. Par contre, les méthodes d'investigation utilisées ici ne permettent pas de faire la distinction entre H_2O incluse et H_2O liée à CaCO_3 . Si ce dernier type est retenu, la formule chimique du squelette corallien peut s'écrire: $\text{CaCO}_3 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$. Les pertes de masse mesurées (pour la déshydratation et la décarbonatation du corail) et les valeurs calculées à partir de la formule précédente (pour les mêmes processus), sont concordantes (Tableau 4).

TABLEAU 4

Comparaison des pertes de masse expérimentales (corail ERA₁) et calculées (composé $\text{CaCO}_3 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$) correspondant aux processus de déshydratation et de décarbonatation

Processus	Valeurs calculées pour $\text{CaCO}_3 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$ (%)	Valeurs expérimentales pour le corail (%)
Déshydratation ($250\text{--}500^\circ\text{C}$)	1,77	1,78
Décarbonatation ($500\text{--}1150^\circ\text{C}$)	43,2	42,9

TABLEAU 5

Relation entre la transformation aragonite–calcite et le départ d'eau incluse ou liée

Température (°C)	Calcite (%)	Eau incluse ou liée (%)
250	0	100
260	<1	98
270	5	82
280	32	42
290	48	28
300	50	23
350	65	13
400	80	6
450	96	2
470	100	<1
500	100	0

Quelle que soit la nature de l'eau (incluse ou liée) présente dans le solide, il est plausible d'admettre l'existence d'une corrélation entre son expulsion et le déclenchement du processus de transformation de l'aragonite en calcite (comme le montrent les résultats rassemblés dans le Tableau 5).

Ainsi, dans le cas du corail fossile, le pic de TLN, intense et large, qui culmine vers 330–355 °C (pic 1), serait en relation directe avec la transformation aragonite–calcite, le départ d'eau ayant pour conséquence d'initier plus rapidement ce processus. Le pic étroit de TLN, à 450 °C (pic 2), pourrait être la phase finale de cette transition polymorphique; en effet, le domaine de température 400–500 °C correspond bien à celui dans lequel a lieu la transformation de l'aragonite d'origine minérale en calcite.

CONCLUSIONS

A l'issue de cette étude sur les coraux fossiles, deux conclusions peuvent être formulées.

La première a trait à la concomitance du processus de transformation de l'aragonite en calcite et de l'expulsion de l'eau présente dans le solide. Une corrélation, entre ces deux phénomènes, existe: le départ de l'eau induit la transition dès 260 °C.

La deuxième concerne l'exploitation, à des fins de datation, des pics de thermoluminescence naturelle. Parmi ces derniers, celui qui peut être utilisé à cause de son intensité importante, se situe exactement dans la plage de température correspondant à la transformation aragonite–calcite et semble directement associé à celle-ci. Cette concordance peut donc remettre en cause l'utilisation de la thermoluminescence dans le cadre des déterminations géochronologiques relatives à ces fossiles. Mais, en supposant que le

pic observé est la somme de la thermoluminescence acquise au cours des âges et des phénomènes luminescents quantitatifs liés au départ d'eau et à la transition de phases, la datation des coraux devrait alors être possible.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient Messieurs B. Guilhot et D. Daviller, de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, pour les analyses réalisées en thermodésorption.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M.J. Aitken, Thermoluminescence Dating, Academic Press, London, 1985.
- 2 J.-E. Bokilo, Thèse Doct., Univ. Sci. Terre, Nice, 1989.
- 3 W.L. Medlin, J. Chem. Phys., 30 (1959) 451.
- 4 W.L. Medlin, J. Opt. Soc. Am., 53 (1963) 1276.
- 5 W.L. Medlin, Phys. Rev., 135 (1964) 1770.
- 6 D. Lapraz et P. Iacconi, Phys. Status Solidi A, 36 (1976) 603.
- 7 D. Lapraz, Thèse Doct., Etat Sci. Phys., Nice, 1980.
- 8 W.L. Medlin, J. Phys. Chem., 65 (1961) 1172.
- 9 N.M. Johnson, J. Sediment. Petrol., 30 (1960) 305.
- 10 N.M. Johnson et R.L. Blanchard, Am. Mineral., 52 (1967) 1297.
- 11 P.N'Guyen, Thèse Doct., 3ème Cycle Sci. Terre, Bordeaux, 1978.
- 12 P. Iacconi, Thèse Doct., Etat Sci. Phys., Nice, 1979.
- 13 M. von Euw, Silic. Ind. (Bruxelles), 14 (1949) 241.
- 14 W.L. De Keyser, Silic. Ind. (Bruxelles), 16 (1951) 296.
- 15 W. Hugues et H. Smith, Analyst (London), 77 (1952) 179.
- 16 C. Legrand, J. Rech. C.N.R.S., 4 (1952) 181.
- 17 R. Tertian, R. Houssemaine, C. Legrand et R. Tertian, Bull. Soc. Chim. Fr., (1953) 423.
- 18 M. Ganteaume, Thèse Doct., Etat Sci. Phys., Marseille, 1973.
- 19 J. Rouquerol, F. Rouquerol et M. Ganteaume, J. Catal., 36 (1975) 99.
- 20 W. Kleber, Neues Jahrb. Mineral. A, 75 (1940) 465.
- 21 G.T. Faust, Am. Mineral., 35 (1950) 207.
- 22 J.L. Wray et F. Daniels, J. Am. Chem. Soc., 79 (1957) 2031.
- 23 W.H. Brown, W.S. Fyfe et F.J. Turner, J. Petrol., 3 (1962) 566.
- 24 P. Gillet, Y. Gérard et C. Willaime, Bull. Mineral., 110 (1987) 481.
- 25 V.B. Parker, D.D. Wagman et W.H. Evans, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Technical Note 270-6, NBS Circular 500, Washington, 1971.
- 26 R.C. Weast (Ed.), Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Cleveland, 58ème edn., 1977-1978.
- 27 F. Krauss et W. Schriever, Z. Anorg. Allg. Chem., 188 (1930) 259.
- 28 G.F. Taylor, Am. Mineral., 60 (1975) 690.
- 29 S.J. Gaffey, J. Sediment. Petrol., 58 (1988) 397.
- 30 V.C. Farmer (Ed.), The Infrared Spectra of Minerals, Mineralogical Society, London, 1974.
- 31 C. Duval, Inorganic Thermogravimetric Analysis, Elsevier, Amsterdam, 2ème edn., 1963.