

Variations de la teneur en eau des coraux lors de la transformation aragonite → calcite

Alain Baumer ^{a,*}, Max Ganteaume ^b et Michel Bernat ^c

^a *Institut de Géodynamique U.R.A.–C.N.R.S. n° 1279, Parc Valrose, 06108 Nice Cedex 2 (France)*

^b *Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du C.N.R.S., 26 rue du 141 R.I.A., 13003 Marseille (France)*

^c *Laboratoire de Géochimie isotopique. U.R.A.–C.N.R.S. n° 132, Parc Valrose, 06108 Nice Cedex 2 (France)*

(Reçu le 22 octobre 1992)

Résumé

L'eau incluse est l'un des constituants des coraux fossiles. Nous avons mesuré par thermogravimétrie, la part d'eau adsorbée et surtout le pourcentage d'eau incluse qui semble constant pour les coraux qui ne contiennent que de l'aragonite (1,7%). Une diminution de la teneur en eau est observée quand le pourcentage de calcite augmente dans les échantillons. Les données sont obtenues par spectrométrie infrarouge, diffraction des rayons X et thermogravimétrie.

Included water in corals for the transition aragonite → calcite

Abstract

Included water is a constituent of fossil corals. We observed the existence of two types of water, adsorbed and included, (1.7%) when aragonite is the only phase of corals. A decrease of water content is determined when the percentage of calcite in the samples is increased. Data are obtained by different methods such as infrared spectrometry, X-ray diffraction and thermogravimetry.

INTRODUCTION

La stabilité des minéraux dépend des principaux facteurs thermodynamiques (milieu chimique, température, pression) qui les entourent mais aussi de leur cristalochimie. La transformation aragonite → calcite qui se produit chez les coraux fossiles est un bon exemple de phénomènes

* Correspondant.

variés et complexes. Différents processus ont été proposés et discutés [1]: dissolution de l'aragonite et précipitation in situ de calcite ou dissolution moldique de l'aragonite et remplissage par un ciment de calcite [2]. D'après certains auteurs [3–5], l'eau liquide est présente dans tous les squelettes carbonatés (2 à 3%) sous forme d'inclusions fluides et pour certains échantillons la mise en évidence d' H_2O liée ou d' OH est parfois possible et l'altération aragonite \rightarrow calcite est accompagnée d'une diminution importante de la teneur en eau [4]. Au cours d'une étude de la composition isotopique de l'eau des squelettes carbonatés récents, des teneurs en eau de l'ordre de 1% pour les aragonites et de 0,6% pour les calcites ont été trouvées [6]. Certains observent pour ces carbonates une diminution de la teneur en eau lors de la transformation aragonite \rightarrow calcite par élévation de la température et ils soulignent que pour une même quantité d'eau perdue le taux d'évolution en calcite peut dépendre de l'espèce corallienne étudiée [5]. Dans une précédente note [7], nous avons observé et décrit la transformation de l'aragonite biogène en calcite en fonction de la température de quelques coraux fossiles provenant de l'île d'Efaté de l'archipel de Vanuatu (ex Nouvelles-Hébrides). Nos résultats montraient que cette transformation commençait dès 260°C à la pression atmosphérique, avec départ d'eau (liée ou incluse) et qu'il existait une corrélation positive entre l'élimination de l'eau et le processus de transformation aragonite \rightarrow calcite.

Le but de cette étude est de savoir ce que devient l'eau incorporée dans les coraux lors de la transformation aragonite \rightarrow calcite qui s'est produite en milieu naturel et si cette transformation minéralogique entraîne des modifications des différentes teneurs en eau (adsorbée, incluse). La thermogravimétrie permet d'apprécier de très faibles variations de masse et de suivre la cinétique de décomposition thermique de ces coraux; elle est donc une méthode bien adaptée à l'étude de ce matériel.

TECHNIQUES ANALYTIQUES

Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X permet de mesurer les teneurs relatives d'aragonite et de calcite en mesurant les intensités des raies $d(111) = 0,340$ nm pour l'aragonite et $d(10.4) = 0,303$ nm pour la calcite. Les rapports des intensités des raies (111) aragonite sur (10.4) calcite sont comparés à des standards avec des variations de composition allant de 10 à 90%. La calcite mélangée à l'aragonite est mise en évidence avec certitude quand sa teneur est supérieur au pourcent.

Spectrométrie infrarouge

L'appareil utilisé est un Perkin-Elmer 225. Les échantillons ont été examinés sous pastilles KBr préparées de la façon suivante: 10 mg

d'échantillon sont finement broyés et mélangés avec 300 mg de KBr dans un mortier d'agate et sont ensuite comprimés dans un moule d'acier.

Thermogravimétrie et traitements thermiques

Les expériences de thermogravimétrie (TG) sont réalisées à l'aide d'un thermoanalyseur Sétaram G 70 piloté par un microordinateur compatible PC (Olivetti M 240). Ce dernier stocke les données concernant d'une part la masse de l'échantillon (délivrée par la balance) et d'autre part la température (mesurée par un thermocouple chromel–alumel fixé à proximité du creuset). La procédure opératoire est analogue à celle qui est décrite dans une publication précédente [7].

SITUATION ET NATURE DES ECHANTILLONS DE CORAUX

Les cinq premiers échantillons proviennent de terrasses récifales surélevées de l'île d'Efaté (archipel du Vanuatu) et l'un d'entr'eux (EPB₂) est constitué de spicules. Six autres échantillons proviennent de l'île de Lifou et le dernier (R₅) a été prélevé sur une terrasse surélevée de la côte ouest de la Guadeloupe (Caraïbes). Ces coraux sont soit de l'aragonite, soit des mélanges aragonite–calcite, seul l'échantillon R₅ est de la calcite (déterminations obtenues par diffraction des rayons X, Tableau 1). Les

TABLEAU 1

Déterminations par diffraction des rayons X des pourcentages relatifs d'aragonite et calcite de coraux et données quantitatives des différentes pertes de masse obtenues par TG pour différents intervalles de température

Echantillon	Aragonite ^a	Calcite ^a	Eau adsorbée ^b 20–250°C	Eau totale ^b 20–250°C	Eau incluse ^b 250–500°C	Carbonate total ^b	Dioxyde de carbone ^c 500–1150°C
ERA ₁	100	0	0,4	2,1	1,7	97,9	43,7
EMA ₂	100	0	0,4	2,1	1,7	97,9	43,7
ETA ₃	100	0	0,4	2,1	1,7	97,9	43,7
ETB ₅	90	10	0,3	1,9	1,6	98,1	43,8
EOB ₁	5	95	0,2	0,7	0,5	99,3	44,3
EPB ₂	68	32	0,5	2,2	1,7	97,8	44,4
Lifou 29	100	0	0,4	2,1	1,7	97,9	43,9
Lifou 27	97	3	0,3	2,0	1,7	98,0	43,8
Lifou 37	90	10	0,4	2,1	1,7	97,9	43,9
Lifou 26	70	30	0,2	1,8	1,6	98,2	43,9
Lifou 35	35	65	0,3	1,6	1,3	98,4	44,0
Lifou 22	12	88	0,2	1,0	0,8	99,0	44,2
R ₅	0	100	0,1	0,3	0,2	99,7	43,9

^a Pourcent. ^b % m_0 ; m_0 = masse initiale de l'échantillon. ^c % Carbonate.

TABLEAU 2

Analyses quantitatives de quelques éléments chimiques des coraux (Ca, Na, Mg, Sr et C) exprimés en pourcentages

Echantillon	Principaux constituants				
	Na ₂ O	MgO	CaO	SrO	C _{total}
ERA ₁	0,27	0,14	52,08	0,99	11,86
EMA ₂	0,46	0,16	52,60	0,97	11,86
ETA ₃	0,28	0,15	52,36	0,92	11,79
ETB ₅	0,30	0,17	52,40	0,98	11,83
EOB ₁	0,05	0,23	53,80	0,34	11,92
EPB ₂	0,38	4,28	47,60	0,46	11,95
R ₅	0,10	0,19	53,10	0,42	11,94
Lifou 22	0,10	0,14	53,27	0,51	11,88
Lifou 26	0,48	0,18	52,06	0,77	11,85
Lifou 27	0,59	0,15	52,50	0,84	11,74
Lifou 29	0,62	0,13	51,97	0,85	11,69
Lifou 35	0,26	0,12	52,43	0,53	11,82
Lifou 37	0,59	0,17	52,05	0,83	11,71

résultats analytiques (Tableau 2; analyses réalisées au CNRS Vernaison) indiquent peu de variations de composition chimique à l'exception de la teneur en MgO pour EPB₂. Le déplacement de la raie de diffraction (10.4) à 0,2992 nm pour cet échantillon semble indiquer que le magnésium est incorporé préférentiellement dans la calcite par rapport à l'aragonite.

RESULTATS

Spectrométrie infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge sont caractérisés par une forte bande d'absorption située entre 3700–3000 cm⁻¹ avec un maximum vers 3450 cm⁻¹. Ce résultat indique que tous les échantillons sont hydratés. Les carbonates EOB₁ et R₅ sont, d'après l'intensité de cette bande d'absorption, les moins hydratés des coraux étudiés. Après chauffage à 200°C pendant 24 h les coraux ne montrent pas une diminution significative de la teneur en eau ni à une évolution aragonite → calcite. Les échantillons chauffés jusqu'à 500°C sont transformés en calcite et ne contiennent plus d'eau; les spectres d'absorption infrarouge ne montrent aucune absorption entre 3700–3000 cm⁻¹. Des spectres de réflexion diffuse ont été réalisés par C. Depecker et P. Cordier sur le composé ERA₁ (sans KBr) et l'eau sous forme moléculaire est mise en évidence par une large bande 3600–3100 cm⁻¹. Les bandes d'absorption de très faibles intensités, repérées à 4250 et 3900 cm⁻¹ pour ERA₁ non chauffé et à 4250, 3900 et 3600 cm⁻¹ pour

ERA₁ chauffé à 500°C correspond à la présence de quelques (OH) liés de façon structurale, vraisemblablement à des traces de Ca(OH)₂. Cette phase a été observée [4] dans des échantillons d'aragonite biogénique ainsi que Mg(OH)₂ dans des carbonates basiques [4, 8].

Thermogravimétrie et traitements thermiques

Les courbes de thermogravimétrie, propres aux divers échantillons traités sous air ont toutes l'allure du thermogramme TG du corail ERA₁ décrit par ailleurs [7]. La perte de masse observée entre 20°C et 500°C (Fig. 1), correspond à une déshydratation (départ d'eau adsorbée puis d'eau incluse) comme le prouvent les résultats de spectrométrie infrarouge et de thermodésorption (déjà publiés [7]). La décarbonatation débute après 550°C.

Sous courant d'azote, le processus de décomposition thermique du corail est pratiquement identique à celui qui vient d'être décrit. Ce résultat démontre que l'oxydation de la matière organique (dont la teneur dans les coraux fossiles est très faible, de l'ordre de 0,1% [9, 10]) n'affecte pas de manière significative le bilan pondéral de la thermolyse. Les principaux résultats de thermogravimétrie sont rassemblés dans le Tableau 1 et ils permettent de faire les remarques suivantes:

(i) La quantité d'eau incluse diminue en même temps que la proportion

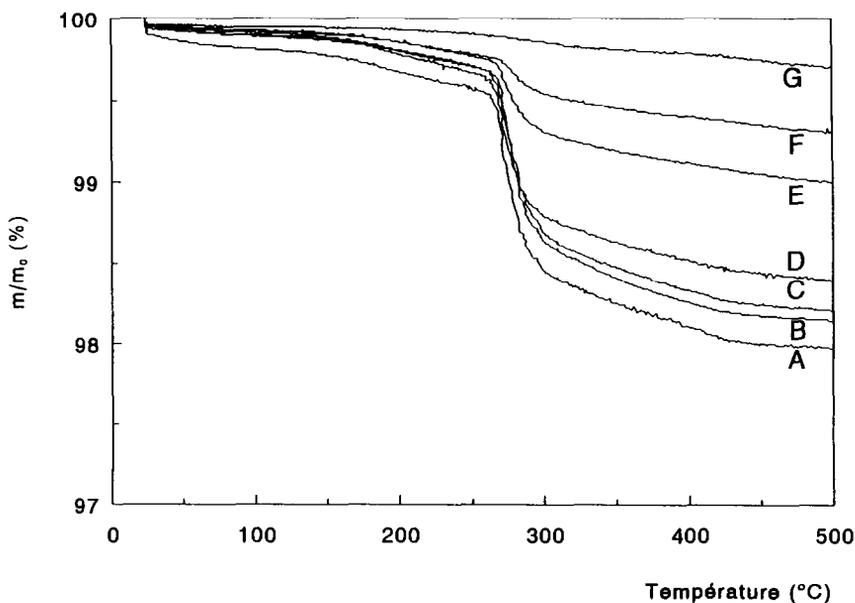


Fig. 1. Courbes de thermogravimétrie sous air de quelques coraux fossiles (A, Lif 29; B, ETB₅; C, Lif 26; D, Lif 35; E, Lif 22; F, EOB₁ et G, R₃) relatives à la déshydratation. Temperature en °C.

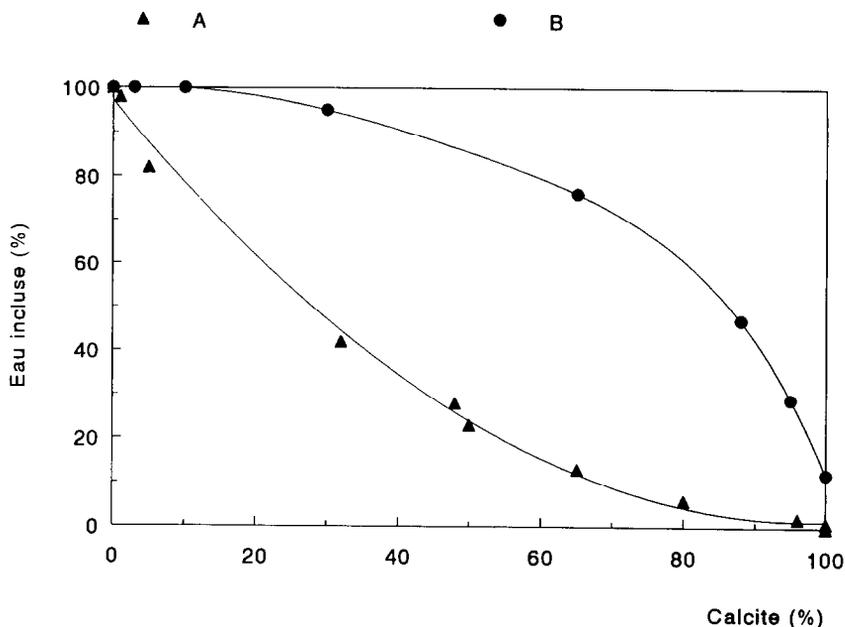


Fig. 2. Corrélation calcite–eau incluse dans les coraux fossiles (●, courbe B). Comparaison avec l'évolution en fonction de la température (▲, courbe A) d'une aragonite corallienne (ERA₁).

d'aragonite (Fig. 1, Tableau 1), elle n'est que de 0,2% pour l'échantillon calcite R₅ et donc bien inférieure à la teneur en eau des coraux de nature aragonitique qui est de l'ordre de 1,7%. Cette variation de teneur en eau pour les différents échantillons n'est pas linéaire comme le montre le graphe B, Fig. 2 (par définition, l'aragonite pure contient 100% d'eau incluse). La courbe obtenue est quasiment l'inverse de celle qui rend compte de la corrélation entre le départ d'eau incluse et la formation de calcite au cours du traitement thermique d'une aragonite corallienne pure (graphe A, Fig. 2).

(ii) La perte de masse totale, mesurée après thermolyse jusqu'à 1150°C pendant 10 h et corrigée des pertes d'eau adsorbée et incluse correspond à la décarbonatation (Tableau 1); elle est très proche de la valeur théorique (44%, taux rapporté à CaCO₃).

DISCUSSION

Des observations faites sur des matériels carbonatés (éponges, coraux) [11], indiquent que les défauts cristallins sont primaires dans l'aragonite et qu'à densité élevée, ils favorisent la nucléation de calcite. Ces auteurs observent également que des micropores se développent entre les cristaux et qu'à l'intérieur de ces canaux les sites de dissolution de l'aragonite sont proches de ceux de précipitation de calcite. Ces micropores sont favorables

aux mécanismes de diffusion qui se produisent lors de la diagenèse [12]. La présence d'eau liquide à l'intérieur des squelettes carbonatés peut-être utile aux réactions de diagenèse [4]. La présence de deux types d'eau caractérisés par thermogravimétrie souligne l'importance de l'eau incluse lors de cette transformation polymorphique. On sait que la densité de la calcite $d = 2,722$ est plus faible que celle de l'aragonite $d = 2,929$, ce qui signifie, que pour une même masse, la calcite occupe un plus grand volume. Dans le cas de la diagenèse des coraux, on peut admettre que cette transformation, qui se réalise par dissolution de l'aragonite et cristallisation de calcite ou par apport d'un ciment de calcite, favorise le comblement des micropores avec élimination partielle de l'eau qu'elle contient. La calcite ainsi formée entraîne une diminution de la teneur en eau de ces échantillons. La teneur en eau des coraux de nature aragonitique, mesurée par thermogravimétrie dans l'intervalle 250–500°C, correspond à une constante ($x \text{ H}_2\text{O} = 1,7 \pm 0,1\%$ en masse) pour l'ensemble des échantillons étudiés et l'on constate qu'elle n'est pas proportionnelle au taux de transformation de l'aragonite en calcite.

CONCLUSIONS

L'utilisation conjuguée de la spectrométrie infrarouge, la diffraction des rayons X, des données analytiques et de la thermogravimétrie sur des échantillons de diverses provenances et de composition aragonite/calcite différentes nous ont permis de mettre en évidence:

(i) une grande similitude d'allure des thermogrammes des coraux quelle que soit leur composition minéralogique. La présence de deux types d'eau (adsorbée et incluse) est constatée pour tous les échantillons étudiés.

(ii) que les teneurs en eau incluse peuvent varier d'un échantillon à l'autre: les coraux de nature aragonitique sont les plus hydratés de l'ordre de $1,7 \pm 0,1\%$ et ceux contenant surtout de la calcite (EOB₁) ou transformé entièrement en calcite (R₅) ont les teneurs en eau les plus faibles (0,5 à 0,2%).

REMERCIEMENTS

Nous remercions P. Cordier et C. Depecker de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandre Artois pour avoir effectué les spectres de réflexion diffuse, l'ORSTOM pour nous avoir procuré certains échantillons, le Service Central d'Analyses du CNRS et J. Falicon de l'Institut de Géodynamique de Nice pour la dactylographie.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 W.D. Carlson, en R.J. Reeder (Ed.), *Review in Mineralogy*, P.H. Ribbe, 1983, p. 191.
- 2 M.W. Longman, *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull*, 64 (1980) 461.
- 3 S.J. Gaffey, *Geology*, 13 (1985) 270.

- 4 S.J. Gaffey, *J. Sediment. Petrol.*, 58 (1988) 397.
- 5 S.J. Gaffey, J.J. Kolack et C.E. Bronnimaann, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55 (1991) 1627.
- 6 C. Lecuyer et J.R. O'Neil, *Annu. Metting, Geol. Soc. Am., San Diego, California, 1991*, Résumé 28421.
- 7 M. Ganteaume, A. Baumer, D. Lapraz, P. Iacconi, J.E. Bokilo, M. Bernat et C. Zahra, *Thermochim. Acta*, 170 (1990) 121.
- 8 W.B. White, *Am. Mineral.*, 56 (1971) 46.
- 9 S. Weiner, W. Traub et H.A. Lowenstam, en P. Woestbroeck and E.W. De Jonk (Eds.), *Biom mineralization and Biological Metal Accumulation*, 1983, p. 205.
- 10 H.A. Lowenstam et S. Weiner, en *On Biom mineralization*, Oxford University Press, New York 1989.
- 11 S.F. Bruni et H.R. Wenk, *J. Sediment. Petrol.*, 55 (1985) 159.
- 12 N.E. Jr. Pingtore, *J. Sediment. Petrol.*, 52 (1982) 27.