

qui se sont étendus jusque dans le stade pneumatolytique hydrothermal, et dont les produits sont en équilibre mutuel.

En résumé, la formation de la biotite comme celle de la zone plagioplitique de la bordure des pegmatites, ne sont pas le résultat d'un zonage correspondant à une succession de phases à des températures différentes; elles proviennent d'échanges mutuels s'opérant entre la pegmatite et la paroi amphibolitique, sous l'action du déséquilibre minéralogique existant entre elles au moment de l'injection; en outre l'équilibre minéralogique nouveau de la paroi a été gouverné par la tendance de celle-ci à réagir à volume constant en présence des apports.

(Laboratoire de Pétrographie de l'Université de Liège).

Les minéraux luminescents : les calcaires

par MAURICE DÉRIBÉRE

Résumé. — Un nombre important d'échantillons de calcites, aragonites, concrétions, dolomies... ont été étudiés quant à leur fluorescence, leur persistance de fluorescence, leur fluorescence après chauffage et leur thermoluminescence. Les fluorescences rouge orangé pour les calcaires ordinaires, bleue pour les concrétions hydratées et rose jaunâtre pour les aragonites sont les plus fréquentes. Les concrétions et les aragonites montrent souvent de grosses persistances. Le chauffage modifie la luminescence dans de nombreux cas. La thermoluminescence orangé est un caractère assez général des calcaires anhydres. Parmi les éléments lumino-gènes, le manganèse et le strontium sont capables de provoquer d'intéressants cas particuliers et de curieuses variantes dans les phénomènes de luminescence.

L'étude de la luminescence de plusieurs centaines d'échantillons de calcaires, calcites, aragonites, marbres, cipolins, fossiles... nous a amené à un certain nombre de conclusions générales en ce qui concerne ce sujet.

Plusieurs études avaient porté antérieurement sur la lumi-

nescence, et principalement sur la fluorescence, des calcaires (1).

Parmi celles-ci une mention spéciale doit être faite aux travaux de Iwase (2) sur les calcites japonaises.

Iwase a ainsi étudié les spectres de fluorescence de 76 espèces nippones et précisé que les calcites ont en général 4 bandes au plus dont les maxima sont à 625-635 mm., 460-470 mm., 515-520 mm. et 560-570 mm. La première, qui correspond au rouge orangé, se trouve dans toutes les espèces. Les autres sont : bleu, jaune verdâtre et jaune. Sur les 76 espèces il fut trouvé 21 échantillons non fluorescents, 25 rouge, 20 blanc brillant.

Les spectres de thermoluminescence étudiés ensuite se montrèrent généralement très simples.

Enfin il fut noté que la couleur et la luminosité de la fluorescence des calcites à fluorescence blanche étaient sensibles à la chaleur. Au contraire les calcites à fluorescence rouge ou nulle sont peu modifiées à cet égard par un chauffage préalable.

Un fait nouveau que nous avons rapporté depuis peu est que les phénomènes de persistance de luminosité constatés parfois dans les calcaires, principalement dans les concrétions, sont en réalité une persistance de la fluorescence et non une phosphorescence (3). Nous avons aussi noté, comme Iwase, des différences souvent notables dans les fluorescences d'un même calcaire avant ou après chauffage. Par la suite nous avons successivement étudié : la fluorescence, la persistance de cette fluorescence, la fluorescence après chauffage et la thermoluminescence.

Les fluorescences furent observées sous la « lanterne de contrôle » (*Verrerie Scientifique*, à brûleur de quartz).

La persistance fut notée en courbes selon la méthode décrite dans nos notes antérieures sur ce sujet, par obturation de la lumière noire par un volet portant une cellule photoélectrique sensible.

(1) A. KOHLER et H. LEITMEIER : Comportement du spath en lumière ultraviolette ; *Centrbl. fur. Min.*, A. p. 401, 1933. — W. WITTEBORG : Applications des recherches de luminescence au spath ; *d° A*, p. 364, 1932. — A. JOSTEN : Sur la fluorescence de la calcite, *d° A*, p. 437, 1930. — S. KREUTZ : Sur la luminescence de la calcite ; *Bull. Int. Akad. Polon. Sci. Letters*, p. 436, 1935, etc.

(2) E. IWASE et T. KARONUMA. — Sur la luminescence de la calcite ; *Bull. Chem. Soc. Japan*, p. 513-538, t. 11, 1936.

(3) M. DÉRIBÉRE. — Sur des fluorescences à grande persistance dans le groupe des calcaires naturels ; *C. R. Ac. Sciences*, t. 207, p. 222, 18 juillet 1938, et *Fluorescences à grande persistance dans les calcaires hydratés* ; *Ann. Chim. Analyt.*, t. 20, p. 206, 15 août 1938.

ECHANTILLONS	FLUORESCENCE			THERMO- LUMINESCENCE
	Naturelle	persistance	après chauffage	
Calcaire cristallin, urgonien, St Cassin (Savoie)	orangé	non persist.	orangé jaune	jaune orangé clair
» » près tunnel des Echelles (Savoie)	rose orangé	non persist.	rose orangé	jaune orangé
» rocher de Monaco (Monaco)	sombre	nulle	nulle	orangé rougeâtre
» pur blanc de l'Echaillon (Isère)	orangé	non persist.	orangé	orangé clair
Galets calcaires, Grottes des Echelles (Savoie)	rose orangé	non persist.	orangé	jaune orangé
Divers calcaires types de divers étages et diverses régions	rouge à nulle	nulle	rouge orangé	nulle
» » »	rouge à orangé	nulle	orangé	orangé
Calcite manganésifère, New Jersey (Etats Unis)	rose	1 à 2 sec.	rose orangé	orangé vif
» portant grains de franklinite, New Jersey (Etats-Unis)	rose	0 à 1 sec.	rose orangé	orangé vif
» manganésifère, Texas (Etats-Unis)	rose à bleuâtre	nulle	rose	jaune orangé
» manganésifère de l'Aude, gangue de pyrolusite	orangé sombre	non persist.	orangé sombre	nulle
» des roches granitoïdes, Lourdes (Pyrénées)	rose orangé	non persist.	orangé rose	nulle
» Saint Pierre d'Albigny (Savoie), échantillons divers ..	nulle à rouge sombre	non persist.	rouge sombre	nulle
Aragonite brune environs d'Alger (Algérie), avec strontium ..	rose jaunâtre	1 à 4 sec.	jaune orangé	blanc bleuâtre
» jaune Iteuil (Vienne), crétaé	rose jaunâtre	nulle	orangé	orangé vif
» brune (Deux Sèvres)	rose	1 à 4 sec.	rose jaune	orangé
» gros cristal blanc de Charmes (Ardèche) avec strontium	rose jaunâtre	4 à 6 sec.	jaune vif verdâtre	bleuâtre
Marbre Napoléon, brèche Viséenne (Boulonnais)	blanc bleuâtre sur brun	non persist.	—	orangé
Rosé de Brignoles, Brignoles (Var)	Blanc, noir et brun	non persist.	—	orangé

Brèche bleu-jaune Caucasiens, Ropotchevo, (Yousgoslavie)	nulle à légère	non persist.	nulle	orangé
Marbre Portor (Italie)	brun sur noir	non persist.	—	orangé
Brèche de Stazzema (Italie)	nulle	nulle	nulle	orangé
Bleu fleuri, Mont Alto (Italie)	sombre	non persist.	orangé sombre	orangé
Marbre Sainte Anne de Gougnyes (Belgique)	sombre	nulle	—	orangé
Brèche de Landelies, Viséen (Belgique)	sombre	nulle	orangé	orangé
Onyx calcaire, Ain-Smara (Algérie)	blanche	6 à 7 sec.	blanc orangé	nulle
Marbres blanc du Lac Majeur, Saccharoïdes (Italie)	rouge sombre	nulle	rouge orangé	nulle à orangé
Cipolin (Algérie)	nulle	nulle	nulle	faible
» Saint Nazaire	nulle à rouge	nulle	sombre	orangé
Calcites de roches anciennes de diverses provenances	rouge sombre	nulle	nulle	nulle
Concrétions calcaires, près Tunnel des Echelles (Savoie)	bleu vif	5 à 7 sec.	orangé sombre	nulle
» » Grottes de la Norée, Poitiers (Vienne)	bleu	1 à 3 sec.	orangé	nulle
» » siliceuses, Biard près Poitiers (Vienne)	bleu	1 à 5 sec.	orangé	nulle
» » plaques, Vivonne (Vienne)	bleu vif	1 à 6 sec.	jaune orangé à	nulle
» » mamelonnées, Cincinnati, Ohio (Etats-Unis)	bleu verdâtre vif	6 sec.	à jaune verdâtre	nulle
Stalactites pures de diverses provenances,	bleu à bleu vif	0 à 6 sec.	orangé	nulle
Perles de caverne type porcelaine, Valat Negre (Aveyron)	bleu	0 à 2 sec.	bleuâtre à orangé	nulle
» » » Verel de Montbel (Isère)	bleu	0 à 2 sec.	orangé	nulle
» » grenues, Glandieux (Isère)	bleuâtre	nulle	sombre	nulle
» » cristallines, Aven d'Orgnac (Ardèche)	bleu	0 à 4 sec.	nulle	nulle
Belemnites du Lias de Vendée, St Maixent (D. S.)	orangé sombre	nulle	orangé sombre	bleu vif
» » Iteuil (Vienne)	sombre	nulle	orangé sombre	bleuâtre
Gryphea et encrines du lias de Vendée et du Sud-Ouest	orangé à nulle	nulle	sombre	bleuâtre
Dolomie pure, blanche, Mimet (B. du R.)	sombre	nulle	sombre	rouge orangé
Dolomie grise, dure, siliceuse, Villette en Tarentaise (Savoie)	sombre	nulle	sombre	rouge orangé

La thermoluminescence fut obtenue au four électrique de laboratoire avec chauffage progressif jusqu'au rouge net. Les échantillons préchauffés furent obtenus à 500° et pendant un temps au moins suffisant pour que le phénomène de thermoluminescence ait pu s'épanouir et disparaître de lui-même avant le début du refroidissement.

Une sélection des résultats les plus indicatifs ou les plus remarquables a été rassemblée dans le tableau ci-contre.

Fluorescences. — La fluorescence la plus générale des calcaires purs sédimentaires et des calcites cristallines est un rouge orangé correspondant à la bande principale de spectre 625-635 mm. Les calcaires blancs à grains fins tendent souvent vers le rouge sombre, parfois vers le rouge vineux (marbre blancs) tandis que les calcaires compacts jaunâtres sont plus souvent dotés d'une fluorescence tirant sur l'orangé ou le beige.

Les calcaires anciens, les cipolins, sont généralement peu ou pas fluorescents.

La présence d'eau d'hydratation amène une fluorescence nouvelle bleue, bleu blanchâtre, allant parfois jusqu'au blanc et d'autres fois, mais plus rarement, vers le bleu verdâtre.

La présence de la silice n'apparaît pas gênante pour la fluorescence. Des calcaires à 20% de silice ont montré de belles fluorescences orangées, et des concrétions très siliceuses, tenant jusqu'à 40 et 50% de silice, ont fluorescé en bleu très lumineux.

La présence de magnésie ne semble pas gênante, non plus que celle de strontium ou de baryte mais tous ces éléments n'ont pas de rôle luminogène vis-à-vis de la fluorescence brute considérée ici.

Le manganèse est, sans aucun doute, un élément luminogène actif. Des calcites manganésifères américaines (Tunnel Lincoln à New-Jersey et Texas) ont une fluorescence rose assez nettement différente des fluorescences habituelles de la calcite pure. Nous verrons plus loin ce rôle s'affirmer plus nettement en ce qui concerne la thermoluminescence.

Le fer, l'alumine, le manganèse, dès qu'ils deviennent notables, nuisent à la fluorescence.

La fluorescence générale de l'aragonite, strontianée ou non, colorée ou non, est le rose ou le rose jaunâtre.

Fluorescences persistantes. — Lorsque l'on supprime l'irradiation la fluorescence des calcaires peut, en certains cas, ne pas disparaître instantanément, mais suivre une décroissance progressive pour ne disparaître qu'au bout de quelques secondes.

Il ne s'agit pas d'une phosphorescence car la luminosité n'est pas accrue par l'élévation de température.

Ce phénomène ne nous est jamais apparu dans les calcaires et calcites ordinaires mais seulement dans trois cas :

- calcaires hydratés et concrétionnés ;
- aragonite ;
- calcite manganésifère.

Ici le manganèse apparaît pour la calcite comme jouant un rôle luminogène.

Pour l'aragonite il semble aussi qu'un luminogène soit nécessaire pour faire apparaître ce phénomène mais ce luminogène peut être constitué par le strontium qui rend le phénomène assez général puisque l'aragonite est souvent strontianée.

Dans les concrétions (plaques de cristallisation, stalactites et stalagmites, perles de caverne), la persistance est assez générale et peut atteindre en certains cas plus de 5 secondes.

Les échantillons doués des plus vives fluorescences sont en général ceux où la persistance est la plus grande.

La magnésie, la silice, le strontium... ne gênent pas le phénomène qui est au contraire rapidement détruit par la présence d'alumine ou de traces de fer.

Fluorescences après préchauffage. — Les calcaires à fluorescence rouge ou orangée, chauffés, ont ensuite des fluorescences peu modifiées, mais parfois plus claires ou un peu plus vives.

Par contre les calcaires hydratés à fluorescence bleue ou blanche passent après chauffage à la fluorescence orangé. Parfois des éléments existant dans les sédiments se trouvent mis par le chauffage en pseudo-solution et remplissent alors un rôle luminogène. Il semble que ce soit le cas de terres rares, signalé par Iwase, ou encore celui du strontium qui fait apparaître une tendance vers le jaune vert.

Dans les calcaires marneux imprégnés de soufre le chauffage fait apparaître des fluorescences et phosphorescences rouges dues au sulfure de calcium formé.

Thermoluminescence. — La thermoluminescence orangée est commune à de nombreux calcaires et peut à ce titre être considérée comme générale.

La présence de fer, d'alumine, de matières organiques, peut la gêner ou la supprimer.

Le zinc et le manganèse ne sont gênants qu'à dose notable, le zinc surtout. Une calcite de Malines, imprégnée de calamine, a montré la thermoluminescence orange. Des calcaires de New-Jersey avec inclusions de Willémitte, de blende et de franklinite montrent le même caractère.

Le manganèse, sous forme de traces joue un rôle luminogène et les calcites manganésifères de New-Jersey et du Texas ont une très vive thermoluminescence orangée et décrépitent au chauffage avec production d'éclats qui rappellent ceux des fluorites. Brown avait déjà précisé le rôle luminogène du manganèse sur ce phénomène (1). Mais si la teneur en manganèse augmente, la thermoluminescence est détruite. Des gangues de pyrolusite, des échantillons variés allant jusqu'à la diallogite n'ont montré aucune thermoluminescence. La présence d'eau composée est aussi inhibitrice de la thermoluminescence des calcaires et les concrétions hydratées demeurent sombres au cours du chauffage.

La magnésie n'est pas gênante et les dolomies ont le même caractère général thermoluminescent que les calcaires purs. Les aragonites sont généralement thermoluminescentes et lorsque leur teneur en strontium est notable le ton passe au blanchâtre ou au bleuâtre.

C'est la présence de strontium favorisant la formation d'aragonite qui nous a paru la raison de curieuses et inhabituelles thermoluminescences bleues que nous avons eu l'occasion de constater dans divers fossiles du Lias et principalement dans des belemnites dont la forme du moule favorisait aussi de son côté cette formation (2). Cet exemple montre l'étendue et l'inattendu des possibilités, dans l'application à la géologie et à la minéralogie, des phénomènes de luminescence.

(1) W. L. BROWN. — Fluorescence de la calcite manganésifère ; *Univ. of Toronto Studies Géol. Sér.*, n° 36, p. 45, 1934.

(2) M. DÉRIBÉRE. — Curieux phénomènes de luminescence dans les belemnites du Lias de Vendée ; *C. R. Somm. Soc. Géol. France*, 7 février 1938.