

Co-tutelle de thèse

entre

L'Université de Caen Basse-Normandie (France)

et

L'Université Abderrahmane Mira- Bejaia (Algérie)

Arrêté du 6 janvier 2005

THESE

présentée par

Mr OUHENIA Salim

et soutenue

le 15 décembre 2008

en vue de l'obtention du

DOCTORAT de l'UNIVERSITE de CAEN

Spécialité : Milieux Denses et Matériaux

(Arrêté du 07 août 2006)

**Simulation des diagrammes de diffraction par la méthode
combinée : application aux systèmes CaCO_3**

MEMBRES du JURY

Mme Evelyne Lopez	Professeur	Museum National d'Histoires Naturelles	France	rapporteur
Mr Armel LeBail	Professeur	Université du Maine	France	rapporteur
Mr Daniel Chateigner	Professeur	Université de Caen Basse-Normandie	France	Directeur
Mr Belkhir Mohamed Akli	Professeur	Université de Béjaia	Algérie	Directeur
Mme Keghouche Nassira	Professeur	Université de Constantine	Algérie	Examineur
Mr Amaouche Mustapha	Professeur	Université de Béjaia	Algérie	Examineur

À ma femme

Et À mon fils Anis

Remerciements

Ce doctorat a été réalisé dans le laboratoire de Cristallographie et Sciences de Matériaux (CRISMAT) de Caen dirigé par le Monsieur Antoine Maignan, Directeur de Recherche CNRS. Je le remercie de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Je tiens aussi à remercier tout le personnel technique et administratif.

Messieurs Daniel Chateigner et Mohamed Akli Belkhir ont assuré la direction conjointe de ma thèse. Je tiens à leur exprimer ici toute l'expression de ma gratitude et de mon profond respect pour leur disponibilité, leurs conseils et leurs encouragements durant toutes les étapes de l'élaboration de ce travail.

Je remercie Monsieur Armel Le Bail, Professeur à l'Université du Maine et Madame Evelyne Lopez, Professeur des Universités au Museum des Sciences Naturelles (Paris), d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. Je remercie également Madame Keghouche Nassira, Professeur à l'Université de Constantine, d'avoir accepté de participer à mon jury et Monsieur Mustapha Amaouche, Professeur à l'Université de Bejaia de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury.

J'exprime toute ma reconnaissance auprès des personnes qui m'ont apporté leur contribution à la réalisation et à l'avancement de ce travail : Monsieur Emmanuel Guilmeau, Chargé de Recherche CNRS, pour les magnifiques images MEB, ainsi que Monsieur Gérard Nouet, Chargé de Recherche CNRS, pour les images MET.

Les mots ne sauraient décrire toute la reconnaissance que j'éprouve envers ma chère épouse, Sihem, pour m'avoir soutenu et aidé durant toutes les étapes de la thèse.

Je ne saurais oublier de remercier ma famille sans qui cette thèse n'aurait pu se faire. Je cite particulièrement Lydia, Loubna et Souad, ainsi que Aicha et Lemnouer, qui se sont organisés pour me remplacer pendant mon absence durant mes 15 mois au CRISMAT. Les mots ne sauraient dire combien je suis reconnaissant vis-à-vis de Sihem pour l'aide qu'elle m'a apportée durant la rédaction de cette thèse.

Merci aussi à tous mes collègues et amis de longue date et particulièrement Khaled Boufala pour m'avoir remplacé dans mes tâches pédagogiques durant mes stages. Je lui exprime ma profonde sympathie et lui souhaite beaucoup de bien.

INTRODUCTION GENERALE	4
------------------------------------	----------

Chapitre 1 : Généralités	6
---------------------------------------	----------

1.1 BIOMINERALISATION	6
1.2 CARBONATE DE CALCIUM	7
1.2.1 Structure de la calcite	8
1.2.2 Structure de l'aragonite	10
1.2.2.1 Aragonite Géologique	10
1.2.2.2 Aragonite biogénique	12
1.2.3 Structure de la Vaterite	13
1.3 MODELE DE MINERALISATION DES COQUILLES DE MOLLUSQUES	15
1.4 COULEUR DES COQUILLAGES	16
1.5 TEXTURE ET PHYLOGENIE	18

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales	19
---	-----------

2.1 TECHNIQUES DE CARACTERISATION	19
2.1.1 Diffraction des rayons X sur poudre	19
2.1.2 Microscopie électronique	19
2.1.2.1 Microscopie électronique à balayage	19
2.1.2.2 Microscopie électronique en transmission	19
2.1.3 Spectroscopie Raman	20
2.2.1 Conditions géométriques de la diffraction des rayons X	20
2.2.2 Origine des profils de raies de diffraction	21
2.2.4 Origine de $f(x)$	22
2.3 MODELISATION DES RAIES DE DIFFRACTION METHODE DE RIETVELD	23
2.3.1 Code utilisé dans la méthode de Rietveld	26
2.4. MODELISATION DES PARAMETRES	26
2.4.1 Modélisation du font continu	26
2.4.2 Le facteur de structure	27
2.4.3 L'orientation préférentielle	27
2.4.4 Correction du déplacement systématique des pics	28
2.4.5 La correction de Lorentz polarisation	29
2.4.6 Modélisation de la microstructure	30

2.5 LES FACTEURS D'ACCORDS UTILISES DANS LES METHODES D'AFFINEMENT DE PROFIL	31
2.6 ANALYSE QUANTITATIVE DE PHASES PAR LA METHODE DE RIETVELD	32
2.7 GENERALITES SUR LA TEXTURE	33
2.7.1 Fonction de distribution des orientations cristallines FDOC	33
2.7.2 Choix du système de coordonnées de l'échantillon	34
2.7.3 Figures de pôles directe et normalisée	35
2.7.4 Tracé d'une figure de pôles	37
2.7.5 Résolution de l'équation fondamentale par la méthode directe E-WIMV	38
2.7.6 Indice de a Texture F^2	39
2.7.7 Facteur de Reliabilité de la texture	39
2.7.7.1 Facteur R_B	39
2.7.7.2 Facteur R_w	39
2.7.8 Dispositif expérimental de mesure des figures de pôles	40
2.7.9 Programmes d'affinements de Texture	41
2.8 PROPRIETES ELASTIQUES D'AGREGATS POLYCRISTALLINS	42
2.9 TAILLES ANISOTROPES, METHODE DE POPA	44

Chapitre 3 : Morphologie et polymorphes de CaCO_3 en Présence de PAA

48

3.1 INTRODUCTION	48
3.2 METHODES EXPERIMENTALES	49
3.2.1 Matériaux utilisés	49
3.2.2 Caractérisation	49
3.3 EFFET DE PAA SUR LES POLYMORPHES DE CaCO_3 A 25°C	50
3.3.1 Sans PAA	50
3.3.2 Avec PAA	52
3.4 EFFET DU PAA SUR LE CaCO_3 A 50° C	55
3.4.1 Sans PAA	56
3.4.2 A 50° C avec PAA	57
3.5 EFFET DU PAA SUR LE CaCO_3 A 80°C	59
3.6 IDENTIFICATION DES DIFFERENTS POLYMORPHES PAR LA TECHNIQUE RAMAN EN PHASE SOLIDE	62
3.7 EFFET DU PAA SUR LE POLYMORPHISME ET LA MORPHOLOGIE DES CRISTAUX DE CaCO_3	64

3.8 VARIATION DE LA FRACTION VOLUMIQUE EN PRESENCE OU PAS DE PAA.....	65
3.9 CARACTERISATION DES NANOCRISTAUX DE VATERITE PAR MET	66
3.10 TAILLE ANISOTROPE DES PARTICULES DE CaCO_3.....	69
3.10.1 Particules obtenues à 25°C avec et sans PAA	69
3.10.2 A 50°C avec et sans PAA	72
3.10.3 Effet à 80°C	75
3.11 CONCLUSION.....	75

Chapitre 4 : Microstructures naturelles de carbonate de calcium 77

4.1 INTRODUCTION	77
4.2 METHODES EXPERIMENTALES	78
4.2.1 Matériels.....	78
4.2.2 Caractérisation	80
4.3 RESULTATS ET DISCUSSIONS	80
4.3.1 Microscopie électronique à balayage.....	80
4.3.2 Analyse de la texture des couches	85
4.3.3 Texture et Microstructure	91
4.3.4 Texture et Phylogénie.....	93
4.3.7 Comportement élastique anisotrope de la phase minérale.....	100
4.3.7 CONCLUSION.....	103
CONCLUSION GENERALE	104
BIBLIOGRAPHIE	107

Introduction générale

Introduction générale

Nous assistons de nos jours à un foisonnement sans précédent des méthodes de simulations et d'affinements de données mesurées par des méthodes spectroscopiques ou monocinétiques. C'est par exemple le cas en cristallographie, où les diagrammes de diffraction de matériaux polycristallins sont de façon routinière affinés en utilisant des programmes divers. Cependant, depuis quelques années seulement, de tels programmes sont capables de prendre en compte les orientations préférentielles de façon physiquement interprétables. Ceci se comprend car l'analyse quantitative de texture (QTA) nécessite des dispositifs expérimentaux sophistiqués et des calculs relativement complexes. De plus, l'existence d'une texture dans un matériau se traduit par des diagrammes de diffraction fortement modifiés pour lesquels l'analyse de structure, contrainte, phase ... devient impossible sans prendre en compte cette texture. Les physico-chimistes préparent de nouveaux matériaux possédant des structures cristallines de plus en plus basse symétrie et donc très anisotropes, qui ne peuvent être révélées au niveau macroscopique d'un échantillon donné que si des textures sont établies. Une solution a consisté récemment à développer une technique d'affinement prenant en compte cette texture ainsi que tous les paramètres structuraux et microstructuraux, appelée "analyse combinée". Celle-ci permet de déterminer la microstructure-texture-structure-contrainte-phase-réflexivité du matériau élaboré. Mais cette technique a encore besoin de calibration standard afin de prouver son efficacité.

Dans ce travail nous avons appliqué l'analyse combinée, basée sur la méthode de Rietveld, pour étudier des échantillons de carbonates de calcium naturels très texturés de deux espèces de mollusques. L'existence de distorsions de mailles cristallines due à la présence des macromolécules intra-cristallines et inter-cristallines ont été rapportés par Pokroy et coll. 2007 ; cependant, ces études ont été réalisées sur des échantillons broyés. Ce broyage, de notre point de vue, élimine les distorsions dues aux macromolécules inter-cristallines ; on se propose donc dans cette thèse d'étudier les coquilles intactes de *Charonia Lampas Lampas* et *Pinctada Maxima*. La microstructure de *Charonia* n'a jamais été rapportée, elle sera donc étudiée en détail par des techniques complémentaires de diffraction de rayons X et Microscopie électronique de haute résolution à balayage.

Dans le but de comprendre le rôle de certaines macromolécules solubles sécrétées par certains organismes suivant leurs codes génétiques et leurs rôles dans la détermination de la forme et du polymorphisme des cristaux biogéniques nous avons synthétisé du carbonate de Calcium en présence d'acide polyacrylique. Ce dernier présente la caractéristique de capter les ions Ca^{+2} ; cette caractéristique est retrouvée dans certaines macromolécules solubles appartenant aux mollusques. L'effet du PAA sur les cristaux des différents polymorphes sera aussi sondé par l'affinement de taille de cristallites anisotrope. L'effet de la matrice insoluble est également étudié mais les résultats ne seront pas exposés ici, ils le seront dans des publications à venir.

Dans le chapitre 1 nous avons introduit quelques éléments que nous avons jugé nécessaires à la compréhension du restant de cette thèse (notions sur le biomimétisme, cristaux biogénique, structures des polymorphes de carbonate de calcium...).

Dans le chapitre 2 les techniques instrumentales utilisées pour la caractérisation sont énumérées et les méthodes de simulation des diagrammes de diffraction sont introduite (méthode de Rietveld, étude quantitative de phase basée sur l'analyse de Rietveld et méthode combinée).

Dans le chapitre 3 nous présentons les résultats des analyses quantitative de croissance de cristaux des polymorphes de carbonate de calcium en présence ou pas de PAA et à différentes températures. Les résultats de l'étude des tailles anisotropes qui montrent l'effet du PAA sont également présentés.

Enfin dans le chapitre 4 nous présentons les résultats de l'affinement par méthode combinée (structure-texture-microstructure) des différentes couches du gastéropode *Charonia lampas lampas*. L'effet des macromolécules intra et inter-cristallines sur des échantillons réels (non broyés) que sont les différentes couches de *C. lampas lampas*, ainsi que de la couche nacrée du bivalve *Pinctada maxima* est également développé.

Chapitre 1 : Généralités

Chapitre 1 : Généralités

1.1 BIOMINERALISATION

La biominéralisation est le processus génétiquement contrôlé par lequel les organismes construisent des structures composées et des tissus de macromolécules organiques et solides inorganiques. Les premières observations scientifiques de biominéralisation remontent au 17^{ème} siècle avec l'avènement du microscope. Les tissus minéralisés étaient parmi les nombreux objets que Van Leeuwenhoek a examinés avec son microscope optique. En fait, utilisant un grossissement de 400 fois, il a identifié l'ostéons qui est commun à beaucoup d'os (Van Leeuwenhoek, 1693). Havers a ensuite identifié les lamelles, bien que leurs épaisseurs ne dépassent pas les 3 microns (Havers, 1691). Les avancées des recherches en biominéralisation ont suivi le développement des outils d'observation (microscopie optique, diffraction des rayons X, microscopie MET et MEB).

Les Biominéraux sont des jeux de construction de tissus durs ou mous construits par les organismes. Par contraste avec les minéraux géologiques, les minéraux biogéniques sont des composites de cristaux inorganiques et de biomacromolécules. Les Biominéraux sont utilisés pour satisfaire des fonctions larges et diverses dans une variété d'organismes, y compris unicellulaires (bactéries et algues), invertébrés, plantes, et êtres humains (Tableau 1). Ainsi le contrôle méticuleux des cristaux inorganiques dans les biomatériaux induit des propriétés optiques, magnétiques et mécaniques exceptionnelles. Par exemple la phosphorescence des organismes marins appelés *Ophiocoma*, est conférée aux cristaux bien organisés de calcite qui forment des microlentilles qui guident et focalisent la lumière sur les nœuds nerveux de l'organisme (Aizenberg et coll., 2001). Ou encore les propriétés magnétiques fascinantes présentées par des bactéries dont les cristaux sont riches en fer. Ces cristaux magnétiques des bactéries permettent la navigation suivant les lignes magnétiques du globe terrestre (Bazylinski, 1996). Enfin, les propriétés mécaniques présentées par les coquilles de mollusques grâce à la disposition particulière des cristaux d'aragonite et aux interactions organiques-inorganiques. Ces derniers s'assemblent par exemple en lamelles montrant une grande dureté, jusqu'à 3000 fois supérieure à celle de l'aragonite géologique,

même si ces dernières ne contiennent qu'une faible quantité de matière organique (de l'ordre de 0.5 à 5%) (Weiner et Addadi, 1997 ; Almqvist et coll., 1999). Les polymorphes de carbonate de calcium sont parmi les phases les plus souvent rencontrées dans les tissus biominéraux (tableau 1), e.g. dans les mollusques où l'aragonite et la calcite coexistent souvent dans les couches de la matrice minérale (Zaremba et coll., 1996 ; Weiner et coll., 1997).

Biominéral	Structures	Organismes	Fonction
Carbonate de Calcium CaCO_3	Coccolithe	Algues	Protection
	Coquillage	Mollusques	Exosquelette
	Coquilles d'œufs	Oiseaux	Protection
	roches du pancreas	Hommes	pathologique
Phosphate de Calcium $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Os	Vertébrés	Endosquelette
	Dents	Mammifères	Coupant
Oxydes de Fer Fe_2O_3	Magnétosomes	Bactéries	Orientation
	Dents Radula	Chitons	Grattage de la nourriture sur roches

Tableau 1: Exemples montrant la diversité des structures biominéralisées.

1.2 CARBONATE DE CALCIUM

Le calcium est l'élément le plus abondant des tissus biologiques minéralisés. Le phosphate de calcium et le carbonate de calcium sont les constituants principaux des os et des coquillages, respectivement, jouant ainsi un rôle de protection ou de support. Les ions Ca^{+2} jouent aussi un rôle important dans la régulation d'une variété de réponses cellulaires dans les organismes biologiques.

Le carbonate de calcium possède une relativement faible solubilité et est thermodynamiquement stable dans l'environnement biologique. C'est un bon modèle pour

l'étude de la cinétique et la thermodynamique de la cristallisation des biomatériaux car il possède trois polymorphes anhydres : la calcite, qui est thermodynamiquement la forme la plus stable, avec une structure cristallographique rhomboédrique ; la vaterite, qui est cinétiquement la plus favorable et thermodynamiquement la moins stable, avec une structure hexagonale ; et l'aragonite, qui est thermodynamiquement stable, avec une structure cristalline orthorhombique. De plus, il existe trois autres types de polymorphes hydratés relativement instables : le carbonate de calcium monohydraté ; le carbonate de calcium hexahydraté et le carbonate de calcium amorphe. Les phases calcite et aragonite sont plus communément trouvées dans les biominéraux, et sont souvent associées aux macromolécules hautement acides que l'on retrouve dans les coquilles de mollusques. Ces macromolécules jouent des rôles spécifiques et complémentaires ; elles sont solubles ou insolubles dans l'eau. On pense que les molécules solubles jouent un rôle déterminant dans la définition du polymorphe et de ses formes cristalline et les macromolécules insolubles jouent un rôle de limitation mais aussi un rôle dans la résistance de la matrice composite.

1.2.1 Structure de la calcite

La calcite (groupe d'espace : $R-3c$) est le plus stable des trois polymorphes anhydres du carbonate de Calcium. Il est l'un des minéraux les plus communs avec la dolomite et représente 22% des roches sédimentaires. On le retrouve très présent dans les coquilles biominérales de certains mollusques comme les bivalves. Sa structure cristallographique (tableau 2) consiste en une alternance entre des couches de calcium et les groupes carbonates suivant l'axe c . Si les groupes carbonates présentent la même orientation dans chaque couche ils sont opposés dans deux couches successives (figure 1). Le groupe carbonate constitue la brique élémentaire de construction de la calcite (figure 2), il peut être considéré comme un triangle équilatéral dont le centre est occupé par le carbone et les sommets par les oxygènes. Les liaisons C-O sont à considérer comme covalentes et donc très rigides (4 fois plus fortes que la liaison O-Ca). De cette différence résulte l'excellent clivage de la calcite qui rompt le minimum de liaisons Ca-O et aucune liaison C-O. La différence principale avec l'aragonite réside dans le fait que dans la calcite chaque atome d'oxygène est lié à 2 Ca alors que dans l'aragonite un arrangement différent lie un oxygène à 3 atomes de calcium.

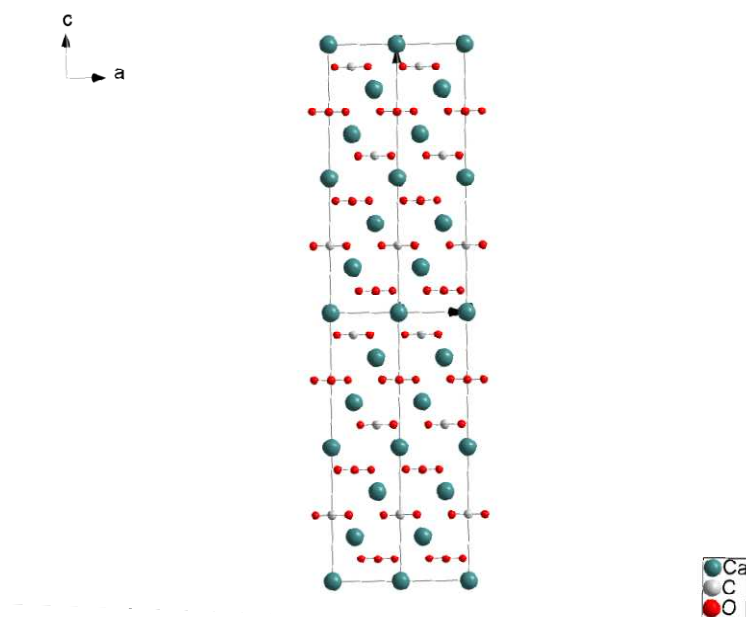


Figure 1 : projection dans le plan (a,c) de la structure de la calcite montrant la succession des couches de carbonate CO_3 et d'atomes de calcium suivant l'axe c .

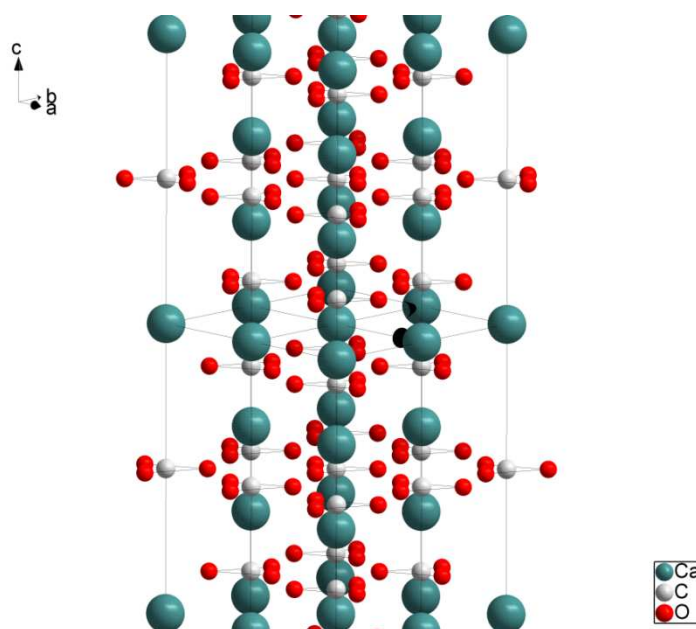


Figure 2 : Une petite inclinaison de l'axe c permet de voir les groupes carbonate de la calcite.

maille		4.991(2), 4.991(2), 17.062(2), 90., 90., 120. R3-c (167) V=368.2			
Ato	Oxid.	x	y	z	Occu.
Ca1	2	0,	0,	0,	1
C1	4	0,	0,	0,250	1
O1	-2	0,25729	0,	0,250	1

Tableau 2 : Paramètres structuraux de la calcite (Maslen et coll., 1993).

1.2.2 Structure de l'aragonite

1.2.2.1 Aragonite Géologique

La Structure de l'aragonite, le polymorphe orthorhombique de CaCO_3 , continue à attirer l'attention des chercheurs 80 ans après la première détermination de sa structure par W. L. Bragg en (1912), à cause de son abondance et de son rôle important dans la géochimie et spécialement dans la biominéralisation (Lowenstam & Weiner, 1989). La question clé est l'interaction entre les macromolécules organiques, fournies par un organisme, et une matrice minérale, dans ce cas CaCO_3 . Il est communément admis que les molécules organiques sont responsables du contrôle précis de la morphologie et de l'orientation des cristallites durant la croissance des cristaux biogéniques (Berman et coll., 1988).

Les macromolécules organiques incorporées dans de la matrice minérale sont la source de champs de déformation locale qui peuvent être une source de distorsions de la maille cristalline (Pokroy et coll., 2004). Il est par conséquent extrêmement important de connaître la structure de l'aragonite non-biogénique (par exemple, géologique) qui puisse être prise comme référence pour comparaison avec les cristaux biogéniques. Même si, en dépit de nombreuses études (Bevan et coll., 2002) le sujet demeure encore controversé; même le type de structure de l'aragonite est discuté. Cependant des mesures précises dans les années 70 (Dal Negro et Ungaretti, 1971; De Villiers, 1971) ont confirmé la symétrie orthorhombique de l'aragonite, des mesures plus récentes (Bevan et coll., 2002) ont révélé plusieurs réflexions interdites qui ne devraient pas se produire dans la symétrie orthorhombique. Les résultats obtenus par Bevan et coll. indiquent une symétrie triclinique du réseau de l'aragonite. Notant que la maille orthorhombique peut être transformée en une maille triclinique par l'application

de contraintes de déformation. En principe, de telles déformations peuvent être introduites par des atomes d'impuretés ou par d'autres défauts ponctuels (Shilo et coll., 2001).

Des études plus récentes de haute résolution sur synchrotrons ont été réalisées sur l'aragonite géologique de Sefrou (Maroc) (tableau 3) qui est presque exempte d'atomes d'impuretés par Caspi et Coll. (2005). L'échantillon est broyé pour éviter les problèmes de maclage et chauffé pour éliminer les tensions qui créent les déformations dans le réseau. Un affinement de Rietveld sur ces données est réalisé et le résultat confirme la symétrie orthorhombique. La figure 3 montre la succession des groupements carbonate et des couches de calcium suivant l'axe *c* ; la figure 4 montre les groupements carbonates successifs dans le plan (*a,b*).

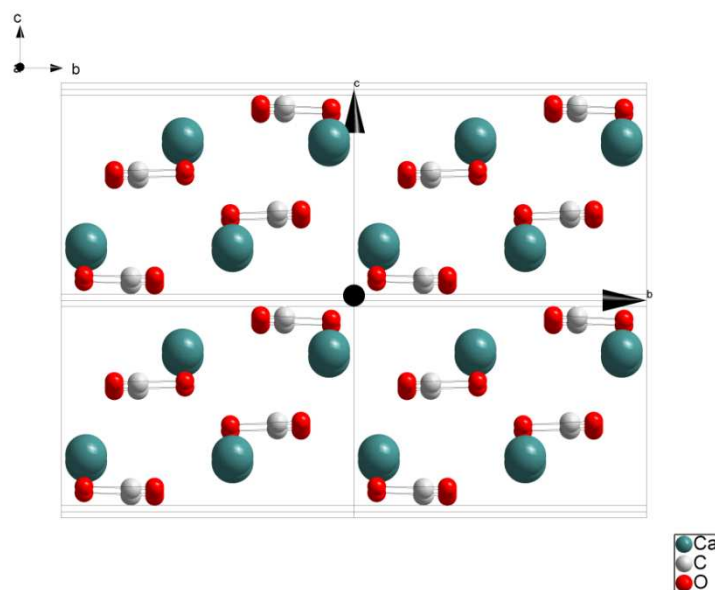


Figure 3 : projection suivant l'axe *a* de la structure de l'aragonite montrant la succession des couches de carbonate CO₃ et d'atomes de calcium suivant l'axe *c*.

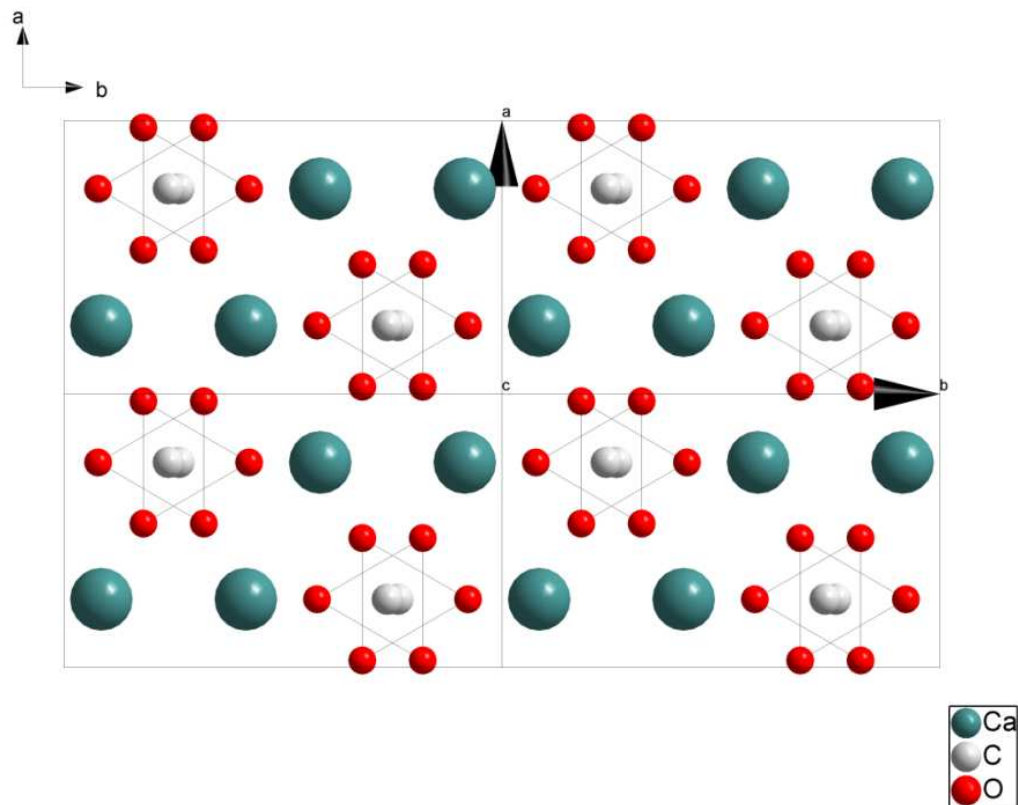


Figure 4 : projection suivant l'axe **c** de la structure de l'aragonite montrant deux couches carbonate appartenant à deux couches successives.

1.2.2.2 Aragonite biogénique

Des études très récentes ont été menées sur de l'aragonite biogénique de plusieurs espèces de mollusques par Pokroy et coll. (2007). Ces études montrent une aplanarité des groupements CO_3 (figure 4) dans la direction **z** et une distorsion des paramètres de mailles des cristaux d'aragonites. Ces deux effets ont été attribués à la présence des macromolécules intra-cristallines et inter-cristallines. Ces dernières jouent un rôle déterminant dans la croissance des cristaux biogéniques. Les résultats de Pokroy et coll. sont résumés dans le tableau 3.

	Geologique	<i>Acanthocardia</i>	<i>Perna</i>	<i>Strombus</i> bleached	<i>Strombus</i> annealed
<i>a</i> (Å)	4,96259(5)	4,96524(6)	4,9694 (3)	4,9688 (2)	4,9630(2)
<i>b</i> (Å)	7,96782(8)	7,9636 (1)	7,9644 (2)	7,9608 (3)	7,9642(3)
<i>c</i> (Å)	5,74186(4)	5,74840(5)	5,75207(8)	5,7528(1)	5,7432(1)
Ca					
<i>x</i>	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
<i>y</i>	0,4151(2)	0,4151(2)	0,4145(3)	0,4158(5)	0,4157(5)
<i>z</i>	0,7609(3)	0,7607(3)	0,7604(4)	0,7596(5)	0,7585(7)
C					
<i>x</i>	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
<i>y</i>	0,7623(1)	0,7620 (1)	0,7620 (2)	0,7609(3)	0,7602 (3)
<i>z</i>	-0,0851(2)	-0,0849(2)	-0,0848(3)	-0,0840(4)	-0,0830(5)
O1					
<i>x</i>	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
<i>y</i>	0,9226(2)	0,9226 (1)	0,9227 (2)	0,9215 (3)	0,9222 (4)
<i>z</i>	-0,0949(3)	-0,0942(3)	-0,0943(4)	-0,09189(5)	-0,0929(7)
O2					
<i>x</i>	0,4732 (2)	0,4733(2)	0,4738(3)	0,4745(4)	0,4750(5)
<i>y</i>	0,6809 (1)	0,6812(1)	0,6811(2)	0,6834(2)	0,6828(3)
<i>z</i>	-0,0857(2)	-0,0871(2)	-0,0866(3)	-0,0870(4)	-0,0881(6)

Tableau 3 : paramètres structuraux affinés de l'aragonite géologique et de l'aragonite biogénique (groupe d'espace Pmcn) obtenus par Pokroy et coll. (2007)

1.2.3 Structure de la Vaterite

La vaterite est le polymorphe de carbonate de calcium le plus rare à l'état naturel car le plus instable des trois. Néanmoins, elle présente un intérêt particulier pour comprendre les mécanismes de nucléation des biominéraux de carbonate de calcium. En effet, la vaterite peut

être la première phase formée dans certains exosquelettes invertébrés dans certaines conditions spécifiques. La vaterite intervient aussi dans la réparation de tissu minéralisé de certains gastéropodes (Mayer & Weineck, 1932).

maille	4.13(1), 4.13(1), 8.49(2), 90., 90., 120. P6₃/mmc (194) V=125.41						
Atom (site) Oxid.	x	y	z	B	Occu.		
Ca1 (2a) 2	0	0	0	6,8	1		
C1 (6h) 4	0,29	0,58	0,25	6,8	0,33		
O1 (6h) -2	0,12(2)	0,24(2)	0,25	6,8	0,33		
O2 (12k) -2	0,38(1)	0,76(1)	0,12	6,8	0,33		

Tableau 4 : paramètres structuraux de la vaterite (Kamhi, 1963)

La détermination de la structure de la vaterite a été réalisée par Kamhi (1963). La structure de la vaterite est hexagonale et de groupe d'espace P 6₃/mmc ; les paramètres de maille et la position des atomes de la base sont donnés dans le tableau 4. La structure est ici aussi composée d'une alternance entre les couches de calcium et des groupes carbonates CO₃ (figure 5 et 6).

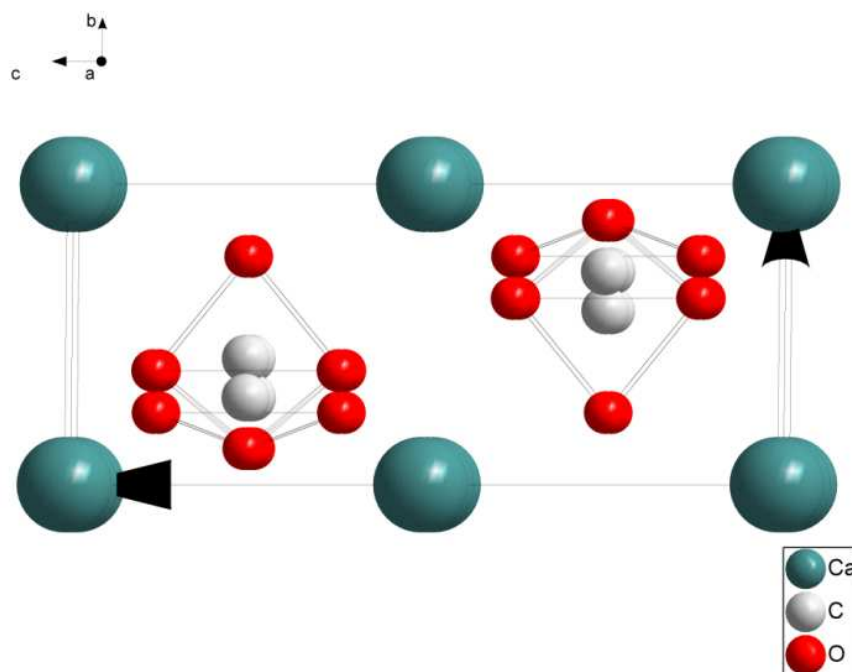


Figure 5 : projection suivant le plan (b, c) de la structure de la vaterite.

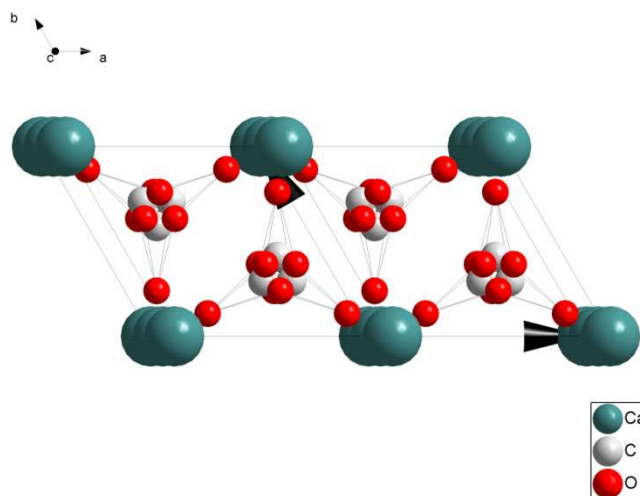


Figure 6 : projection suivant l'axe (a, b) de la structure de la vaterite.

1.3 MODELE DE MINERALISATION DES COQUILLES DE MOLLUSQUES

Parce qu'ils possèdent un corps mou, certains mollusques ont développé des structures calcifiées externes de soutien, qui les protègent également des agressions environnementales et des prédateurs. Chez les mollusques les plus primitifs (solénogastres, monoplacophores), ce sont des spicules ou des plaques calcifiées. Cependant, chez l'immense majorité des mollusques, il s'agit d'une véritable coquille calcaire, élaborée à partir de deux des polymorphes du carbonate de calcium, la calcite et/ou l'aragonite.

Par-delà les aspects esthétiques, la coquille est un remarquable biomatériau composite, qui résulte d'un processus de minéralisation biologiquement contrôlé, et pour lequel la fraction minérale représente 95 –99 % du poids de la coquille. Les 1 à 5% restants sont constitués d'une matrice organique, dont le rôle est, d'une part, de renforcer les propriétés mécaniques de la coquille et, d'autre part, de réguler de manière très précise la mise en place des cristaux d'aragonite ou de calcite (Addadi et Weiner, 1985). La sécrétion de la coquille débute dès les premières phases de développement larvaire, par la mise en place d'un groupe de cellules impliquées dans la sécrétion du périostacum, couche organique qui constitue le premier support de la coquille (Kniprath, 1981 ; Saleuddin, et Petit,1983). Ces cellules donneront par la suite le manteau calcifiant. Les analyses par diffraction des rayons X

montrent que le premier minéral formé est du carbonate de calcium amorphe (ACC), qui se transforme en calcite ou en aragonite (Weiss et coll., 2002). La mise en place de la coquille est caractérisée par une activité enzymatique intense (Timmermans, 1969).

Chez les mollusques en train de calcifier, la minéralisation de la coquille a lieu dans une zone de très faibles dimensions délimitée par la coquille en croissance, le périostracum et le manteau calcifiant (Lowenstam et Weiner, 1989 ; Saleuddin, et Petit, 1983). Cet espace contient un fluide précurseur de la minéralisation, le fluide extrapalléal, qui peut, sous l'action de pompes ioniques, atteindre les conditions de sursaturation du calcium et du bicarbonate. Dans le même temps, il y a sécrétion d'une matrice organique calcifiante, mélange complexe de protéines, glycoprotéines, polysaccharides acides et chitine (tableau 5). Il se produit alors un véritable processus d'auto-assemblage des ions minéraux et de la matrice calcifiante, aboutissant à des microstructures compactes et bien organisées (Carter, 1980 ; Carter, 1990). Cette matrice coquillière, est constituée d'une fraction insoluble et d'une fraction acide soluble. On pense que la fraction insoluble, généralement hydrophobe, formerait une structure tridimensionnelle qui supporte la minéralisation, tandis que la fraction soluble serait impliquée dans la nucléation cristalline, ainsi que dans l'arrêt de la croissance des cristaux (Weiner et Hood, 1975 ; Weiner et Traub, 1984).

1.4 COULEUR DES COQUILLAGES

La capacité des mollusques à créer des dessins colorés sur et à l'intérieur de leur coquille est fabuleuse. Les cellules présentes sur le bord du manteau, sécrètent des pigments extraits des aliments et de l'eau de mer qui sont de plusieurs ordres :

les caroténoïdes qui doivent leur nom générique de «carotènes», à la carotte dont elles ont été isolées à l'état pur pour la première fois. Ce sont des pigments orange et rouges synthétisés dans la nature par les plantes qui sont assimilés par les mollusques ;

Les mélanines, pigments de couleur jaunâtre ou café au lait, qui vont jusqu'au brun et noir foncé. Elles sont très répandues dans la nature et responsables chez l'homme de la

Chapitre 1 : Généralités

Pigmentation de la peau après exposition au soleil. L'encre des céphalopodes est composée entre autres de mélanine ;

Les porphyrines produisent des teintes rouges ou brunes. Les perles naturelles peuvent contenir de faibles quantités de porphyrine qui ajoute sa teinte aux irisations de la nacre ;

Les bilichromes sont des pigments biliaires qui participent pour certains à la teinte verte des gastéropodes, celle-ci restant d'une manière générale très rare. Par contre, d'autres bilichromes à prédominance bleue sont très répandus ;

espèces	macromolécule nom	Minéral	Mw	Solubilité	Dominant	rôle
<i>Pinctada maxima</i>	N66	nacre aragonite	62,3	soluble	N21,G16	Synthèse de HCO_3^-
<i>fucata</i>	N14	nacre aragonite	16,4	soluble	G13,Y11, N11	Synthèse HCO_3^- Liaison Ca ?
<i>Bivalve</i>	MSI31	Prisms calcite	32,8	insoluble	G24,S11, V10	Liaison Ca ?
<i>Bivalve</i>	MSI 7	Prismes calcite	9, 3	insoluble		
<i>Pinna nobilis</i>	mucoperlin	Nacre aragonite	66,7	Soluble	S15,P13 L9	CaCO_3 inhibition? Liaison Ca?
<i>Patinopecten yessoensis</i>	MSP-1	Calcite	76,4	soluble	S31,G24, D20	Liaison Ca ?

Tableau 5 : Liste de quelques molécules de mollusques connues à ce jour. Les caractéristiques principales de chaque protéine sont indiquées : masse moléculaire (MW), solubilité, acide aminé prédominant. Dans ce cas, les lettres suivies de nombres désignent chaque acide aminé selon la nomenclature internationale ainsi que le pourcentage de cet acide aminé dans la protéine.

1.5 TEXTURE ET PHYLOGENIE

La phylogénie est l'étude de la formation et de l'évolution des organismes vivants en vue d'établir leur parenté. La phylogenèse est le terme le plus utilisé pour décrire la généalogie d'une espèce, d'un groupe d'espèces mais également, à un niveau intra-spécifique, la généalogie entre populations ou entre individus. On représente couramment une phylogénie par un arbre phylogénétique. La proximité des branches de cet arbre représente le degré de parenté entre les taxons (Groupe d'organismes vivants qui descendent d'un même ancêtre et qui ont certains caractères communs), les nœuds les ancêtres communs des taxons.

Chateigner et coll., 1999, ont introduit une terminologie de la texture pour les mollusques qui regroupe en un seul terme toutes les informations sur la texture. Cette terminologie est particulièrement commode et compacte car elle permet la comparaison entre les textures des couches de différents coquillages. Les termes de cette symbolique sont les suivants : ainsi dans $\langle c, \alpha | L | P_T^h \rangle^\beta$, **L** désigne la localisation dans le coquillage (couche externe, interne, Intermédiaire) et sa microstructure (comarginale, lamelles croisées.....). Le bras gauche des guillemets traite de l'axe **c**, $\perp$ pour un $c \perp$, $\angle$ pour un simple tilt, $\vee$ pour un dédoublement et $\forall$ pour une dispersion. Le bras droit décrit l'axe **h** le plus faible indices de Miller dans le plan (**G**, **M** ; **G** est la direction de croissance et **M** et la direction de la marge) autre que **c**. **P** est $\bullet$ pour l'absence de texture, devient **o** pour une texture de fibre, $\times$ pour un maillage simple, $*$ pour un maillage double et “|” pour une absence de maillage. α est l'angle entre les axes **c** et **N**; β est l'angle formé par l'axe et l'axe **G**. **T** représente la fraction volumique relative entre les différentes composantes de **h** maclés.

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

2.1 TECHNIQUES DE CARACTERISATION

2.1.1 Diffraction des rayons X sur poudre

Dans le cadre de cette étude, pour les mesures sur échantillons poudres, nous avons utilisé un appareil de marque Panalytical X'Pert Pro, muni d'un goniomètre θ - θ en géométrie Bragg Brentano par réflexion, où l'échantillon est fixe, mais le détecteur et la source en mouvement. La collimation du faisceau incident est en mode fixe. Le diffractomètre est équipé d'un détecteur spatial X'celerator qui permet de couvrir une gamme d'environ 2 degrés avec une résolution de $0,017^\circ$ en 2θ . Le temps de comptage équivalent par pas est de 200 secondes.

2.1.2 Microscopie électronique

2.1.2.1 Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage utilisé est le modèle FEG Zeiss Supra fonctionnant avec une tension de 3KV pour limiter la charge de l'échantillon. La morphologie des grains de carbonate de calcium a été réalisée sans aucune métallisation et les morceaux de coquilles observés ont été préalablement couverts d'une couche d'or pour réduire les effets de charge.

2.1.2.2 Microscopie électronique en transmission

Les échantillons étudiés par cette technique sont préalablement broyés manuellement dans quelques gouttes de n-butanol, puis quelques gouttes de la suspension sont déposées sur une grille en cuivre recouverte d'une membrane de carbone poreuse. Les études ont été

effectuées sur un microscope JEOL 200CX opérant sous 200KV muni d'une platine goniométrique.

2.1.3 Spectroscopie Raman

Nous avons utilisé la microspectrométrie Raman, pour analyser des volumes d'échantillons comparables aux dimensions des grains et inclusions de nos matériaux, ce que ne permet pas la diffraction des rayons X. Nous avons pu ainsi identifier la nature des grains pris individuellement (vaterite, calcite ou aragonite). La méthode consiste à focaliser à l'aide d'une lentille convergente un faisceau de lumière monochromatique (un faisceau laser) sur l'échantillon à étudier, et à analyser la lumière diffusée. Cette lumière est recueillie à l'aide d'une autre lentille et envoyée dans un monochromateur. Son intensité est alors mesurée avec un détecteur CCD. Les analyses Micro-Raman ont été réalisées à température ambiante en utilisant spectromètre Raman Jobin-Yvon T64000 équipé d'un microscope muni d'un objectif 100x du laboratoire de physique de L'Etat Condensé, Université du Maine, Le Mans (en collaboration avec J.-F. Bardeau).

2.2 DIFFRACTION SUR POUDRE, BASE THEORIQUE

2.2.1 Conditions géométriques de la diffraction des rayons X

Une poudre dans une expérience de diffraction est une substance solide divisée en très petites particules homogènes, sans orientations préférentielles. La notion de poudre en diffraction ne concerne pas le degré d'accrétion des particules individuelles que nous appellerons cristallites.

L'aspect géométrique de la diffraction par les poudres peut être représenté par la loi de Bragg (1912). Celle-ci établit que pour un rayonnement de longueur d'onde λ , il y a diffraction dans une direction 2θ par rapport au faisceau incident, si la relation :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

est respectée. Ici n est l'ordre de la réflexion et d_{hkl} la distance interréticulaire entre les plans diffractant (hkl).

En fait, cette relation nécessite la réalisation de trois conditions fondamentales :

- (i) Les dimensions des cristallites sont considérées infinies par rapport aux distances entre deux centres diffractant en positions adjacentes,
- (ii) un ordre tridimensionnel parfait,
- (iii) la source ponctuelle émet un rayonnement monochromatique, de longueur d'onde λ et l'appareillage ne possède aucune aberration.

En réalité ces trois conditions ne sont jamais réunies, ainsi :

- La condition (i) n'est plus satisfaite dès lors que les dimensions des cristallites sont petites (inférieures à environ 10000 Å pour nos résolutions instrumentales). La formule de Scherrer (Scherrer, 1918) montre d'une façon approximative que la taille des cristallites est inversement proportionnelle à la largeur d'une réflexion.
- La condition (ii) n'est plus vérifiée lorsque l'échantillon présente des imperfections cristallines qui peuvent être de natures diverses (microcontraintes internes, écarts à la stœchiométrie, dislocations ...etc.).
- Quant à la condition (iii), elle n'est tout simplement jamais satisfaite car chaque instrument présente ses aberrations spécifiques. Celles-ci affectent à la fois la forme, la largeur et la position des raies de diffraction. La somme de ces effets est représentée par une fonction $g(x)$ ou "fonction de résolution instrumentale".

2.2.2 Origine des profils de raies de diffraction

La connaissance a priori de la contribution de chacun des effets présents dans le profil de raies observé, $h(x)$, est nécessaire pour extraire les paramètres pertinents caractérisant l'échantillon. Le profil $h(x)$ est une composition de deux contributions différentes : $f(x)$, représentative de l'échantillon et de ses imperfections structurales (condition (i)), appelé profil vrai, et $g(x)$ représentant la résolution instrumentale (condition (iii)).

Le signal observé, on profil expérimental $h(x)$, est alors une convolution de $f(x)$ et $g(x)$ (Jones, 1938) :

$$h(x) = f(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y)g(x-y)dy \quad , \quad (2.2)$$

où x et y définissent la position angulaire de chaque point du profil et ont les mêmes dimensions que 2θ dans nos expériences.

2.2.3 Origine de $g(x)$

Les sources d'aberrations instrumentales diffèrent d'une technique de diffraction à l'autre (géométrie de Bragg-Brentano, chambre Guinier, ...etc.). La fonction de résolution instrumentale $g(x)$ est la résultante de la convolution des différents profils d'aberration de type géométrique (divergence du faisceau, écart à l'alignement du système optique, dimension non nulle de la source, largeur des fentes, dispersion énergétique du faisceau, monochromateur,...), ou de type physique (Alexander, 1948 ; Alexander, 1950 ; Alexander., 1955).

Par ailleurs, la fonction $g(x)$ est accessible expérimentalement grâce à un échantillon standard qui est bien cristallisé et sans défauts. Pour estimer $g(x)$ des instruments utilisés, nous avons mesuré un échantillon standard du NIST, LaB_6 SRM 660b, possédant une taille moyenne de cristallites de 20.000 Å, sans microdéformations, et de forme sphérique.

2.2.4 Origine de $f(x)$

L'utilisation de diffractomètres de résolution suffisante permet d'observer des formes et largeurs de raies de diffraction ne correspondant pas à la fonction de résolution instrumentale. Cet élargissement supplémentaire est dû à la microstructure de l'échantillon et provient essentiellement de deux effets, dans les cas que nous avons rencontrés.

a) La taille finie des domaines cohérents de diffraction. Pour de petites cristallites, l'hypothèse usuelle d'un réseau cristallin infini n'est plus valide. Dans ce cas, les noeuds du réseau réciproque ne sont plus représentés par une fonction de Dirac. Ces points présentent une taille finie qui dépend de la taille moyenne des domaines cohérents. Une analyse de cet élargissement dû à Scherrer donne (Sherrer, 1918):

$$\Delta(2\theta) = \frac{k\lambda}{T \cos \theta}, \quad (2.3)$$

où T est l'épaisseur du domaine de diffraction et k une constante sans dimension, voisine de l'unité, qui dépend de la forme des cristallites et porte le nom de constante de Scherrer.

b) L'élargissement de distorsion de maille (micro déformations). Cet élargissement est défini dans l'espace réel par les variations qui peuvent être produites par les distorsions cristallines non uniformes telles que générées par les défauts cristallins (dislocations) ou par les fluctuations locales de composition (solution solide).

On peut montrer que :

$$\Delta(2\theta) = 4\varepsilon \cdot \tan \theta, \quad (2.4)$$

où ε est la déformation relative moyenne dans les cristallites.

2.3 MODELISATION DES RAIES DE DIFFRACTION METHODE DE RIETVELD

Cette méthode a été proposée par Rietveld (Rietveld, 1967, 1969), et est désormais la procédure la plus efficace d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X ou des neutrons par les poudres si la structure cristalline de l'échantillon (ou des phases présentes dans le cas où l'échantillon en comporte plusieurs) est connue approximativement. La méthode fut initialement développée pour les diagrammes de neutrons obtenus en rayonnement monochromatique puis étendue aux diagrammes de rayons X. Elle a été ensuite modifiée pour permettre l'analyse des diagrammes des neutrons en temps de vol et des rayons X en dispersion d'énergie.

L'algorithme de Rietveld utilise toutes les réflexions. Il repose sur un ajustement du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables :

- ❖ les caractéristiques instrumentales (la courbe de résolution du diffractomètre et le profil de raies instrumental) ;
- ❖ les paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques) ;
- ❖ les paramètres microstructuraux (tailles et microdéformations des cristallites).

Plus précisément, le code d'affinement minimise la fonction suivante, appelée résidu :

$$M = \sum w_i (y_i - y_{ic})^2, \quad (2.5)$$

où

- $w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$ désigne le poids associé à l'intensité y_i au $i^{\text{ème}}$ pas de mesure (σ_i est la variance associée à l'observable y_i). Lors de l'affinement, les poids utilisés dans cette méthode sont pris égaux à $w_i = \frac{1}{y_i}$; alors que dans un affinement par le maximum de vraisemblance ils

sont choisis égaux à $w_i = \frac{1}{y_{cal}}$; la seconde est préférable dans le cas où le diagramme présente un faible taux de comptage ;

- y_i est l'intensité mesurée au $i^{\text{ème}}$ pas ;
- y_{ci} est l'intensité calculée au $i^{\text{ème}}$ pas.

La sommation porte sur tous les points du diagramme. Les intensités calculées sont déterminées en sommant les contributions de tous les pics qui se superposent en chaque point et celle du fond continu :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\Phi=1}^{Phases} S_{\Phi} \sum_{K=K_1}^K j_{\Phi K} L_{\Phi K} O_{\Phi K} M |F_{\Phi K}|^2 \Omega_{\Phi K}, \quad (2.6)$$

où

- K représente l'indice de Miller pour une réflexion h, k, l .
- y_{bi} est l'intensité du fond continu à la position $2\theta_i$
- S est un facteur d'échelle, proportionnel à la fraction volumique de chaque phase Φ affinée ;
- j_k est le facteur de multiplicité de la raie ;
- $L_{\Phi K}$ est le facteur de Lorentz (incluant le Facteur de polarisation pour les rayons X) ;
- O_K est un facteur de correction décrivant l'orientation préférentielle ;

- M est une fonction empirique de la correction de la micro absorption ;
- $|F_K|$ est le module du facteur de structure (incluant la contribution des vibrations thermiques) ;
- Ω_{iK} décrit la fonction de profil des pics. Il existe tout un ensemble de fonctions qui sont utilisées (tableau 2-1). Les plus simples sont les fonctions Gaussienne et Lorentzienne (Snyder, 1983 ; Young, 1993). Même s'il n'existe aucune justification théorique, la fonction qui est le plus souvent employée est la fonction de pseudo-Voigt (Langford, 1992). Cette fonction représente les effets des paramètres instrumentaux et éventuellement les paramètres d'élargissement intrinsèques.

La première sommation porte sur toutes les phases présentes dans l'échantillon et la seconde sur toutes les réflexions K_i qui contribuent au $i^{\text{ème}}$ pas. Comme les ailes de la fonction de forme décroissent assez rapidement, le calcul de la contribution d'une réflexion donnée K à l'angle $2\theta_i$ n'est nécessaire que dans un domaine angulaire limité de part et d'autre du centre du pic. Pour un pic Gaussien, ce domaine est typiquement de l'ordre de 1,5 fois la largeur à mi-hauteur du pic ; il est toutefois nécessaire d'accroître cette valeur (parfois jusqu'à environ 30 fois la largeur à mi-hauteur) pour des profils contenant une composante Lorentzienne plus importante.

Fonction	Nom
$\frac{2}{\pi H_k} \frac{1}{[1 + \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{4H_k^2}]}$	Lorentzienne ('L')
$\frac{C_0^{\frac{1}{2}}}{H_K \pi^{\frac{1}{2}}} \exp(-C_0(2\theta_0 - 2\theta_K)^2 / H_K^2)$	Gaussienne ('G')
$\eta L + (1 - \eta)G$	Pseudo-Voigt ('PV')

Tableau 1 : Diverses fonctions de profil Dans les cas rencontrés nous avons utilisé les fonctions PV, à la fois pour représenter la contribution instrumentale et la contribution échantillon.

2.3.1. Code utilisé dans la méthode de Rietveld

Le programme original fut publié en 1969 (Rietveld, 1969), cette méthode a été largement ignorée par la communauté de cristallographes jusqu'au début des années 1980. Le programme fut amélioré par Hewat (Hewat, 1973) et devint la méthode standard d'analyse des diagrammes de diffraction de neutrons. Le programme a été développé ensuite par Von Dreele (Von Dreele et coll., 1982) pour l'analyse de données de diffraction des neutrons à temps de vol. Les premières applications de la méthode de Rietveld à l'analyse de données de diffraction des rayons X n'ont été rapportées que vers la fin des années 70 par Malmros & Thomas (1977) et Kattack & Cox (1977). Depuis, de nombreux programmes ont vu le jour dont la plupart pouvant traiter les données issues aussi bien des rayons X que des neutrons (et parfois même simultanément). Celui de Pawley (1981) permet de réaliser un affinement sans structure pour estimation des intensités. Le programme GSAS (Larson et Von Dreele, 1986) contient, en menu, quelques unes de ces options.

Le programme le plus largement utilisé est Fullprof de J. Rodriguez Carvajal (1990). Plusieurs versions de celui-ci existent et sont offertes gratuitement, elles permettent de faire l'analyse de données obtenues par rayons X ou par neutrons et permettent de traiter plusieurs phases simultanément. Un autre programme basé sur l'affinement de Rietveld est ARITVE de A. Le Bail (1995) ; le plus de ce programme c'est le traitement de l'état vitreux. Le logiciel employé ici est le programme Maud (Lutterotti et Coll., 1999).

2.4. MODELISATION DES PARAMETRES

2.4.1. Modélisation du fond continu

Le fond continu au $i^{ième}$ pas peut être modélisé selon l'un des procédés suivants (Richardson, 1993) :

- (i) par une table de valeurs données par l'utilisateur ;
- (ii) par interpolation linéaire entre des points sélectionnés du diagramme ;
- (iii) par une fonction analytique spécifiée.

La fonction, utilisée en l'absence d'un modèle meilleur est un polynôme d'ordre cinq.

2.4.2. Le facteur de structure

Le facteur de structure est donné par:

$$F_K = \sum_j N_j F_j \exp(2\pi[hx_j + ky_j + lz_j]) \exp(-M_j) \quad , \quad (2.7)$$

où h, k, l sont les indices de Miller et x_j, y_j, z_j sont les positions atomiques de l'atome j dans la maille.

$$M_j = 8\pi^2 \bar{U}_j^2 \sin^2 \theta / \lambda^2 \quad , \quad (2.8)$$

où

- $\bar{U}_j$ est le déplacement quadratique moyen de l'atome j parallèlement au vecteur de diffraction ;
- N_j est le taux d'occupation du site.

2.4.3. L'orientation préférentielle

La correction d'orientation préférentielle doit être prise en considération s'il existe une forte tendance des cristallites à s'orienter selon une ou plusieurs directions. Elle est présente particulièrement dans les matériaux élaborés sous contraintes extérieures ou présentant des croissances cristallines anisotropes. Ceci est le cas de *NaCl* qui a une tendance à cristalliser sous forme de petits parallélépipèdes limités par les faces (001) qui ont tendance à s'orienter parallèlement à la surface lors de l'opération de compactage dans le porte échantillon. Les intensités correspondantes à ces plans seront fortement accentuées. Il ne faut cependant pas confondre l'effet des orientations préférentielles et l'effet de la statistique des grains, où il n'existe pas assez de cristallites irradiés pour avoir une orientation statistique, ce dernier problème pouvant d'ailleurs être résolu par broyage de l'échantillon.

La texture dans le cas d'un échantillon sous forme de poudre est définie de façon grossière par trois paramètres :

- un axe de texturation lié à la symétrie de l'échantillon (la normale à la surface plane de l'échantillon en configuration Bragg-Brentano ou l'axe du cylindre échantillon en géométrie Debye-Scherrer) ;
- une direction d'orientation préférentielle $\mathbf{h}$ qui définit la normale à un plan cristallographique particulier et qui s'aligne préférentiellement le long de l'axe de texturation de l'échantillon ;
- un taux de texturation.

Un modèle adapté à cette description grossière et qui a été utilisé dans ce travail sur les poudres de CaCO_3 , est celui de Dollase qui a montré que la fonction écrite ci-dessous peut souvent convenir (Dollase, 1986):

$$P_K = (G_1^2 \cos^2 \alpha_K + \left(\frac{1}{G_1}\right) \sin^2 \alpha_K)^{-3/2}, \quad (2.9)$$

Où G_1 est un paramètre à affiner et α_K est angle entre les plans K et l'axe de fibre.

2.4.4. Correction du déplacement systématique des pics

a) excentricité de l'échantillon (géométrie Bragg-Brentano)

Les deux erreurs les plus importantes rencontrées lorsque l'on utilise des diffractomètres de poudre (θ , 2θ) en géométrie Bragg-Brentano proviennent du décentrement et de la transparence de l'échantillon. Le décentrement de l'échantillon constitue la plus grande source d'erreur sur les positions de raie. Dans ce cas, l'erreur est donnée par la relation (Matulis et Taylor, 1993):

$$\Delta(2\theta) = -2sR^{-1} \cos \theta \quad (2.10)$$

s étant le déplacement de l'échantillon par rapport à l'axe du goniomètre perpendiculairement au plan de l'échantillon. Le signe négatif dans l'équation indique qu'un déplacement au-

dessous du cercle de focalisation déplace les raies de diffraction vers les bas angles. Le paramètre affiné dans la méthode de Rietveld est $(-2s R^{-1})$, avec R rayon du goniomètre.

b) Transparence de l'échantillon

La correction de la transparence est donnée par la relation (Alexander, 1948):

$$\Delta(2\theta) = -(\mu R)^{-1} \sin \theta \quad (\Delta(2\theta) \text{ en radians}), \quad (2.11)$$

où μ est le coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon. Notons que cette relation est valable dans le cas d'échantillons minces.

c) Echantillons à géométrie non régulière

Les surfaces des coquilles de mollusques mesurées ont une géométrie non régulière ce qui entraîne une défocalisation du faisceau mal contrôlée et s'écartant de la fonction de résolution instrumentale ; ceci rend la détermination des tailles des cristallites très approximative.

2.4.5. La correction de Lorentz polarisation

La correction de Lorentz polarisation est donnée par (Ouhs, 1984):

$$Lp = [1 + CTHM \cdot \cos(2\theta)^2] / 2(\sin \theta)^2 \cdot \cos \theta, \quad (2.12)$$

avec $CTHM = \cos(2\theta_m)^2$. Par exemple dans le cas d'un monochromateur de graphite plan et pour $K_{\alpha 1}$ nous avons $CTHM=0.7998$.

2.4.6. Modélisation de la microstructure

Dans les expressions donnant la largeur des composantes gaussienne et lorentzienne d'un profil pseudo-Voigtien, on retrouve des termes variants en $\tan\theta$ et $\cos\theta$. Ces deux termes sont liés respectivement aux élargissements dus aux déformations et à la taille des cristallites. Les micro- distorsions peuvent affecter les deux termes du profil et possèdent donc à priori deux composantes :

$$\varepsilon_G(en\%) = \left(\frac{\pi}{1.8}\right) \cdot [U - U_0]^{1/2}, \quad (2.13)$$

$$\varepsilon_L(en\%) = \left(\frac{\pi}{1.8}\right) [X - X_0] \quad , \quad (2.14)$$

où U_0 et X_0 dénotent les contributions instrumentales à la largeur des raies. Ces termes peuvent être déterminés à partir du diagramme de diffraction d'un échantillon de référence soigneusement choisi.

La taille des cristallites s'obtient à partir du second terme d'élargissement lorentzien :

$$T_L = 180k\lambda / \pi Y, \quad (2.15)$$

et/ou du dernier terme de la composante gaussienne :

$$T_G = 180k\lambda / \pi P, \quad (2.16)$$

où k désigne la constante de Scherrer. On considère habituellement que les distorsions donnent un élargissement Gaussien alors que les effets de taille des cristallites conduisent à un

élargissement Lorentzien (Delhez et coll., 1993 ; Langford et coll., 1993 ; Lutterotti et Scardi, 1994).

2.5 LES FACTEURS D'ACCORDS UTILISES DANS LES METHODES D'AFFINEMENT DE PROFIL

La validation d'un affinement est plus délicate que celle d'un affinement de structure de monocristaux basé sur l'utilisation d'intensités intégrées. Pour évaluer l'affinement, plusieurs facteurs ont été introduits qui permettent de connaître l'accord entre le modèle calculé et le modèle observé (Hill et Flack, 1987). Les facteurs les plus utilisés sont :

R-pattern :
$$Rp = \sum (y_i - y_{ci}) / \sum y_i \quad (2.17)$$

R-weighted pattern :
$$Rwp = [M / \sum w_i y_i^2]^{1/2} \quad (2.18)$$

La valeur R_{wp} est dominée par la fonction de profil et elle est peu sensible aux paramètres structuraux, il est donc préférable de l'utiliser pour juger le profil.

Pour permettre la composition avec les résultats de la méthode traditionnelle d'affinement de structure, basée sur les intensités intégrées, il est également habituel de calculer le facteur "R de Bragg" :

$$R_{Bragg} = \sum_k |I_k - I_k^{calc}| / \sum_k I_k \quad (2.19)$$

où I_k représente l'intensité intégrée "observée" de la k^{th} réflexion calculée au terme de l'affinement en distribuant chaque intensité individuelle y_i entre les pics de Bragg qui y contribuent sur la base des intensités calculées I_{calc} à l'aide de la relation :

$$I_k = \sum_i I_k^{calc} \Omega_{ik} \frac{y_i - y_{bi}}{y_{ci} - y_{bi}} \quad (2.20)$$

On utilise également parfois le "R-structure factor" défini par une expression similaire à la précédente :

$$R_F = \sum_k |(I_k)^{1/2} - (I_k^{calc})^{1/2}| / \sum_k (I_k)^{1/2} \quad (2.21)$$

Le R_{Bragg} constitue probablement le meilleur critère pour s'assurer de l'accord entre les données expérimentales et le modèle structural utilisé. Par contre, la valeur de R_{wp} tend à être

dominée par la précision de la fonction de profil à décrire la forme des pics alors qu'elle est relativement peu sensible aux paramètres structuraux.

Le résidu aux fluctuations statistiques en l'absence d'erreurs systématiques :

$$R_{\text{exp}} = 100 \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i (y_{\text{obs}_i})^2}} \quad (2.22)$$

Un autre facteur utilisé est le ‘‘Goodness-Of-Fit’’ χ^2 :

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} \right)^2 = M / (N - P + C), \quad (2.23)$$

où N et P sont respectivement le nombre d'informations utilisées et le nombre de paramètres affinés et C est le nombre de contraintes entre ces paramètres. Le ‘‘Goodness-Of-Fit’’ χ^2 devrait tendre vers 1 pour un affinement réussi. Dans la pratique sa valeur est plus élevée.

Il est utile de rappeler que l'un des meilleurs outils pour juger de la qualité d'un affinement reste l'œil humain, par le biais de la courbe différence entre la courbe des valeurs calculées et celle des valeurs observées.

2.6 ANALYSE QUANTITATIVE DE PHASES PAR LA METHODE DE RIETVELD

Nous avons vu que pour l'affinement de profil dans le cas de diagrammes multiphasés, l'intensité calculée pour chaque pas de mesure est donné par l'équation 2.13. Dans le cas d'une géométrie Bragg-Brentano, le facteur d'échelle pour chaque phase est donné par :

$$S_j = \frac{C'}{\mu} (V / (V_C^2))_j = \left(\frac{C' \rho'}{\mu'} \left(\frac{V}{\rho V_C^2} \right) \right)_j \quad (2.24)$$

où ρ et μ représentent la densité et le coefficient d'absorption linéaire de la phase et ρ' et μ' la densité et le coefficient linéaire d'absorption de l'échantillon.

Les termes C et C' contiennent seulement des constantes expérimentales qui s'appliquent à toutes les phases cristallines contribuant au diagramme de diffraction. La masse de la phase j présente dans l'échantillon est $m_j = (\rho'V)_j$ alors que la masse du même composé dans la maille unitaire est $(\rho V_c)_j$. En introduisant la masse M_j par unité formulaire pour la phase j et le nombre Z_j d'unités formulaires par maille, on arrive à la relation générale :

$$S_j \propto m_j / (ZM_jV_c)_j \quad (2.25)$$

Cette expression montre que, pour des échantillons d'absorption pas trop élevée, les masses m_j de chacune des phases constituantes sont proportionnelles au produit $(ZM_jV_c)_j$ où S_j désigne le facteur d'échelle de la phase j dans l'affinement de Rietveld. En contraignant la somme des fractions massiques des phases présentes dans l'échantillon à l'unité, on obtient alors :

$$W_j = S_j (Z_j M_j V_{cj}) / \sum_{i=1}^N S_i (Z_i M_i V_{ci}), \quad (2.26)$$

où S_j est le facteur d'échelle de la phase j ,

Z_j le nombre d'unités formulaires par maille unitaire pour la phase j ,

M_j la masse de l'unité formulaire,

V_{cj} le volume de la maille de la phase j .

Cette relation donne la masse relative de chaque phase constituante et la fraction massique absolue si un standard interne est introduit en quantité connue dans le mélange.

Si l'affinement de profil est une méthode d'analyse quantitative plus pratique et en principe plus précise que la méthode usuelle utilisant une seule réflexion, il ne faut pas oublier qu'elle ne supprime pas nombre d'erreurs systématiques qui peuvent venir entacher la précision des mesures. En particulier, la différence entre les coefficients d'absorption des différents composants d'une poudre doit être soigneusement prise en considération pour effectuer une correction de microabsorption.

2.7 GENERALITES SUR LA TEXTURE

2.7.1 Fonction de distribution des orientations cristallines FDOC

La détermination quantitative de la texture est basée sur le concept de Fonction Distribution d'Orientation Cristalline (FDOC), $f(g)$ qui représente la distribution statistique des orientations des cristaux (cristallites) constituant l'ensemble de l'agrégat polycristallin:

$$\frac{dV(g)}{V} = \frac{1}{8\pi^2} f(g) dg \quad , \quad (2.27)$$

où dg est l'élément différentiel d'orientation défini par les trois angles d'orientation $g = \{\alpha, \beta, \gamma\}$ (Figure 1) et qui réalise la coïncidence du système $K_A(X,Y,Z)$ ou (100,010,001) (système lié à l'échantillon) avec le système K_B (dit cristallin, lié à chaque cristallite) à une translation près: $K_B = g K_A$. Les angles α et β déterminent généralement l'orientation de l'axe $[001]^*$ des cristallites dans le système K_A ; ces angles sont appelés respectivement azimuth et co-latitude. Le troisième angle définit la direction cristallographique $[010]^*$ (dans le plan perpendiculaire à $[001]^*$). V est le volume irradié de l'échantillon et $dV(g)$ est le volume des cristallites ayant une orientation entre g et $g+dg$.

Dans le cas d'orientations cristallines aléatoires, chaque élément d'orientation ainsi défini contient la même fraction volumique de cristallites, si bien que :

$$f_{al}(g) = 1. \text{ m.r.d. , quel que soit } g$$

Puisque $f(g)$ est une fonction de densité, elle est positive et normée à l'unité :

$$\oint f(g) dg = 8\pi^2 \quad . \quad (2.28)$$

La fonction de texture $f(g)$ est donc normalisée en multiples de la densité aléatoire (multiples of the random density : mrd).

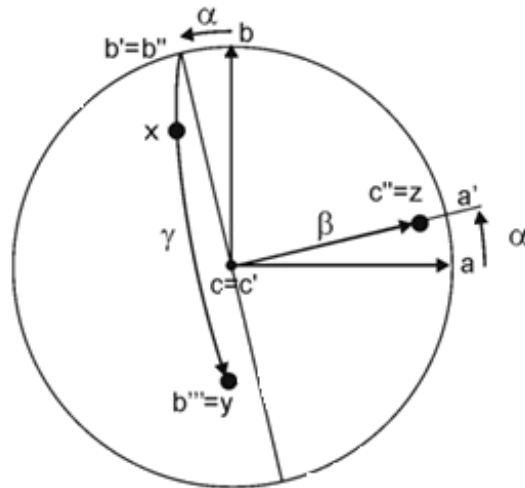


Figure 1: Définition des angles d'Euler qui caractérisent l'orientation du système lié aux cristallites K_B (a, b, c) d'une maille orthogonale dans le système de l'échantillon $K_A(X, Y, Z)$.

2.7.2 Choix du système de coordonnées de l'échantillon

En principe, les systèmes de coordonnées K_A et K_B peuvent être choisis librement dans la mesure où ils sont définis de façon univoque. Cependant, il est judicieux de les choisir en relation avec les symétries respectives du cristal et de l'échantillon pour que la fonction de texture apparaisse alors sous sa forme la plus simple. La figure 2 montre des systèmes de coordonnées d'échantillon K_A adaptés aux métaux laminés (Figure 2a) et aux coquilles de mollusques (figure 2b). Dans le cas des matériaux laminés, il est commode d'utiliser les directions de laminage (RD), transverse (TD) et normales (ND). Pour les coquilles de mollusque, nous utiliserons les directions normales à la coquille N , de la marge M et la croissance G . La figure 3 montre des systèmes de coordonnées cristallins K_B , adaptés à la symétrie cristalline cubique et hexagonale. En fait, il n'existe aucun doute sur le choix du système de coordonnées cristallin dans les classes de cristaux présentant des axes orthogonaux (cubiques, tétragonaux et orthorhombiques).

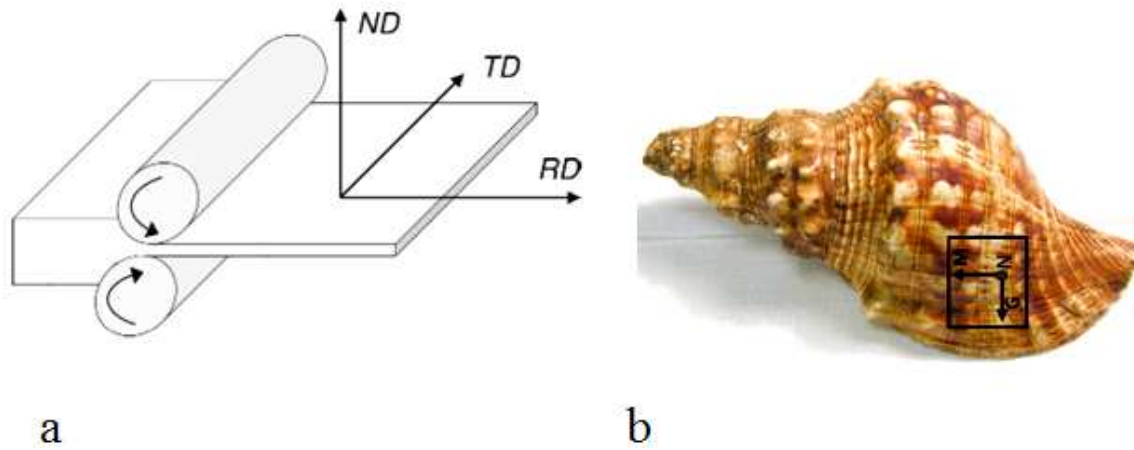


Figure 2: Définition du système de coordonnées de l'échantillon Ka (a) adapté aux directions de laminage, transverse et normale dans les métaux laminés et (b) la direction de croissance, de la marge et normale pour le coquillage étudié dans ce travail.

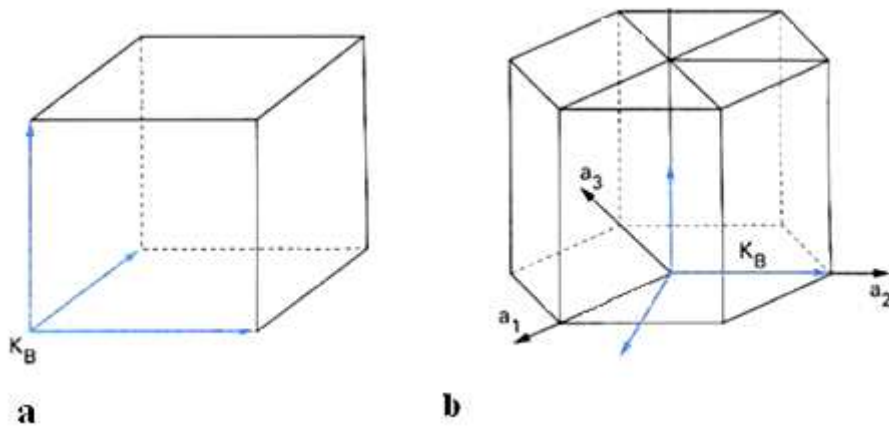


Figure 3: définition du système de coordonnées du cristal (a) parallèle aux axes orthogonaux $[100]$, $[010]$, $[001]$ d'un matériau cubique, tétragonale ou orthorhombique (b) parallèle aux axes $[1-100]$, $[11-20]$, $[0001]$ d'un système hexagonal ou trigonal.

2.7.3 Figures de pôles directe et normalisée

Les quantités mesurées expérimentalement sont les figures de pôles directes, $I_h(y)$, avec $\mathbf{h} = \langle hkl \rangle^*$ et $y = (\theta_y, \phi_y)$ (figure 4). Ces figures sont toujours, d'une certaine façon, incomplètes. Elles déterminent la distribution des normales $\langle hkl \rangle^*$ aux plans cristallographiques $\{hkl\}$ qui diffractent pour l'orientation (θ_y, ϕ_y) de l'échantillon sur le

goniomètre. Pour une figure de pôles directe, y varie pour couvrir la gamme maximale d'orientations.

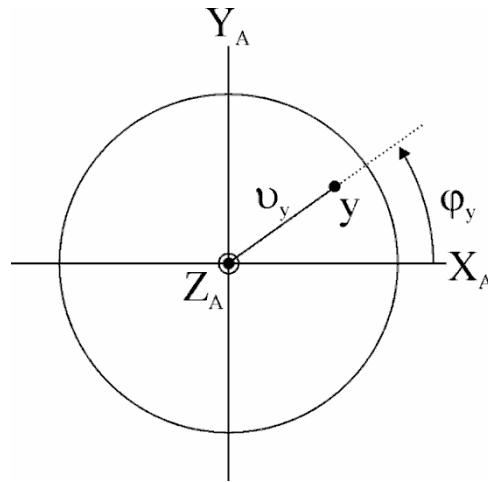


Figure 4 : les coordonnées des figures de pôles dans le système de référence de l'échantillon.

Les intensités diffractées $I_h(y)$ dépendent de la porosité, de l'état cristallin...etc., de l'échantillon. Pour comparer des échantillons entre eux, une quantité dépendant seulement de l'orientation doit être calculée. Cette quantité est la figure de pôles normalisée $P_h(y)$, représentant les densités de distribution des directions h sur la sphère de pôles, comprises à l'intérieur de $dy = \sin\theta_y d\theta_y d\varphi_y$.

$$\frac{dV}{V} = \frac{1}{4\pi} P(\theta_y, \varphi_y) \sin\theta_y d\theta_y d\varphi_y, \quad (2.29)$$

où le facteur 4π normalise $P_h(y)$ par intégration sur toute la surface de projection :

$$\int_{\theta_y=0}^{\pi} \int_{\varphi_y}^{2\pi} P_{hkl}(\theta_y, \varphi_y) \sin\theta_y d\theta_y d\varphi_y = 4\pi. \quad (2.30)$$

La combinaison des équations (2.22) et (2.24) donne l'équation fondamentale pour l'analyse de texture :

$$P_h(y) = \frac{1}{2\pi} \int_{h||y} f(g) d\tilde{\varphi} \quad , \quad (2.31)$$

où $d\tilde{\varphi}$ est un chemin d'intégration de $f(g)$ qui doit tenir compte de la symétrie cristalline de la phase considérée de l'échantillon.

L'équation (2.2) à été résolue pour la première fois par Bunge, en utilisant une formulation d'harmoniques sphériques généralisées (Bunge et Esling 1982, Bunge 1982). Une solution exacte, par une approche analytique, est donnée par (Matthies, 1979). D'autres méthodes ont été développées (Ruer 1976) et plus tard (Schaeben, 1988 ; Pawlik, 1993).

2.7.4 Tracé d'une figure de pôles

Nous avons choisi de représenter les figures de pôles (objets difficilement représentables car sur une surface sphérique) par projection de Lambert sur un plan parallèle à celui de l'échantillon (figure 5). Dans cette projection, on trace les normales $\langle hkl \rangle^*$ aux plans $\{hkl\}$ de l'échantillon qui intersectent l'hémisphère nord de la sphère en différents points P, appelés pôles des plans $\{hkl\}$, qui sont projetées en p sur le plan tangent à la sphère de pôles contenant le pôle Nord. La loi de Friedel impose l'existence d'un centre de symétrie en diffraction normale. Ainsi la mesure d'un seul hémisphère est suffisante. La loi de Friedel indique que, dans les conditions normales de diffraction, les plans (hkl) et $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ diffractent à la même intensité : $I(h,k,l) = I(-h,-k,-l)$.

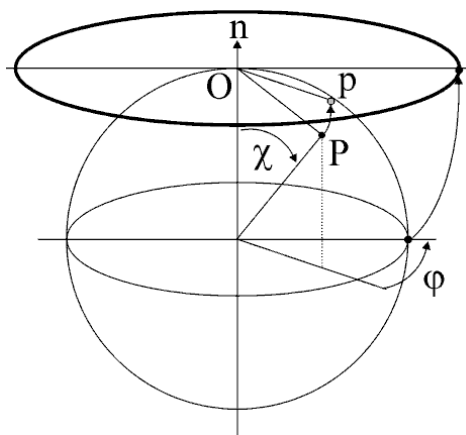


Figure 5 : Projection de Lambert d'un pôle P sur le plan tangent contenant le pôle nord de l'hémisphère.

2.7.5 Résolution de l'équation fondamentale par la méthode directe E-WIMV

La méthode choisie pour extraire la fonction de distribution $f(g)$ à partir des figures de pôles est un affinement appelé affinement E-WIMV (Cont et coll., 2002 ; Morales et coll., 2002) de Entropy_modified WIMV (qui est une contraction de Williams, Imhof, Matties et Vinel). Les valeurs des cellules de la FDOC sont calculées à partir d'un algorithme de maximisation d'entropie qui contient les poids des réflexions :

$$f^{n+1}(g) = f^n(g) \prod_{m=1}^{M_h} \left(\frac{P_h(y)}{P^n(y)} \right)^{r_n \frac{W_h}{M_h}} \quad (2.32)$$

Dans laquelle r_n est un paramètre de relaxation tel que $0 < r_n < 1$, M_h est le nombre de cellules pour la discrétisation de l'intégrale des orientations autour du vecteur de diffraction pour la figure de pôles h . Le poids de la réflexion W_h est introduit pour tenir compte de la précision différente des réflexions les plus intenses et les moins chevauchantes par rapport aux réflexions les plus faibles, et il est calculé d'une façon analogue au facteur de pondération dans la méthode de Rietveld. Cette approche semble la plus précise (Cont et coll., 2002 ; Lutterotti et coll. 2004).

2.7.6 Indice de a Texture F^2

Pour apprécier quantitativement la force globale de la texture, on calcule l'index de texture F^2 , donné par :

$$F^2 = \frac{1}{8\pi^2} \sum_g [f(g)]^2 \Delta g, \quad (2.33)$$

où $\Delta g = \sin \beta \Delta \beta \Delta \alpha \Delta \gamma$ représente l'élément d'orientation expérimental. Il permet de comparer la force de la texture entre différents échantillons de texture similaire : plus la valeur de F^2 est élevée, plus la texture de l'échantillon est forte.

2.7.7 Facteur de Reliabilité de la texture

2.7.7.1 Facteur R_B

De façon similaire à la méthode de Rietveld, le facteur de reliabilité de R_p indique la qualité d'un affinement de texture. Il est donné par l'expression :

$$R_B = \frac{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J [I_{hi}^{obs}(y_i) - I_{hi}^{calc}(y_i)]}{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J I_{hi}^z(y_i)} \theta(x, \tilde{P}_{hi}^o(y_i)) \quad (2.34)$$

$$\theta(x, \tilde{P}_{hi}^o(y_i)) = 1 \text{ si } P_{hi}(y_i) > 1, \quad 0 \text{ si } P_{hi}(y_i) \leq 1$$

2.7.7.2 Facteur R_w

Un autre facteur souvent utilisé pour l'indication de la qualité d'affinement de la texture est le facteur R_w défini par l'expression :

$$\overline{R_w} = \frac{1}{I} \sum_{hkl} \sum_j \frac{[w_{hkl}^{obs} I_{hkl}^{obs}(j) - w_{hkl}^{cal} I_{hkl}^{cal}(j)]^2}{w_{hkl}^{cal} I_{hkl}^{cal}(j)} \quad (2.35)$$

2.7.8 Dispositif expérimental de mesure des figures de pôles

Expérimentalement, la fonction de distribution des orientations cristallines est mesurée sous la forme de plusieurs figures de pôles expérimentales $P_h(\chi, \varphi)$ donnant pour orientation (χ, φ) donnée de l'échantillon sur le goniomètre la répartition des normales $\langle hkl \rangle^*$ au plans réticulaires $\{hkl\}$ diffractant. La mesure des figures de pôles nécessite un dispositif expérimental particulier comprenant un goniomètre classique et un cercle d'Euler possédant les rotations χ et φ qui permettent d'explorer toutes les directions de l'espace (figure 6).

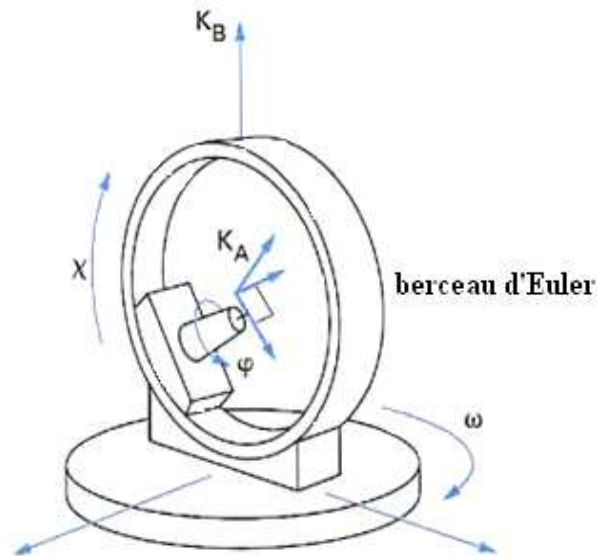


Figure 6 : Diffractomètre 4-cercles comportant en plus le berceau d'Euler qui oriente le système de coordonnées K_A lié à l'échantillon dans toutes les orientations par rapport au système de coordonnées du laboratoire

Dans notre cas les mesures de diffraction ont été réalisées en utilisant un goniomètre quatre cercles (Huber) monté sur un générateur de rayons X (radiation $\text{CuK}\alpha$) et équipé d'un détecteur de position courbe (CPS 120, Inel) couvrant un angle de 120° et ayant une en résolution intrinsèque en 2θ de 0.03° (figure 7) .

Une grille de mesure $5^\circ \times 5^\circ$ (*Charonia*) ou $2,5 \times 2,5$ (*pinctada*) de l'inclinaison (χ) et de l'angle azimutal φ (figure 2.5) a été imposée pour couvrir la figure de pôles jusqu'à $\chi = 60^\circ$, ce qui a résulté en 936 diagrammes mesurés pour chaque couche de *Charonia*, et 3744 pour *Pinctada*. L'utilisation d'un détecteur CPS accélère considérablement l'acquisition des données comparée à celle d'un détecteur ponctuel, et donne accès à des affinements de paramètres autre que la texture, comme les paramètres de maille et de position atomique, comparé à la mesure classique des figures de pôles point par point.

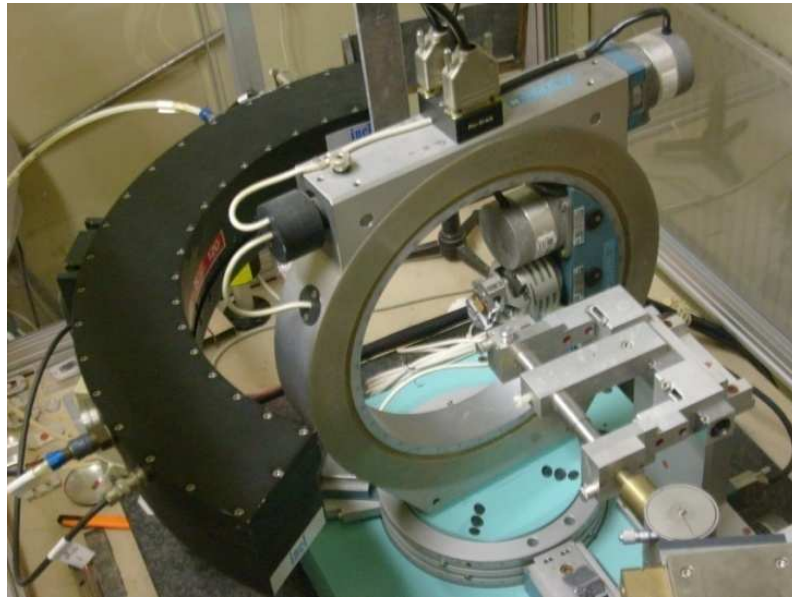


Figure 7 : Diffractomètre équipé d'un détecteur de position courbe (CPS 120, Inel) couvrant un angle de 120° .

2.7.9 Programmes d'affinements de Texture

Beaucoup de programmes ont été développés pour réaliser l'étude quantitative de la texture (Chateigner, 2004). Nous avons utilisé: le programme *MAUD* (Material Analysis Using Diffraction) de plus en plus utilisé à cause du développement rapide des détecteurs 1D et 2D. Il permet l'analyse complète des diagrammes, en combinant la méthode de Rietveld et d'autres codes contenant la QTA. Ce programme permet l'affinement de données de diffraction des Rayons X et des neutrons, ou les deux, pour des radiations monochromatiques, en dispersion d'énergie ou encore en temps de vol neutronique.

2.8 PROPRIETES ELASTIQUES D'AGREGATS POLYCRISTALLINS

Si un polycristal possède une texture, il est élastiquement anisotrope. Ses propriétés élastiques macroscopiques peuvent être calculées à partir de ses propriétés élastiques microscopiques et de la fonction de distribution d'orientations qui le représente. Pour un cristal individuel, le

champ de contraintes microscopiques, $\sigma_{ij}(r)$, le champ de déformations microscopiques, $\varepsilon_{ij}(r)$, et les modules élastiques de raideur microscopiques $c_{ijkl}(r)$, sont tels que :

$$\sigma_{ij}(r) = c_{ijkl}(r) \varepsilon_{kl}(r), \quad \text{en régime élastique} \quad (2.36)$$

En général, nous ne connaissons par l'expérience que les champs de contraintes ou de déformation moyens ainsi que les modules élastiques macroscopiques, effectifs C^* : Ceux-ci doivent respecter pour le bon équilibre du matériau :

$$C^* = \langle \sigma \rangle \langle \varepsilon \rangle^{-1}, \quad (2.37)$$

où $\langle \sigma \rangle$ et $\langle \varepsilon \rangle$ sont les champs moyens de contraintes et de déformations.

La procédure nécessaire à la déduction des modules élastiques effectifs du polycristal n'est pas triviale. Chaque cristal du polycristal ayant une orientation g a ses propres modules élastiques connus c_{ijkl} qui doivent d'abord être exprimés dans le système de coordonnées du polycristal, soit :

$$c_{ijkl}(g) = g_{ij} g_{kr} g_{lt} c_{pqrt}(g^0), \quad (2.38)$$

où les $c_{pqrt}(g^0)$ sont les modules élastiques du grain dans son propre système de coordonnées, les $c_{ijkl}(g)$ les modules élastiques du cristal dans le système de coordonnées du polycristal et les g_{ij} des opérateurs de rotation appropriés. Ensuite, nous devons effectuer une moyenne pondérée de ces modules élastiques microscopiques à l'aide de la fonction de distribution d'orientations $f(g)$. Dans le cas d'une hypothèse de Voigt, où l'on suppose les déformations microscopiques égales à la déformation macroscopique, nous avons:

$$\langle c_{ijkl} \rangle = \int c_{ijkl}(g) f(g) dg. \quad (2.39)$$

Pour une hypothèse de Reuss, où l'on suppose les contraintes microscopiques égales à la contrainte macroscopique, nous avons :

$$\langle c_{ijkl} \rangle \left[\int s_{ijkl}(g) f(g) dg \right]^{-1} , \quad (2.40)$$

les $s_{ijkl}(g)$ sont les coefficients de compliances microscopiques.

Comme pour le cas des polycristaux sans orientations préférentielles, les résultats de Voigt ou de Reuss sont différents. Ils ne représentent pas tout à fait les propriétés réelles du polycristal et violent la relation 2.36. Pour surmonter cette difficulté, plusieurs approches ont été considérées. Citons entre autres la méthode de moyenne géométrique de Matthies & Humbert (1995) qui cherche à conserver la condition $\langle c \rangle = \langle s \rangle^{-1}$. Elle repose sur le fait que toutes les valeurs propres du tenseur des modules élastiques sont positives:

$$\bar{x} = \sum_{n=1}^N x(g_n) f(g_n) \Delta g_n , \quad (2.41)$$

où l'espace des orientations a été discrétisé en cellules de volume Δg_n . La moyenne géométrique d'une quantité tensorielle C s'exprime par :

$$[C] = \prod_{n=1}^N [C(g_n)]^{f(g_n) \Delta g_n} = \exp(\langle \ln C \rangle) . \quad (2.42)$$

La moyenne géométrique des propriétés élastiques est une généralisation de cette idée (Matthies & Humbert ,1995). Il apparaît que les résultats de la moyenne géométrique reproduisent bien les propriétés macroscopiques d'un polycristal et vérifient la condition $\langle c \rangle = \langle s \rangle^{-1}$ tout en restant raisonnablement abordables d'un point de vue numérique. Notons tout de même que la moyenne de Hill, moyenne entre les résultats obtenus par les hypothèses de Reuss et de Voigt donne mais uniquement dans certains cas et pour des textures modérée, des résultats similaires à la méthode de moyenne géométrique, avec une mise en œuvre nettement moins difficile (Mainprice & Humbert, 1994).

Le programme qui a été utilisé pour modéliser les tenseurs élastiques macroscopiques élastiques c_{ij} est le programme BEARTEX (Wenk et coll., 1998).

2.9 TAILLES ANISOTROPES, METHODE DE POPA

L'information importante sur la microstructure peut aussi être extraite des profils des pics de diffraction. La fonction profil de l'échantillon peut être considérée comme le produit de convolution de plusieurs effets: l'effet de taille des domaines cohérents et des microdéformations dues aux défauts ponctuels, fautes d'empilements, hétérogénéités, dislocations... . D'un point de vue mathématique, cela peut être exprimé pour un profil Voigtien :

$$V_h(k) = L_h(k) * G_h(k), \quad (2.43)$$

h est introduit pour tenir compte d'une éventuelle anisotropie des élargissement des pics.

L'équation s'écrit alors :

$$V_h(k) = \int L_h(k + 2\pi\Delta h) G_h(\Delta h) d(\Delta h) \quad (2.44)$$

Δh est la variation de la distance interréticulaire due au microcontraintes et à l'effet de taille. La contribution des microcontraintes est vue comme variations relatives des d_{hkl} :

$$\varepsilon_h = -\Delta h/h ; \quad (2.45)$$

Néanmoins, la diffraction permet d'accéder à la valeur moyenne seulement ; i.e. à

$$\langle R_h \rangle$$

$\langle \varepsilon_h \rangle$ de ε_h (moyenne sur tous les équivalents de h). La contribution de $\langle \varepsilon_h \rangle$ à l'élargissement est Gaussienne alors que la contribution de l'effet de taille des cristallites $\langle R_h \rangle$ est Lorentzienne:

$$G_h(k) = \frac{1}{h\sqrt{2\pi^2 \langle \varepsilon^2 \rangle}} \exp\left(\frac{-\Delta h^2}{2h^2 \langle \varepsilon^2 \rangle}\right) \quad (2.46)$$

$$L_h(k) = \frac{3\langle R_h \rangle}{4\pi} \left(\frac{1}{1 + \frac{1}{16} \langle R_h \rangle^2 (k - 2\pi h)^2} \right) \quad (2.47)$$

Le convolution de ces effets s'opère par un développement en séries d'harmoniques sphériques des contributions des microcontraintes et tailles à partir des largeurs intégrales des Gaussienne et Lorentzienne peut être appliqué pour estimer la taille des cristallites et les microcontraintes anisotropes (méthode de Popa).

Les deux équations (2.43) et (2.44) peuvent s'écrire en fonction des élargissements Gaussien (β_{Gh}) et Lorentzien β_{Lh} :

$$G_h(k) = \beta_{Gh}^{-1} \exp\left(\frac{\pi z^2}{\beta_{Gh}^2}\right) \quad , \quad (2.48)$$

$$L_h(k) = \beta_{Lh}^{-1} \left(\frac{1}{1 + \frac{\pi^2 z^2}{\beta_{Lh}^2}} \right) \quad , \quad (2.49)$$

avec $\beta_{Gh} = 2 \tan \theta_h \sqrt{2\pi \langle \varepsilon_h^2 \rangle}$ et $\beta_{Lh} = \frac{2\lambda}{3\langle R_h \rangle \cos \theta_h}$

pour un diffractomètre avec λ constante on a $z = 2 \theta_h$ et :

$$\beta_{Gh} = \lambda_n \sqrt{2\pi \langle \varepsilon_h^2 \rangle} \quad \text{et} \quad \beta_{Lh} = \frac{2\lambda_h^2}{3\langle R_h \rangle \sin \theta_h}$$

$\langle R_h \rangle$ la taille moyenne suivant la direction $\mathbf{h}$, on peut toujours décomposer $\langle R_h \rangle$ en série convergente d'harmoniques sphériques symétrisées, dont les coefficients sont des paramètres affinales. Ces harmoniques sphériques symétrisées s'expriment par :

$$P_{2l}^m(x) \cos m\varphi \quad \text{ou} \quad P_{2l}^m(x) \sin m\varphi$$

avec $x = \cos \chi$

Les coefficients m et l suivent certaines règles de sélections (Popa, 1992) et le polynôme de Légendre $P_{2l}^m(x)$ s'exprime par :

$$P_{2l}^m(x) = \sqrt{\frac{(l+m)!}{(l-m)!} \left(l + \frac{l}{2}\right)} \frac{(-1)^{l-m}}{2^l l!} (1-x^2)^{\frac{-m}{2}} \frac{d^{l-m}(1-x^2)^l}{dx^{l-m}} \quad (2.50)$$

Les angles χ et φ sont les colatitudes et azimuth respectivement dans le système de coordonnées de l'échantillon K_A . La série $\langle R_h \rangle$ est tronquée avec un nombre de termes qui dépend de l'anisotropie des cristallites. Le premier terme R_0 correspond à la dimension moyenne des cristallites sur toutes les directions $\mathbf{h}$. Le développement en série de la taille anisotrope pour les symétries de, l'aragonite et enfin de la vaterite et de la calcite sont :

$$2/mmm \quad \langle R_h \rangle = R_0 + R_1 P_2^0(x) + R_2 P_4^0(x) + R_3^4(x) \cos 4\varphi + \dots \quad (2.51)$$

$$6/mmm \quad \langle R_h \rangle = R_0 + R_1 P_2^0(x) + R_2 P_4^0(x) + R_3 R_6^0(x) + R_4 R_6^6(x) \cos 6\varphi + \dots \quad (2.52)$$

$$3m \quad \langle R_h \rangle = R_0 + R_1 P_2^0(x) + R_2 P_4^0(x) + R_4 P_4^3(x) \sin 3\varphi + \dots \quad (2.53)$$

Chapitre 3 : Morphologie et polymorphes de CaCO₃ en Présence de PAA

Chapitre 3 : Morphologie et polymorphes de CaCO_3 en présence de PAA

3.1 INTRODUCTION

Les polymorphes de carbonate de calcium sont au nombre de trois : la calcite, l'aragonite et la vaterite. La calcite est thermodynamiquement la phase la plus stable. La vaterite qui est la phase la moins stable, et se transforme dans l'une des deux autres formes dans la plupart des cas. Cette dernière n'apparaît pas toujours sous la même forme et prend souvent une forme sphérique (Xu et coll., 2006). Ces dernières années, sous l'effet d'additifs, plusieurs formes de particules de vaterite ont pu être obtenues (Xu et coll., 2006 ; Hirai et coll., 1997 ; Gehrke et coll., 2005 ; Lei et coll., 2005). Les surfactants sont parmi les additifs les plus utilisés. Ils ont un groupement chargé pouvant se lier à quelques ions et être absorbé sur des faces cristallines bien définies. Ces additifs s'avèrent d'un grand rôle dans le contrôle de la morphologie des matériaux inorganiques (Paria et Khilar, 2004). La phase aragonite est métastable à température ambiante et se transforme en calcite dans l'environnement naturel. Beaucoup de tentatives pour imiter sa synthèse biologique en utilisant différents substrats et additifs organiques ont été menées. Par exemple, des films d'aragonite ont été formés en utilisant une matrice d'alcool polyvinyle PVA en présence de PAA (Yu et coll., 2004).

Beaucoup d'études ont été menées pour comprendre l'influence des molécules organiques sur la croissance des particules de CaCO_3 . Ces études montrent l'existence d'une corrélation entre la modification de la croissance des grains de CaCO_3 et la structure des additifs (Hosoda et coll., 2003 ; Shen et coll., 2005 ; Guo et coll., 2003 ; Sugawara et coll., 2003). Néanmoins, des difficultés surgissent dans la compréhension de leurs rôles à cause de la complexité des mécanismes mis en jeu dans les systèmes solides liquides et de la grande aptitude des ions CO_3^{2-} à former différents complexes de macromolécules (Canselier et Dispers, 1993).

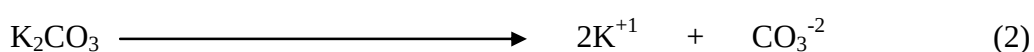
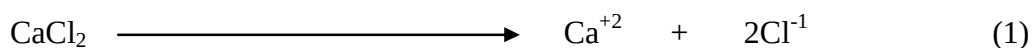
Des études plus récentes montrent que les surfactants peuvent influencer la nucléation, la croissance et la forme des cristaux de CaCO_3 , et ainsi la stabilisation des phases cristallines qui ne le sont pas dans l'environnement naturel (Skrtic et coll., 1991 ; Skrtic et coll., 1993 ; Van Kemenade, 1989). Ces surfactants sont utilisés comme des microréacteurs servant au contrôle de la morphologie, des tailles ou de structures cristallines des matériaux inorganiques (Füredi-Milhofer et coll., 1999 ; Yano et coll., 2000).

Dans ce chapitre, nous avons étudié par analyse quantitative de Rietveld, la cristallisation de CaCO_3 à partir d'une solution aqueuse, en présence ou absence de PAA. L'effet du PAA sur la morphologie des cristaux, la taille moyenne des cristallites et la fraction volumique des polymorphes de CaCO_3 sont étudiés en fonction de la température entre 25°C et 80°C .

3.2 METHODES EXPERIMENTALES

3.2.1 Matériaux utilisés

L'acide polyacrylique (PAA, $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})-]_n$) provient de la compagnie *Acros Organique* (USA). Il a une masse moléculaire moyenne de ca. 240.000. Le chlorure de calcium CaCl_2 et le carbonate de potassium K_2CO_3 , ayant servi de précurseurs, sont des produits *Prolabo* (tous les produits utilisés sont de pureté supérieure ou égale à 99%). De l'eau bidistillée présentant une résistivité de 10^{-18} ohms/m est utilisée pour préparer les solutions 0.1 mM de CaCl_2 et 0.1 mM de K_2CO_3 . La solution de CaCl_2 est divisée en deux parties ; l'une d'elles est mélangée avec du PAA à raison de 0.5 mg de PAA pour 5 ml de CaCl_2 . Les solutions sont mélangées à trois températures différentes 25°C , 50°C et 80°C . Les solides précipités, obtenus immédiatement après le mélange, sont collectés en utilisant une pompe aspirante à travers des filtres celluloseux. Les précipités sont ensuite lavés abondamment avec de l'eau bidistillée et séchés à plus de 100 degrés pendant 1 heure. Le mécanisme d'obtention des cristaux de CaCO_3 est régi par les réactions de dissociations et précipitation (1), (2) et (3) données ci-dessous:



3.2.2 Caractérisation

Tous les échantillons sont examinés, sans métallisation, par un microscope électronique Zeiss (SEM) avec un voltage de 3 KV. Les spectres de diffraction de rayons X sont collectés avec un diffractomètre *PHILIPS XPERT*, équipé d'un détecteur X'Celerator. La radiation CuK_{α} a été utilisée, le pas est de $0,017^{\circ}$ en 2θ et le temps de comptage est d'environ 200 secondes par pas. La fraction volumique des différentes phases, calcite, vaterite et aragonite, est calculée en utilisant l'analyse quantitative basée sur la méthode de Rietveld implémentée dans le programme MAUD. La taille moyenne des cristallites est affinée en utilisant un modèle isotrope, sans microcontraintes, déconvoluée de la courbe de résolution instrumentale obtenue sur standard qui est dans notre cas le LaB_6 . Les phases sont toutes déclarées dans le diagramme de diffraction et la proportion de phases est relâchée pour deux phases ; en contraignant la somme à 100% du volume. Durant l'affinement, les paramètres de mailles sont aussi relâchés pour obtenir les meilleurs facteurs de reliabilités. Aucune orientation préférentielle n'est constatée dans les diagrammes ni aucune trace d'autres phases que les 3 polymorphes de $CaCO_3$.

3.3 EFFET DE PAA SUR LES POLYMORPHES DE $CaCO_3$ A $25^{\circ}C$

3.3.1. Sans PAA

La figure 1a montre une image globale des particules obtenues à $25^{\circ}C$ sans adjonction de PAA. Un mélange de particules rhomboédriques (figure 1a) et sphériques (figure 1b) est observé. La longueur moyenne d'un côté de rhomboèdre est de $3\ \mu m$ et le diamètre moyen des particules sphériques est de $4\ \mu m$. L'analyse quantitative converge vers une solution raisonnablement bonne avec des facteurs de reliabilité faibles (tableau 1) et une courbe différence assez plate, est obtenue (figure 2). L'affinement montre que la fraction volumique de calcite est de 71(1) %, le reste étant constitué de vaterite à raison de 29(1)%. On ne remarque aucune apparition d'aragonite à cette température (tableau 1). La taille moyenne des cristallites est de 870 (5) Å pour la calcite et 161 (3) Å pour la vaterite.

La taille relativement petite des domaines cohérents de la vaterite explique l'élargissement important des pics visibles dans le diagramme de diffraction. Les particules de vaterite de forme sphérique et de tailles de quelques micromètres, montrent une porosité

importante qui se prolonge de la surface jusqu'au centre des sphères (figure 1c). Ces sous structures qui s'accommodent en une sphère parfaite avec des cristallites aciculaires disposées de façon radiale, et ayant des diamètres de 50 à 100 Å et des longueurs typiques de 500 Å, expliquent la taille moyenne des cristallites mesurée de 161 Å. Ces cristallites aciculaires de vaterite sont donc composées de seulement un seul domaine cohérent en moyenne. Ces particules disposent certainement d'une surface spécifique très importante qui les prédispose à une utilisation dans le domaine de la catalyse. La calcite présente une structure en marches d'escalier, due à l'interpénétration des rhomboèdres qui constituent les grains. La taille moyenne déterminée par DRX est relativement petite comparée à la taille des grains observés par microscopie électronique. Ceci rend compte des lignes d'imperfections visibles sur les faces des rhomboèdres (figure 1a).

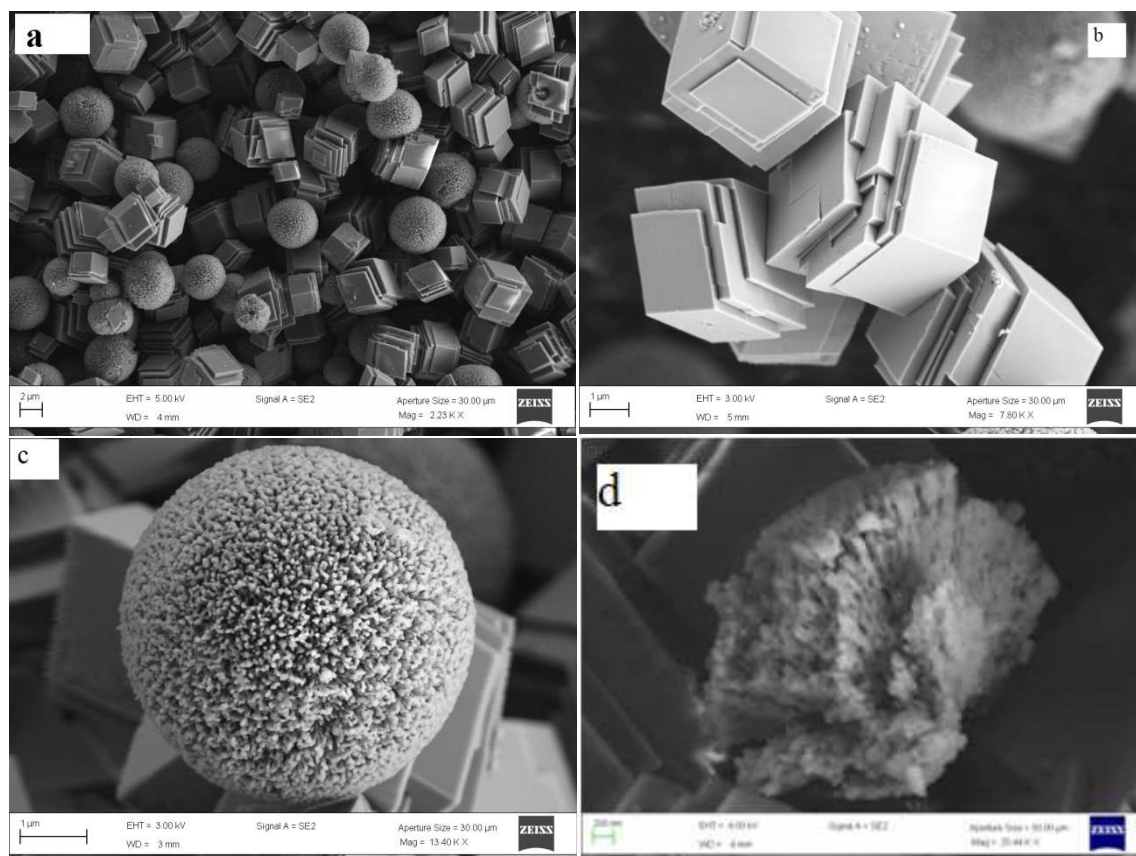


Figure 1: Particules de CaCO_3 obtenues à 25°C sans PAA (a) vue générale (b) rhomboèdres interpénétrés de calcite (c) boule de vaterite (d) vue d'une section diamétrale de la boule de vaterite.

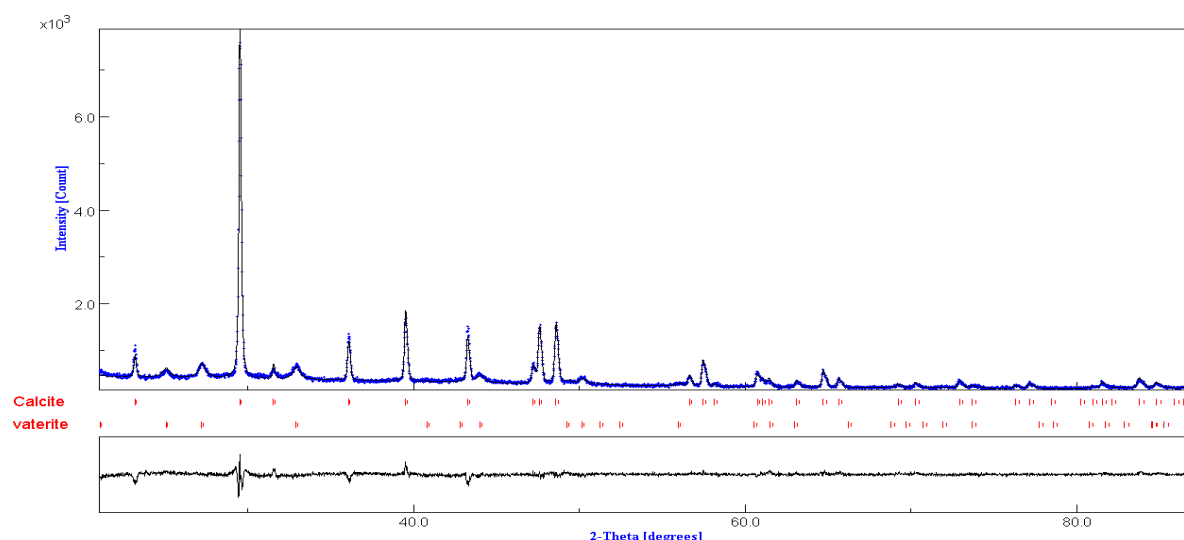


Figure 2: Spectres observé, calculé et courbe différence au dernier cycle de l'analyse quantitative d'un échantillon obtenu à 25°C sans ajout de PAA.

3.3.2 Avec PAA

En présence de PAA à 25°C (figure 3), on observe que le mélange-calcite vaterite est modifié ; les rhomboèdres de calcite (figure 3c) présentent plus de marches et ont des surfaces plus poreuses, et les particules de vaterite (figure 3b) s'agglomèrent pour former des framboises. Ces dernières ont un diamètre moyen qui avoisine les 15 micromètres. La longueur moyenne d'un côté des particules de calcite a augmenté pour atteindre les 10 μm . Cette différence dans la forme des grains ne peut être due qu'à la présence de PAA dans la solution. En présence de PAA à 25°C, la calcite est déstabilisée en volume mais il en résulte une taille 10 fois plus grande avec moins de marches sur les surfaces et, corrélativement, la vaterite est favorisée et passe à plus de 50 % en fraction volumique mais avec des sphères déformées et collées entres elles formant les framboises.

L'affinement converge vers une solution raisonnable avec des facteurs de reliabilités assez faible et une courbe différence relativement lisse (figure 4). Les tailles des cristallites sont respectivement de 2960(99) Å et 203 (3) Å pour la calcite et la vaterite. Ceci indique clairement que la présence de PAA, à température ambiante, contribue à la croissance de la calcite et de la vaterite, en faveur en volume pour la vaterite. Ce changement dans le comportement en croissance est accompagné par une réduction des paramètres de mailles pour la calcite ; ainsi, le paramètre **a** se contracte de 0,0014 Å, et **c** se contracte de 0,0034 Å.

On observe par contre le phénomène inverse pour la vaterite ; **a** augmente de 0,0044 Å et **c** augmente de 0,002 Å. Cette contraction et élongation des mailles respectivement de la calcite et de la vaterite sont le signe de l'intervention directe de l'acide polyacrylique dans la croissance des polymorphes.

	phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	fraction Volumique	Taille Moyenne Crystallites (Å)	R _B (%) R _{wp} (%) R _{exp} (%) χ^2
25°C, sans PAA.	calcite	4,9948(2)		17,0814(8)	0,71(1)	870(5)	6,53 8,18 5,34
	vaterite	4,1236(9)		8,476(4)	0,29(1)	161(3)	1,53
25°C, avec PAA.	calcite	4,9934(1)		17,0780(7)	0,495(6)	2960(99)	9,79 12,34
	vaterite	4,1280(4)		8,478(2)	0,505(6)	203(3)	4,85 2,57
50°C, sans PAA.	calcite	4,9962(2)		17,086(1)	0,47(3)	999(18)	6,81
	vaterite	4,1232(5)		8,484(2)	0,46(3)	216(5)	8,40
	aragonite	4,963(2)	7,953(4)	5,758(2)	0,07(6)	433(55)	5,33 1,57
50°C, avec PAA.	calcite	4,9909(2)		17,067(1)	0,102(2)	3900(350)	9,84
	vaterite	4,1281(2)		8,474(1)	0,79(1)	438(6)	12,24
	aragonite	4,963(1)	7,953(3)	5,758(2)	0,108(3)	626(27)	4,55 2,68
80°C, sans PAA.	calcite	4,9898(3)		17,062(1)	0,069(1)	1975(269)	5,05
	vaterite	4,1273(3)		8,4653(6)	0,127(6)	581(56)	6,86
	aragonite	4,9601(1)	7,9721(2)	5,7496(2)	0,80(7)	443(4)	4,74 1,51
80°C, avec PAA.	calcite	4,9876(3)		17,048(1)	0,087(4)	1569(91)	7,25
	vaterite	4,132(2)		8,46(2)	0,015(3)	477(97)	9,17
	aragonite	4,9589(1)	7,9705(2)	5,7446(1)	0,89(1)	472(2)	4,84 1,89

Tableau 1 : Paramètres affinés obtenus par affinement de Rietveld et l'analyse quantitative en utilisant le programme MAUD.

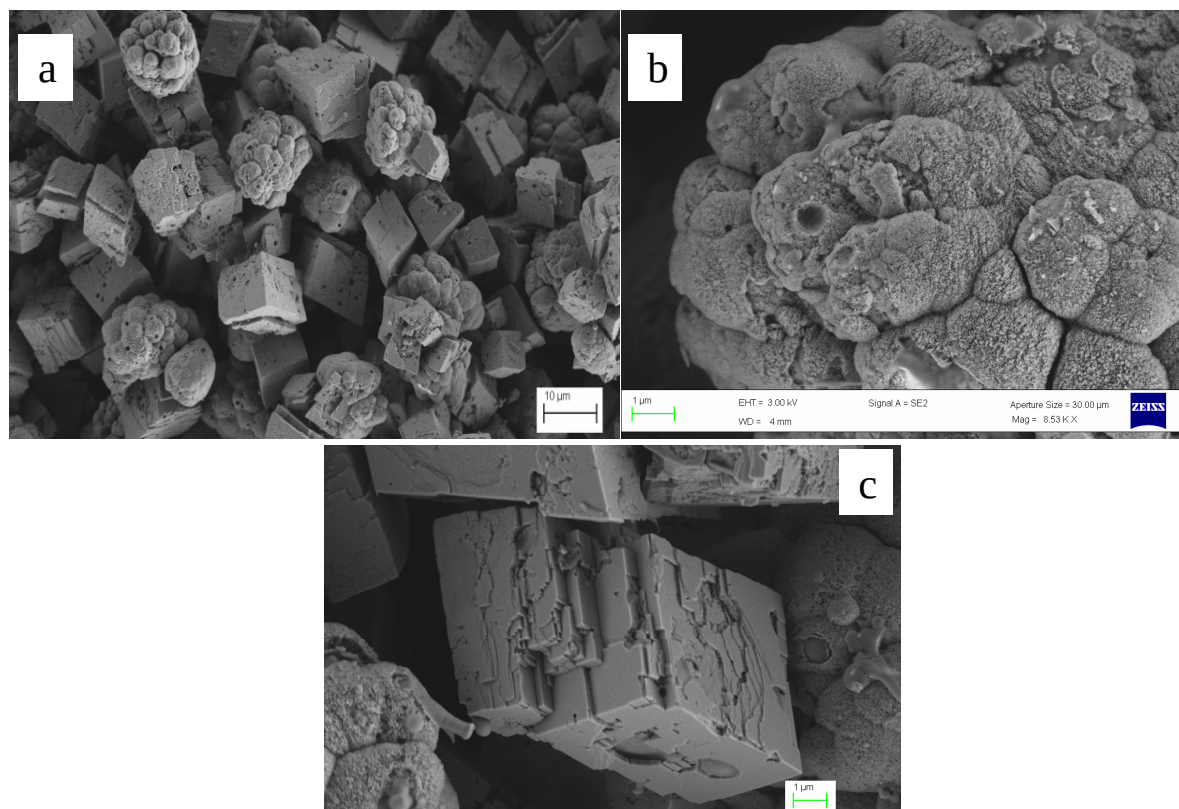


Figure 3: Image MEB d'un échantillon obtenu à 25°C et sans PAA (a) image globale (b) particule de vaterite (c) particule de calcite.

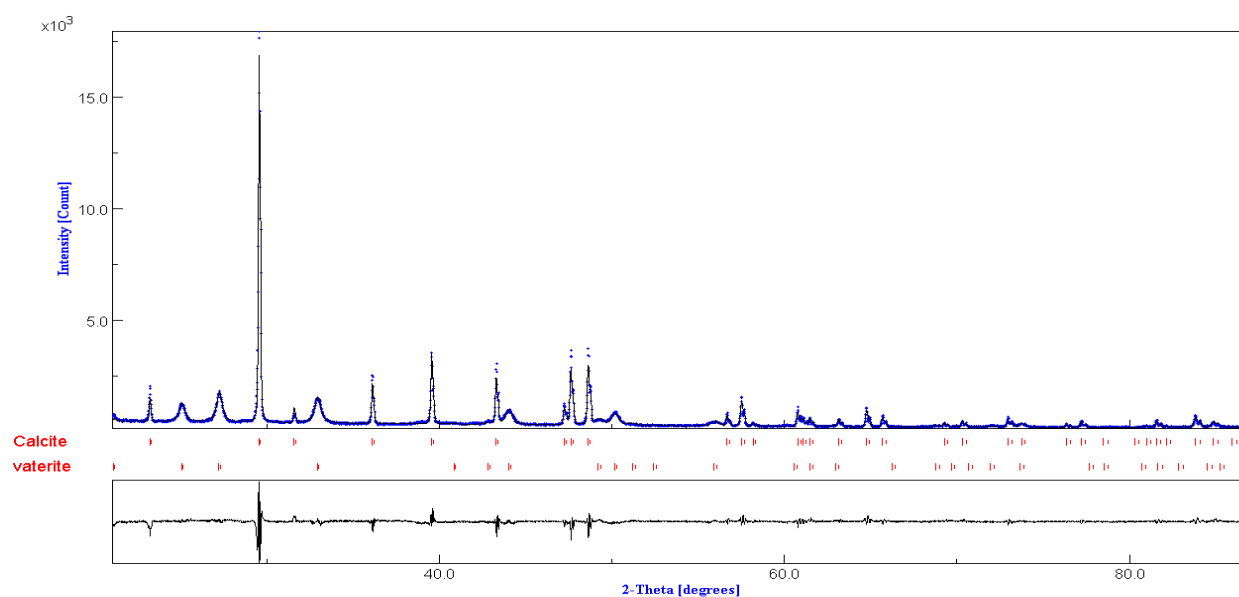


Figure 4: Spectre observé et calculé, et courbe différence obtenus au dernier cycle d'affinement pour un échantillon obtenu à 25°C avec adjonction de PAA.

3.4 EFFET DU PAA SUR LE CaCO_3 A 50° C

3.4.1 Sans PAA

La figure 5 montre la morphologie des particules de CaCO_3 produite à 50°C sans adjonction de PAA. A cette température, trois formes de particules sont observées : les rhomboèdres de calcite qui ont une longueur moyenne de leurs cotés égale à environ 5µm (figure 5a et 5b) , un agglomérat de vaterite sous forme de framboise ayant une taille moyenne de 20µm (figure 5d) , et enfin, des particules d'aragonite en forme de chou-fleur d'une taille moyenne de 10µm (figure 5c). Les rhomboèdres de calcite montrent des faces régulières à 50°C (sans PAA). Cependant, ils présentent un début d'érosion à partir du centre des faces. Cette érosion des faces peut venir d'une large solubilité due à la température, éventuellement aidée par la présence de défauts spécifiques au centre des rhomboèdres.

L'analyse quantitative par DRX (figure 6 et tableau 1) donne des proportions volumiques de 47(3)% pour la calcite, 46(3)% pour la vaterite et 7(3) % pour l'aragonite. Ces résultats sont cohérents avec l'observation visuelle par image MEB et indique que la transformation de la calcite se fait approximativement dans les proportions 2/3 et 1/3 en vaterite et en aragonite respectivement à cette température. La taille moyenne des cristallites est de 999(18) Å pour la calcite, 216(5) Å pour la vaterite et 433(55) Å pour l'aragonite. Ces résultats sont cohérents avec les observations réalisées par MEB ; pour l'aragonite, par exemple, on observe la présence d'une sous structure des bâtonnets sur la figure 5b. L'augmentation de la taille moyenne des cristallites de calcite et vaterite (autour 15% et 34% respectivement) est nettement en faveur de la formation de la vaterite comparativement aux échantillons élaborés à 25°C et sans PAA. Ceci est lié au déplacement progressif de condition d'équilibre au profit de la formation de la vaterite à 'haute' température.

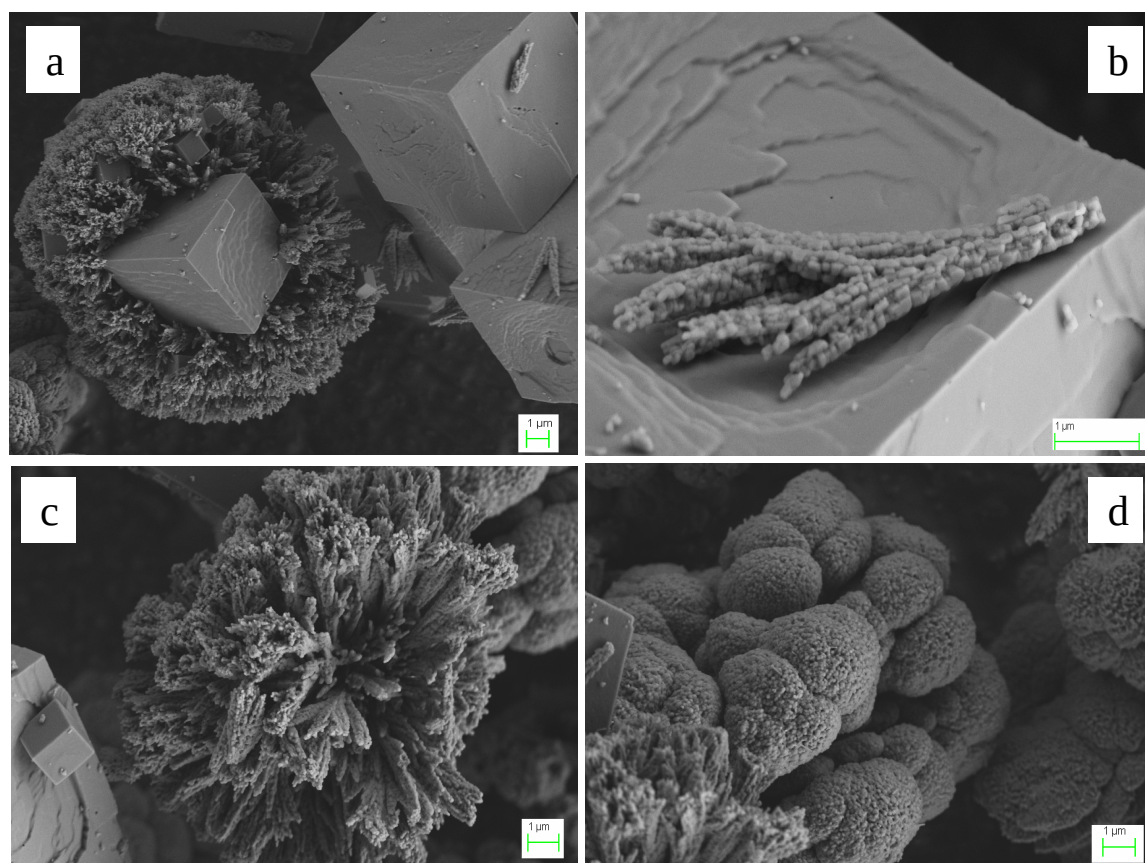


Figure 5 : Image MEB d'un échantillon obtenu à 50°C et sans PAA (a) particules de calcite et aragonite (b) sous-structure d'aragonite sur une particule de calcite (c) particules d'aragonites (d) agglomérat de particules de vaterite.

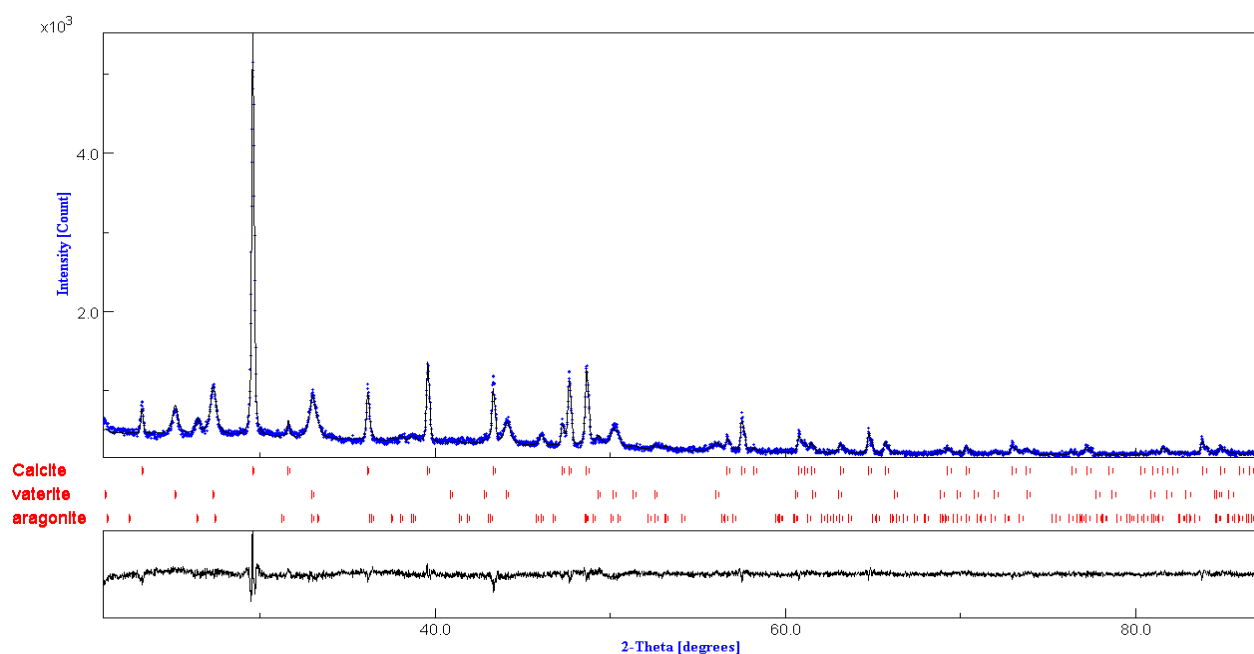


Figure 6: Spectres observé et calculé, et courbe différence obtenus au dernier cycle d'affinement pour un échantillon obtenu à 50°C sans adjonction de PAA.

3.4.2 A 50° C avec PAA

Avec adjonction de PAA, dont les proportions sont indiquées plus haut à 50°C, on transforme les particules d'aragonite sous forme de choux-fleurs en dendrites avec une longueur moyenne de 10µm (figure 7a) et les particules de vaterite ayant une forme de framboise "s'ouvrent" pour donner des particules sous forme d'agglomérats de fleurs (figure 7c) avec un diamètre moyen de 5 µm, des particules de calcite sont également obtenues (figure 7b). Ces agglomérats de fleurs ont été déjà observés à 25° C en présence de PAA (Takiguchi et coll., 2006).

L'analyse quantitative de phase (figure 8 et table 1) montre une forte diminution de la fraction volumique de la calcite en faveur de la vaterite et dans une moindre proportion en aragonite. Nous observons aussi une augmentation significative de la taille des cristallites, de la calcite (3900(350) Å) et de la vaterite (438(6) Å) qui confirme l'effet bénéfique de l'incorporation du PAA sur la croissance comme cela a été observé à 25°C. On observe aussi une diminution de la taille de la maille de la calcite de 0,32 % et une augmentation de celle de la vaterite de 0,1% ; quant à la maille de l'aragonite, elle reste inchangée dans les limites de résolution de nos mesures. L'effet de l'inclusion de PAA sur la croissance de la vaterite et la déstabilisation de la calcite est dépendant des polymorphes de CaCO₃. L'inclusion du PAA dans la vaterite est anisotrope, opérant un effet d'élongation sur l'axe *a* de la maille, mais un effet de rétrécissement sur l'axe *c*. Ceci est cohérent avec un groupe de carbonate qui agit sur la face parallèle à l'axe *c* (Kamhi, 1963) et l'interaction du PAA sur les plans de l'oxygène du groupe O-O suivant l'axe *a*. En utilisant le rayonnement synchrotron, une distorsion similaire des mailles élémentaires a déjà été observée dans des cristaux d'aragonite biogénique, mais dans un degré moindre (Pokroy, 2007). Ces distorsions ont été attribuées à la planéité du groupe carbonate qui résulte de l'interaction entre les macromolécules organiques et les cristallites en croissance durant la biominéralisation. Dans notre cas, cette interaction a été aussi révélée entre PAA et les phases inorganiques et elle est surtout visible, à cette température, sur la phase vaterite du carbonate de calcium.

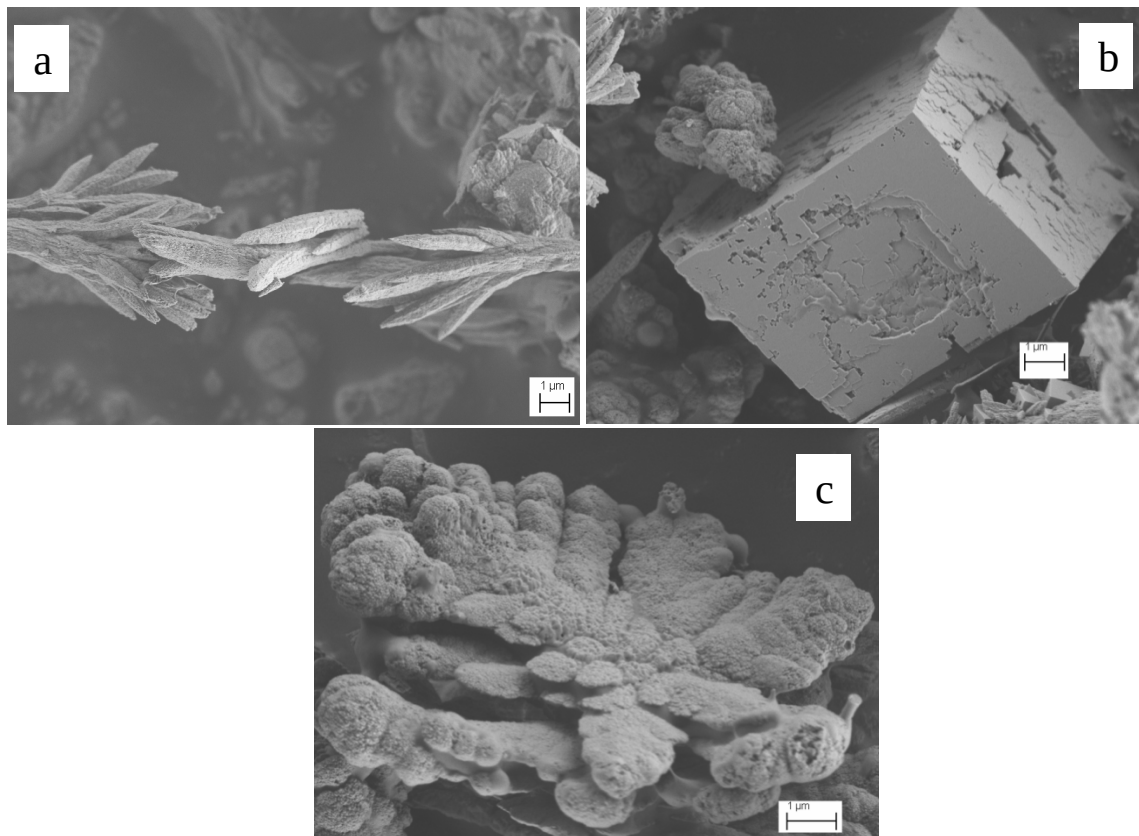


Figure 7 : Image MEB d'un échantillon obtenu à 50°C avec PAA (a) dendrites d'aragonite (b) particules de calcite (c) fleurs de vaterite.

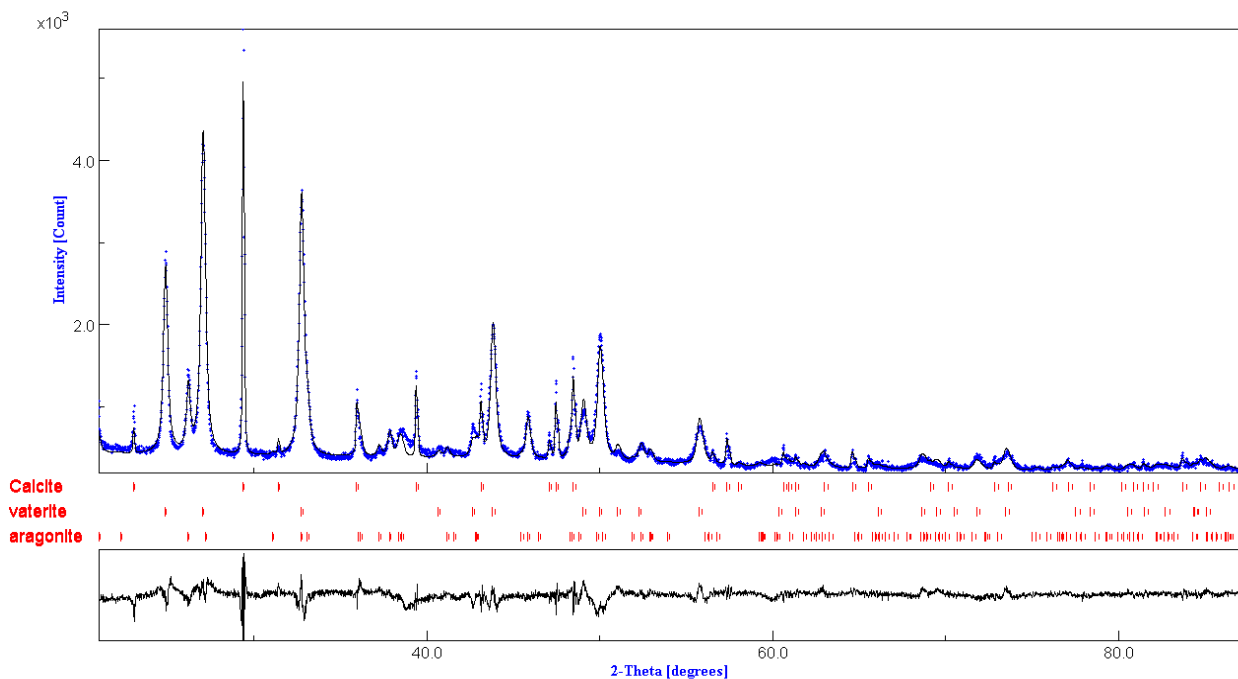


Figure 8: Spectre observé et calculé, et courbe différence obtenus au dernier cycle d'affinement pour un échantillon obtenu à 50°C avec adjonction de PAA.

3.5 EFFET DU PAA SUR LE CaCO_3 A 80°C

La figure 9 montre les particules de CaCO_3 obtenues à 80°C sans ajout de PAA. L'aragonite, en forme de chou-fleur, continue à croître sous forme de cristaux aciculaires d'une taille moyenne de 5 à $10\mu\text{m}$ (figure 9a). On observe également une petite quantité de calcite, avec des côtés parfaitement développés de dimensions comprises entre 2 et $4\mu\text{m}$ et ayant une forme rhomboédrique. Une petite quantité de vaterite en forme d'éponges est aussi observée (figure 9b).

L'analyse quantitative (table 1 et figure 10) donne 6,9 (1)%, 12,7(6) % et 80(7) % pour la calcite, la vaterite et l'aragonite respectivement. L'aragonite est favorisée à haute température par rapport aux autres phases (la calcite et la vaterite); ceci est lié à l'augmentation de la coordination du calcium à ces températures. Comme il est attendu, les paramètres de maille de l'aragonite sont plus proches de ceux du matériau massif, signe de la bonne cristallisation à cette température.

Avec l'adjonction de PAA dans les proportions mentionnées (figure 11), l'aragonite prend une forme d'aiguilles coupées en petites pièces de $4\mu\text{m}$ de longueur. Une petite quantité de calcite et de vaterite est observée; la quantité d'aragonite passe à 89(1)% en fraction volumique. La taille des cristallites est rendue plus petite par l'incorporation de PAA et ce pour la calcite et la vaterite conjointement à leurs déstabilisations à cette température. Cette déstabilisation est soulignée par une diminution des paramètres de la maille de la calcite, par contre la maille de la vaterite augmente toujours de volume en présence de PAA.

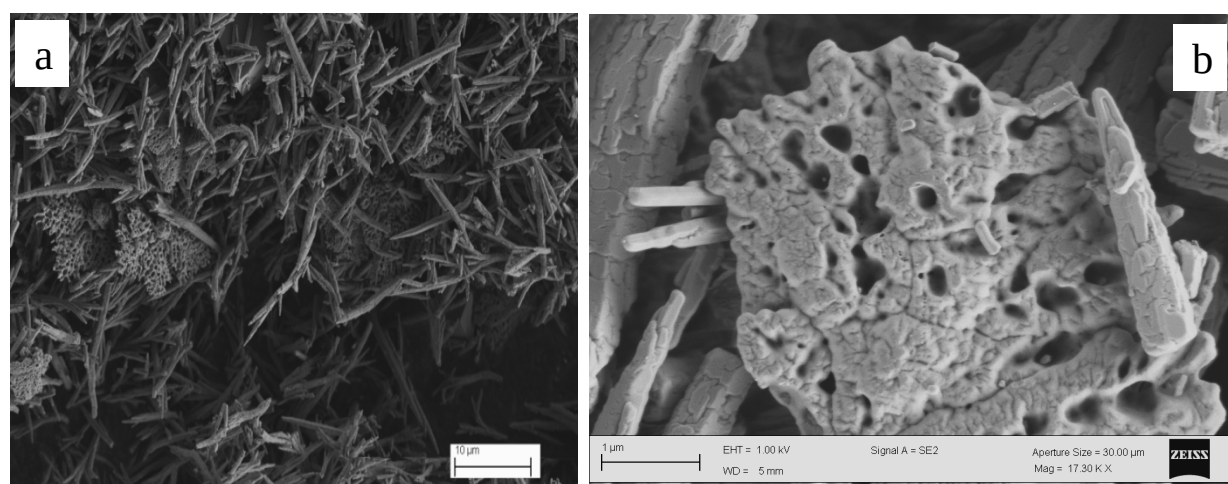


Figure 9 : Image MEB d'un échantillon obtenu à 80°C sans PAA (a) particule d'aragonite sous forme d'aiguilles(b) éponges de vaterite.

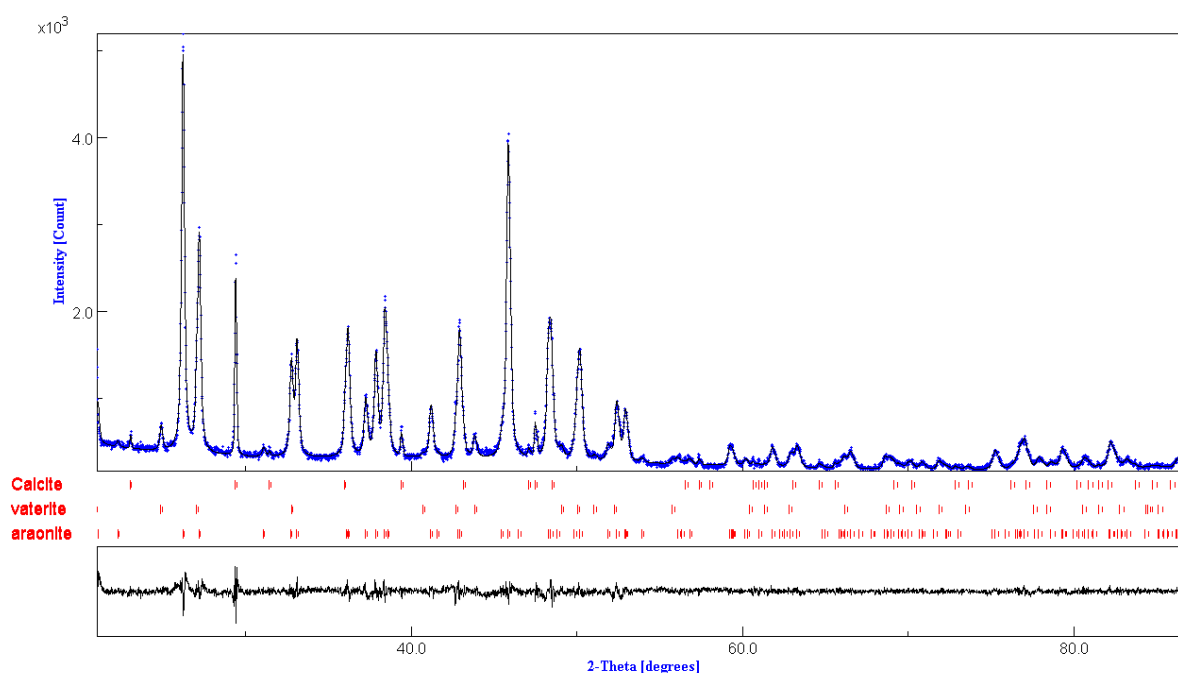


Figure 10: Spectres observé et calculé, et courbe différence obtenus au dernier cycle d'affinement pour un échantillon obtenu à 80°C sans adjonction de PAA.

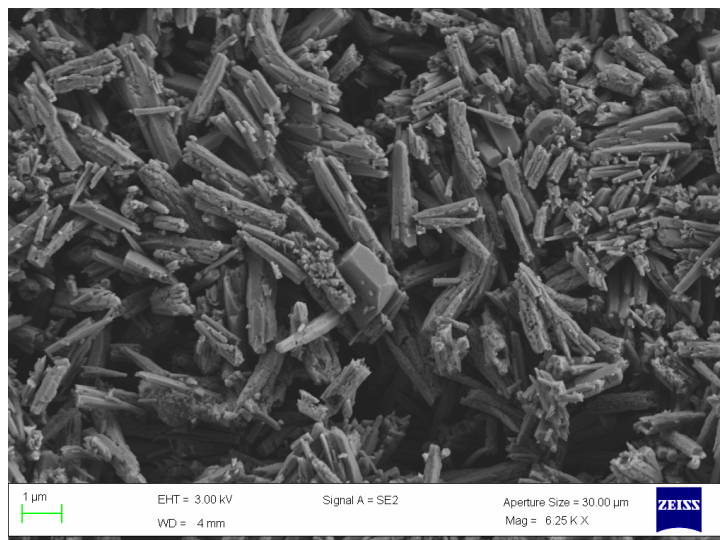


Figure 11 : Image MEB d'un échantillon obtenu à 80°C avec PAA (a) bâtonnets d'aragonite avec quelques particules de calcite.

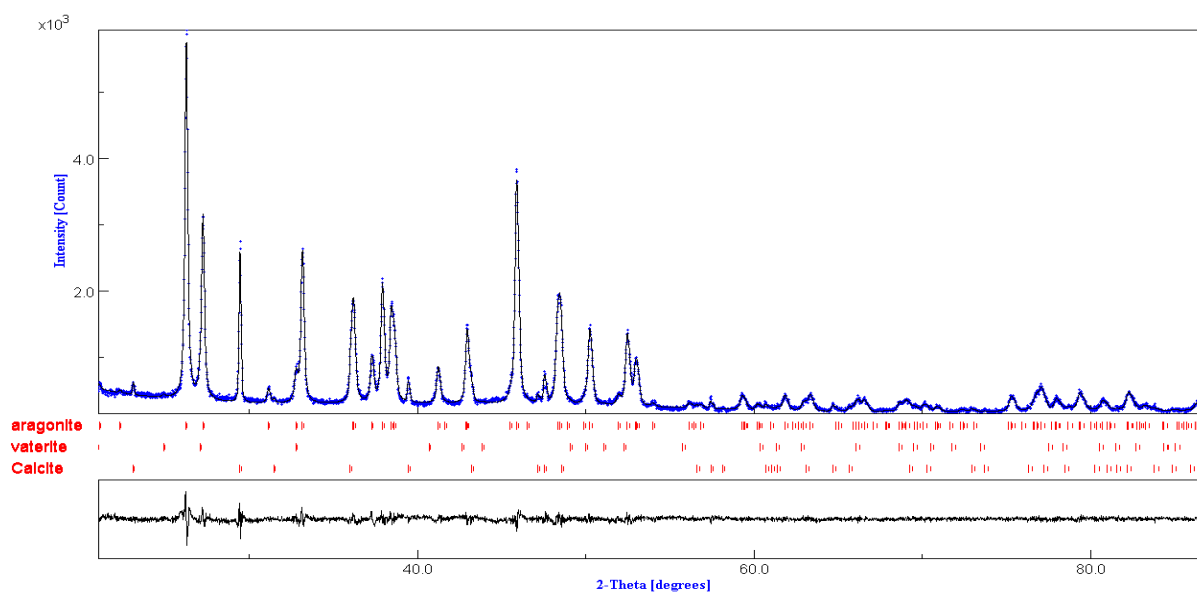


Figure 12: Spectres observé et calculé, et courbe différence obtenus au dernier cycle d'affinement pour un échantillon obtenu à 80 °C avec adjonction de PAA.

3.6 IDENTIFICATION DES DIFFERENTS POLYMORPHES PAR LA TECHNIQUE RAMAN EN PHASE SOLIDE

L'Identification des phases sur les différents grains a été effectuée par Spectroscopie Raman avec un appareil de l'Université du Maine, Le Mans. Cette identification a été réalisée par comparaison avec les travaux de Fernando et coll. (2003) et les travaux de Gabrielli et coll. (2000). Les pics caractéristiques des différentes phases selon ces auteurs sont regroupés dans le tableau 2. Le spectre Raman obtenu sur les particules sphériques (figure1b) indique qu'elles sont formées de vaterite pure (figure 14a). Les formes de rhomboèdres sont de la calcite pure (figure 14b) et les formes d'aiguilles sont de l'aragonite pure (figure14c).

Calcite*	Aragonite **	Vaterite **
156 cm ⁻¹	151 cm ⁻¹	267 cm ⁻¹
282 cm ⁻¹	206 cm ⁻¹	300 cm ⁻¹
713 cm ⁻¹	275 cm ⁻¹	325 cm ⁻¹
1433 cm ⁻¹	701 cm ⁻¹	668 cm ⁻¹
1086 cm ⁻¹	704 cm ⁻¹	682 cm ⁻¹
	853 cm ⁻¹	874 cm ⁻¹
	910 cm ⁻¹	1074 cm ⁻¹
	1085 cm ⁻¹	1090 cm ⁻¹
	1460 cm ⁻¹	1445 cm ⁻¹
	1570 cm ⁻¹	1485 cm ⁻¹
		1749 cm ⁻¹

Tableau 2 : pics caractéristiques des phases du carbonate de calcium * Fernando et coll.

**Gabrielli est coll.

Cette étude, même succincte, est essentielle pour nous permettre d'attribuer avec certitude les différentes phases et formes de cristaux, la diffraction des rayons X offrant une vue macroscopique et les analyses élémentaires MEB ne permet pas de distinguer entre les polymorphes de CaCO₃.

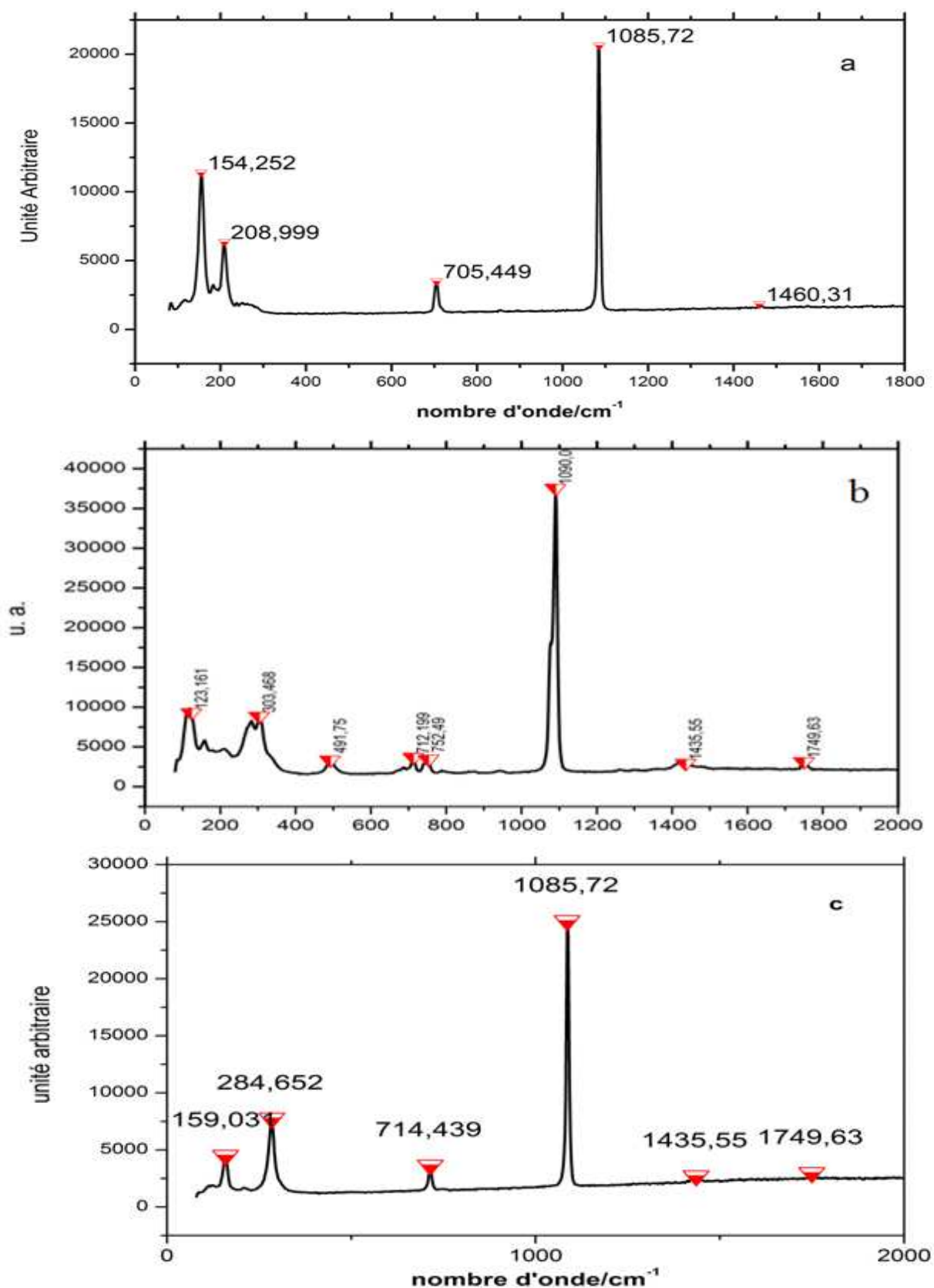
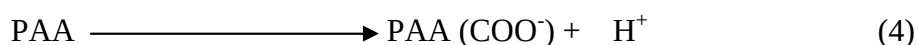


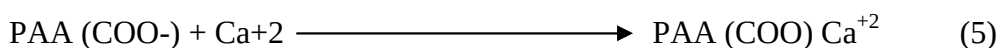
Figure 14 : Spectre Raman (a) des boules de vaterite (b) des rhomboèdres de calcite (c) des aiguilles d'aragonite.

3.7 EFFET DU PAA SUR LE POLYMORPHISME ET LA MORPHOLOGIE DES CRISTAUX DE CaCO_3

Le mécanisme d'action du PAA sur le contrôle de la croissance des cristaux de CaCO_3 pour les trois polymorphes est un sujet à débat. En se référant au travail de Pan et coll. (Pan et coll., 2007), nous avons fait le choix d'utiliser une faible concentration de PAA dans la solution et ce dans le but d'assurer sa complète dissolution et la libération de protons H^+ dans la solution suivant la réaction suivante (4) :



Dans la solution acide, la solubilité de CaCl_2 est augmentée donnant plus d'ions Ca^{+2} , qui servent à la formation des complexes (PAA-Ca^{+2}) dans la solution suivant la réaction (5) :



Il est bien connu que lors de leur croissance en solution, les cristaux d'aragonite, qui sont sous forme d'aiguilles, croissent préférentiellement suivant la direction de leurs axes c (Kamhi et coll., 1963 ; Schwartz et coll., 1971). Les complexes qui résultent de la réaction (5) sont formés, ainsi il est raisonnable d'émettre l'hypothèse que cette réaction a lieu là où des sites de hautes énergies sont présents. Dans le cas de l'aragonite, ces sites se trouvent essentiellement sur les faces parallèles à l'axe c , là où les oxygènes du groupe carbonate sont essentiellement localisés. Il en résulte que la croissance suivant ces faces, et perpendiculairement à l'axe c , est bloquée. Ceci entraîne aussi une stabilisation de la phase aragonite et par conséquent, un renforcement de la quantité d'aragonite par rapport à la phase calcite. Dépendant de la température, la forme de l'aragonite, qui apparaît à partir de 40°C , a une forme d'agrégats de dendrites ou d'aiguilles (Ota et coll., 1995), mais l'aragonite a tendance à prendre des formes d'aiguilles séparées pour les hautes températures.

Une interprétation similaire peut être utilisée pour la formation de la vaterite, bien que la forme des grains diffère. Dans la vaterite, les sites oxygène existent sur les faces qui sont perpendiculaires à l'axe c , et cette phase est thermodynamiquement la moins stable des trois polymorphes. Il est donc admissible que le PAA adhère aussi sur les sites de plus haute énergie comme c'est le cas avec l'aragonite ; quand la température de synthèse permet la

croissance de la vaterite. A faible température (25°C), la porosité de la vaterite est envahie par la croissance d'autres particules de vaterite sur les complexes de PAA, donnant lieu à des formes de framboises qui sont le résultat d'agrégats de plusieurs sphères. Aux températures intermédiaires, pour lesquelles les conditions sont plus favorables, les agglomérats ronds initialement obtenus sans PAA se développent en d'autres formes sous l'influence du PAA. A haute température, la vaterite est déstabilisée, cet effet s'ajoute à l'agitation thermique qui diminue encore l'effet du PAA.

Quand PAA est utilisé, la rugosité de la surface de la calcite est augmentée. Cet effet peut être expliqué par le fait que la formation des polyelectrolyte complexes diminue le nombre d'ions Ca^{+2} libres dans la solution. Pan et coll. (2007) ont observé une érosion similaire de la calcite quand PAA est utilisé, donnant des rhomboèdres rugueux en surface dus à la forte interaction du groupe carboxylique du PAA et le $CaCO_3$.

3.8 VARIATION DE LA FRACTION VOLUMIQUE EN PRESENCE OU PAS DE PAA

La variation des proportions volumiques en fonction de la température, en présence et en absence de PAA, est montrée sur la figure 3.12. Sans PAA, la fraction volumique de la calcite diminue linéairement avec la température, variant de 71% à 25° C à pratiquement 10% à 80°C. La présence de PAA accentue encore cette tendance et fait passer ces proportions d'environ 50 % à 25% puis à presque 10% à 50°C. Concernant la vaterite, on observe une forte diminution entre 25° C et 50°C, par contre la diminution est plus abrupte de 50° C à 80° C. Cet effet est accentué par la présence de PAA. La vaterite est donc favorisée par la présence de PAA à des faibles températures ; mais son effet est altéré à des températures avoisinant la température d'ébullition de la solution; ceci est probablement dû à l'agitation thermique. La phase aragonite est aussi favorisée par la présence de PAA.

3.9 CARACTERISATION DES NANOCRISTAUX DE VATERITE PAR MET

La figure 16a montre une image d'un amas de particules de $CaCO_3$ obtenues à 25°C, sans utilisation de PAA. L'affinement de la taille des cristallites par la méthode de Rietveld donne une taille moyenne de 16 nm . La partie encadrée sur la figure 16a donne une distance entre les plans réticulaires de 2,77 Å. Cette distance correspond à la distance interréticulaire

entre les plans cristallographiques de la famille (102) ($2,73 \text{ \AA}$) de la vaterite. Ce résultat est cohérent avec ceux obtenus par la méthode de Rietveld et la figure 16b, prise avec un grossissement moindre, qui indique que les cristaux sont minces avec une taille moyenne des domaines d'environ 15 nm.

La figure 17 montre des images MET obtenues sur un amas de particules de carbonate de calcium synthétisées à 25°C en utilisant PAA. On retrouve les distances interréticulaires de la vaterite qui est de $2,77 \text{ \AA}$. Ces résultats sont ici en accord avec ceux trouvés plus haut avec l'analyse quantitative avec l'analyse de Rietveld.

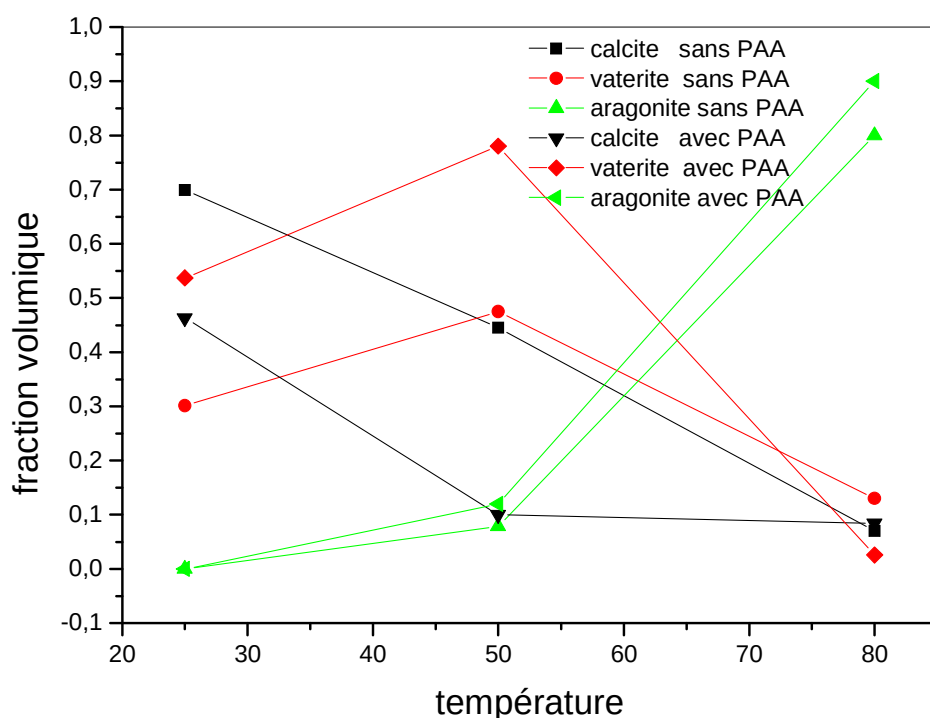


Figure 15 : Variation des proportions des polymorphes de CaCO_3 en présence ou non de PAA.

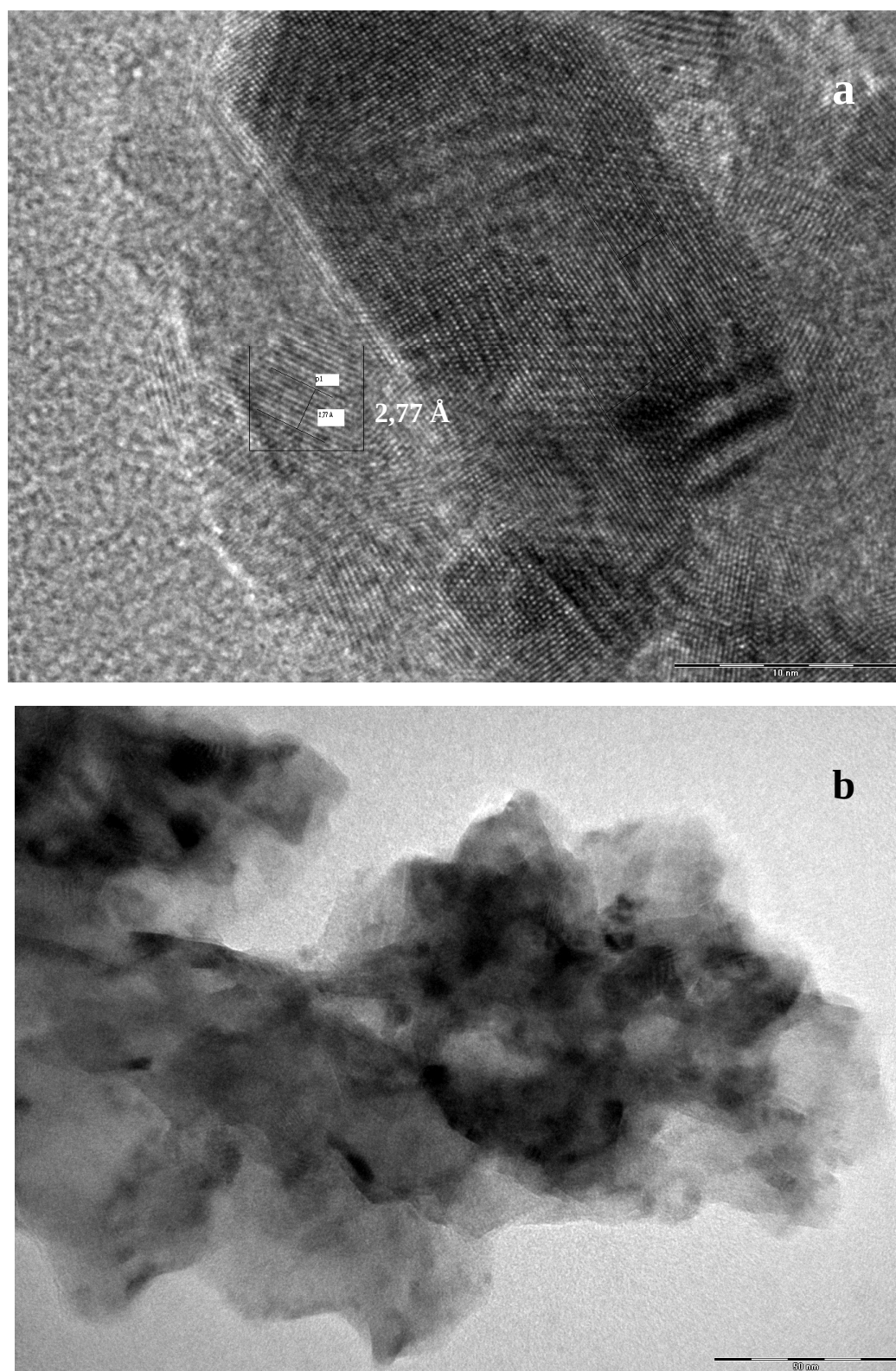


Figure 16: Image MET obtenue sur un échantillon à 25 °C sans PAA (a) la distance entre les plans est de 2,77 Å (b) la taille moyenne des grains est de 15 nm

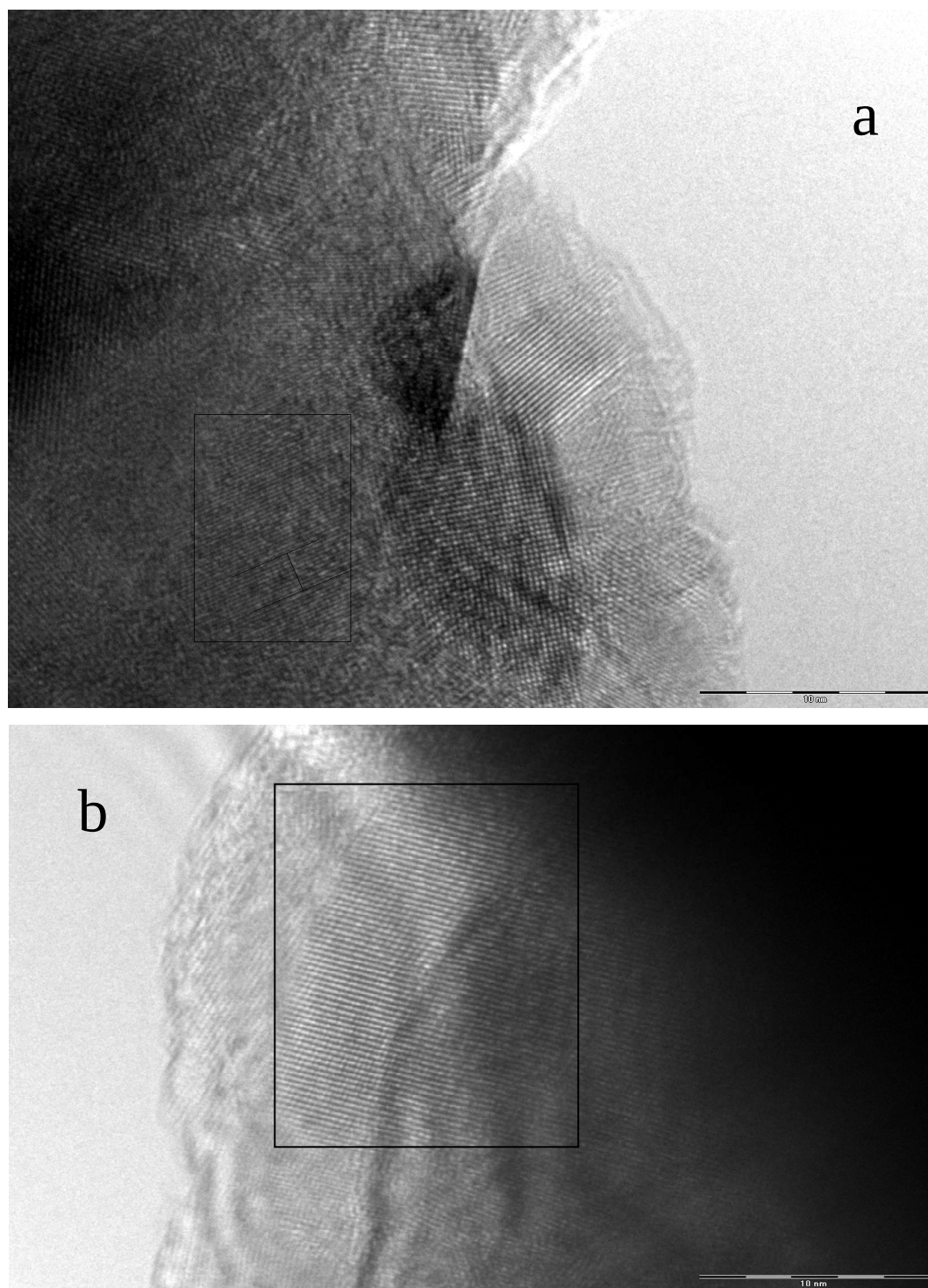


Figure 17: Image MET sur des grains de CaCO_3 obtenus à 25°C avec du PAA (a) la distance interréticulaire entre les plans encadrés est de 2,77 Å (b) les dimensions du nanocristal sont d'environ 20 nm.

3.10 TAILLE ANISOTROPE DES PARTICULES DE CaCO_3

3.10.1 Particules obtenues à 25°C avec et sans PAA

Dans le but de montrer les effets du PAA et de la température sur la croissance des cristallites de carbonates de calcium nous avons réalisé un affinement des tailles anisotropes par la méthode de Popa, combinées à l'étude quantitative des différentes phases ; l'effet instrumental est préalablement affiné en utilisant un standard de LaB6. L'affinement converge vers une solution qui semble assez bonne avec une courbe différence assez plate.

Dans la vaterite, les sites oxygène existent sur les faces qui sont perpendiculaires à l'axe **c**, et cette phase est thermodynamiquement la moins stable des trois polymorphes. Le PAA doit donc adhérer sur les sites énergétiques situé sur le plan perpendiculaire à l'axe **c**. A 25 °C et sans utilisation de PAA l'affinement donne une forme moyenne de cristallites allongée suivant l'axe **c** (figure 18a) (ce qui est conforme à la littérature) avec un rapport entre les tailles moyennes suivant l'axe **a** et l'axe **c** de 0,93 (tableau 3). L'utilisation de PAA modifie la forme des cristallites est crée un aplatissement perpendiculairement à la direction de l'axe **c** (figure 18b). Le rapport entre les tailles suivant les axes **a** et **c** est plus élevé, il est de 0,99 confirmant ainsi le fait que les complexes Ca-PAA agissent sur le plan perpendiculaire à l'axe **c** en bloquant la croissance suivant cette direction.

L'affinement des tailles des cristallites dans le cas de la calcite donne une forme de grains cubiques avec des cotés pratiquement égaux en longueur (figure 19 et tableau 3). L'utilisation du PAA ne modifie en rien la forme des cristallites ; ceci est du au fait que durant la croissance de la calcite le PAA ne trouve pas de site d'accroche.

h	k	l	Taille cristal. 25°C Sans PAA (nm)	Taille cristal. 25°C Avec PAA (nm)	Taille cristal. 50°C Sans PAA (nm)	Taille cristal. 50°C Avec PAA (nm)	Taille cristal. 80°C Sans PAA (nm)
0	0	2	30,23	31,23	52,30	35,45	151,21
1	0	0	28,34	30,98	40,17	49,26	62,49
1	0	1	21,90	30,96	40,94	44,17	77,38
1	0	2	19,94	26,41	32,77	40,75	53,44
1	0	3	23,18	23,23	27,81	40,25	36,61
1	1	0	17,03	23,54	26,87	32,28	58,06
1	1	2	14,94	26,58	33,16	34,26	74,17
1	0	4	25,93	23,04	29,10	39,74	44,65
2	0	1	26,04	31,28	41,06	47,55	70,10
1	0	5	27,55	24,04	32,55	39,06	61,26
2	0	3	19,69	29,01	37,48	41,77	69,33
1	1	4	19,26	24,04	28,59	38,21	44,40

Tableau 3 : résultat de l’affinement des tailles anisotropes des cristallites de vaterite a 25°C, 50°C et 80°C avec et sans PAA.

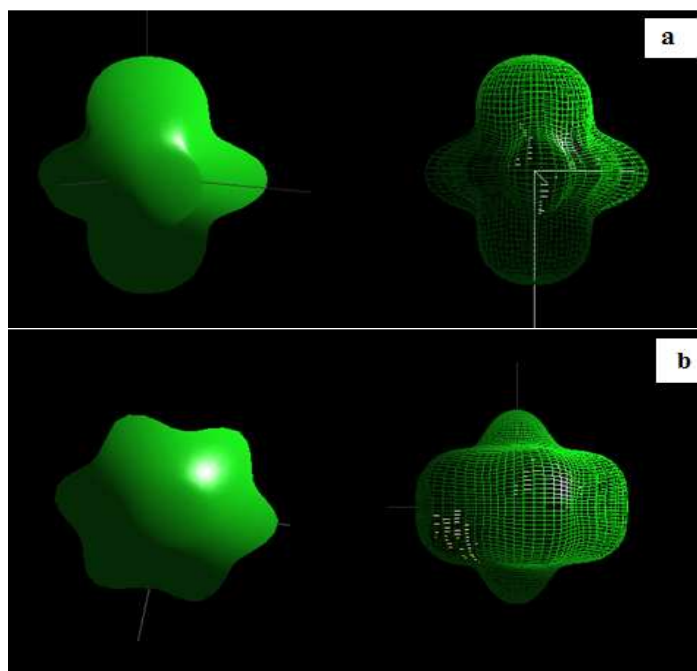


Figure 18 : cristallite moyen de Vaterite à 25°C (a) sans PAA (b) avec PAA. Un effet d’aplatissement est constaté lors de l’utilisation de PAA.

h	k	l	Taille cristal. 25°C Sans PAA (nm)	Taille cristal. 25°C avec PAA (nm)	Taille cristal. 50°C Sans PAA (nm)	Taille cristal. 50°C avec PAA (nm)	Taille cristal. 80°C Sans PAA (nm)	Taille cristal. 80°C Avec PAA (nm)
0	1	2	85,62	175,62	227,47	1584,78	213,21	144,47
1	0	4	118,58	245,80	269,92	215,32	207,03	176,98
0	0	6	85,52	190,74	241,77	306,22	180,15	175,67
1	1	0	94,40	208,30	256,05	200,21	211,38	141,95
1	1	3	101,38	214,13	254,23	185,80	212,76	152,66
2	0	2	109,29	238,40	273,70	211,21	211,84	153,64
0	1	8	92,92	194,69	238,77	242,57	211,84	172,61
1	1	6	105,82	216,40	250,72	189,07	213,21	166,18
2	1	1	97,58	214,96	260,11	203,11	193,86	144,30
1	2	2	91,09	198,02	247,80	188,36	209,45	141,26
1	0	10	96,43	206,26	247,89	268,41	211,45	177,20
2	1	4	108,57	232,55	267,50	200,31	212,04	155,85

Tableau 4 : résultat de l’affinement des tailles anisotrope des particules de calcite a 25°C, 50°C et 80°C avec et sans PAA

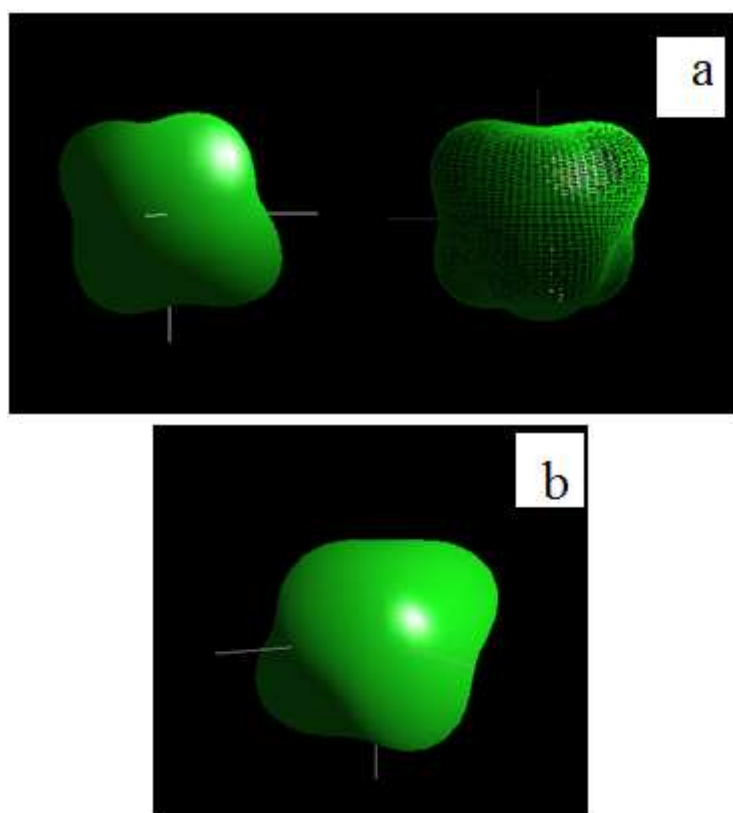


Figure 19: cristallite moyen de Calcite à 25°C (a) sans PAA (b) avec PAA.

3.10.2 A 50°C avec et sans PAA

A 50 °C on obtient des formes de cristallites de vaterite sous forme d'aiguilles (figure 20a) avec une longueur suivant l'axe **c** de 52,1 nm. Le rapport des longueurs suivant les directions perpendiculaires à **a** et **c** est de 0,76 (tableau 3). L'utilisation de PAA modifie la

forme suivant et cause un aplatissement suivant cette direction de l'axe **c**. Le rapport des longueurs suivant **a** et **c** est de 1,36 (tableau 3) ce qui signifie que l'effet d'aplatissement est supérieur à cette température, i.e. que le PAA agit d'une façon plus prononcée à cette température.

Pour la calcite, on n'observe pas globalement de modification de la forme des cristallites lors de adjonction de PAA (figure 21a et 21b) ; ceci est dû au fait que lors de la croissance les complexes formés ne trouve pas de sites d'accroche et comme la quantité des atomes Ca est réduite on constate que la taille suivant plusieurs directions est inférieure lors de l'ajout de PAA.

Il est bien connu que lors de leur croissance en solution, les cristaux d'aragonite, qui sont sous forme d'aiguilles, croissent préférentiellement suivant la direction de leurs axes **c**. Comme nous l'avons vu plus haut, les sites de hautes énergies se trouvent essentiellement sur les faces parallèles à l'axe **c**, là où les oxygènes du groupe carbonate sont essentiellement localisés. L'affinement des tailles anisotropes est cohérent avec une croissance de l'aragonite qui se fait suivant l'axe **c**, et résulte en cristaux sous forme d'aiguilles (figure 22a). L'utilisation de PAA dans ce cas bloque considérablement la croissance suivant l'axe **c** et le rapport sans utilisation de PAA entre la taille suivant les direction **b** et **c** est de 0,11 (tableau5) ; lors de l'utilisation de PAA ce rapport augmente considérablement, il est de 1,30 ce qui confirme le fait que les complexes Ca-PAA s'accroche suivant les sites les plus énergétiques du plan perpendiculaire à l'axe **c** bloquant de ce fait la croissance suivant cette direction.

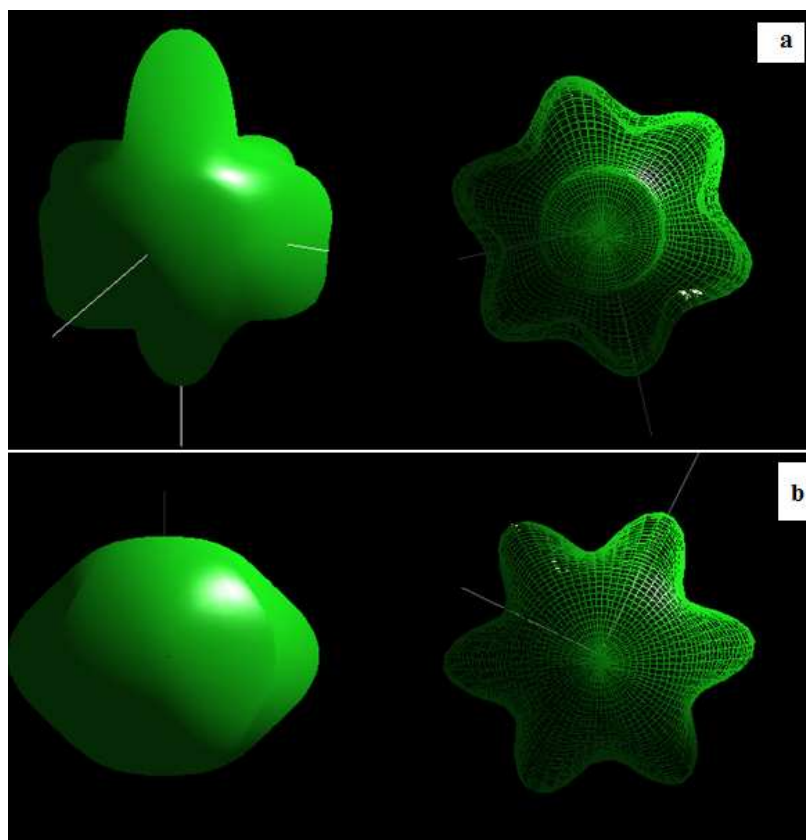


Figure 20 : cristallite moyen moyen de vaterite à 50°C (a) sans PAA le rapport des longueurs suivant **a** et **c** et de 0,76 (b) avec PAA, le rapport des longueurs suivant **a** et **c** et de 1,36. Un effet d'aplatissement est constaté lors de l'utilisation de PAA.

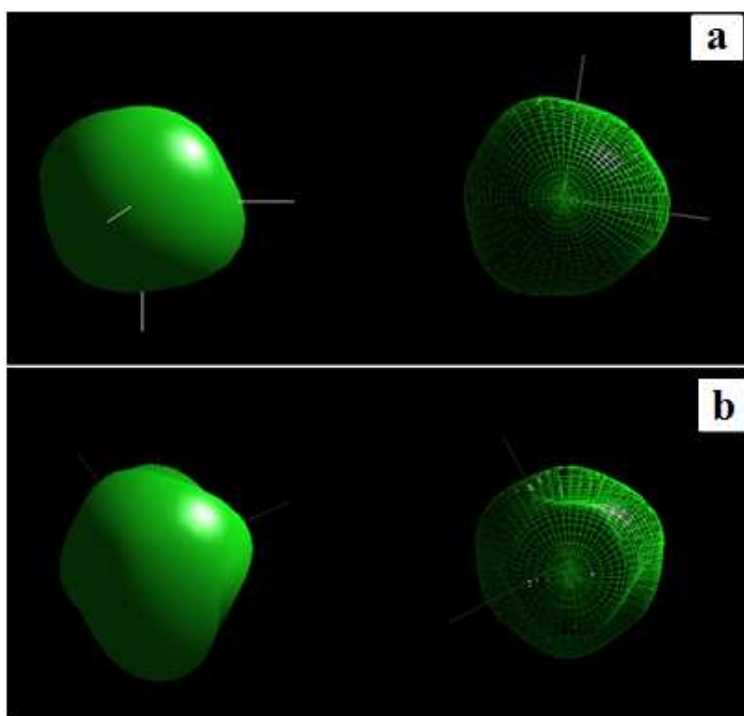


Figure 21: cristallite moyen de calcite à 50°C (a) sans PAA (b) avec PAA.

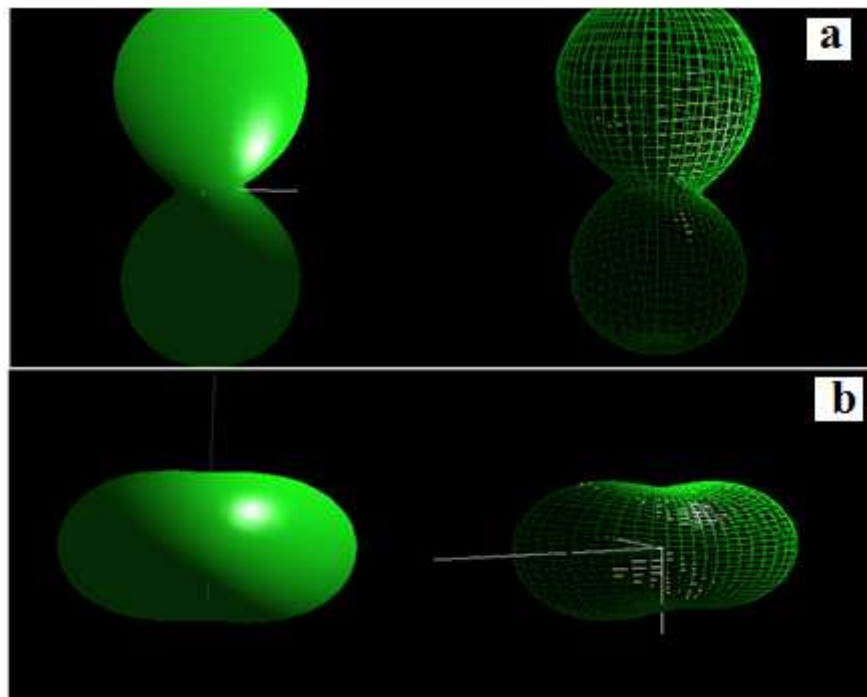


Figure 22: cristallite moyen d'aragonite à 50°C (a) sans PAA le rapport des longueurs suivant **a** et **c** est de 0,76 (b) avec PAA, le rapport des longueurs suivant **a** et **c** est de 1,36. Un effet d'aplatissement est constaté lors de l'utilisation de PAA.

3.10.3 Effet à 80°C

À 80 °C les proportions de la vaterite ne permettent pas de réaliser une étude assez précise de la taille anisotrope vu sa faible proportion dans l'échantillon. Mais néanmoins on ne constate pas d'aplatissement suivant l'axe **c** pour l'aragonite (tableau 5). Ceci est due au fait qu'à cette température l'agitation thermique empêche l'effet d'accroche des complexe Ca-PAA sur les faces perpendiculaire à l'axe **c** ou peut être qu'à cette température les liaisons entre Ca et PAA sont rompues.

h	k	l	Taille cristal. 50°C Sans PAA (nm)	Taille cristal. 50°C avec PAA (nm)	Taille cristal. 80°C Sans PAA (nm)	Taille cristal. 80°C avec PAA (nm)
1	1	0	24,31	56,55	67,28	69,40
0	2	0	12,85	39,82	33,83	78,35
1	1	1	54,98	47,52	72,44	41,32
0	2	1	44,99	36,85	76,95	75,54
0	0	2	112,36	30,69	39,34	65,92
1	2	1	40,02	44,80	75,96	49,58
0	1	2	100,89	31,74	57,93	81,77
1	0	2	91,34	38,82	51,75	58,80
2	0	0	28,60	63,02	60,28	58,71
0	3	1	30,16	38,21	62,13	49,36
1	1	2	84,35	38,91	62,46	57,28
1	3	0	16,15	45,00	52,11	65,62
0	2	2	78,24	33,81	79,92	70,01

Tableau 5 : résultat de l’affinement des tailles anisotrope de l’aragonite à 50°C et 80°C avec et sans PAA.

3.11 CONCLUSION

Dans ce travail l’analyse quantitative basée sur la méthode de Rietveld a été utilisé pour étudier l’influence de la présence d’une macromolécule soluble dans l’eau qu’est le PAA. L’influence de la température sur la croissance des cristaux de CaCO_3 a été également analysée. Plusieurs morphologies de particules CaCO_3 ont été obtenues, telles que des rhomboèdres, des particules sphérique, sous forme de chou-fleur, aiguilles, éponges etc. ont été élaborées dans la gamme de la température 25–80° C par une méthode facile pour le contrôle de Morphologies de CaCO_3 . Nos résultats indiquent que PAA peut changer l’équilibre chimique entre les formes allotropiques de CaCO_3 , en augmentant les fractions volumiques de la vaterite et de l’aragonite selon la température utilisée. Ce résultat pourrait

être utilisé quand la calcite est indésirable. PAA peut aussi contrôler la taille des cristaux, leurs qualités, et leurs formes, par un processus qui modifie les paramètres de maille des phases respectives. Le mécanisme d'action de l'acide polyacrylique a été clairement mis en évidence lors de l'affinement de tailles anisotropes qui montre un effet d'aplatissement dans le cas de la vaterite et de l'aragonite mais pas dans le cas de la calcite. Il y a alors une interaction forte de PAA avec CaCO_3 qui pourrait aider à la compréhension de la croissance du biominéral naturel.

Chapitre 4 : Microstructures naturelles de carbonate de calcium

Chapitre 4 : Microstructures naturelles de carbonate de calcium

4.1 INTRODUCTION

Les coquilles de mollusques sont des exemples fascinants de la haute performance mécanique des matériaux biocomposites organiques/inorganiques. Bien que la composante organique ne représente qu'approximativement 1 à 5% du poids de la coquille (Hare et Abelson, 1965; Cariolou et Morse, 1988), elle fournit une précision au moins nanométrique dans le contrôle de la croissance des coquilles et est responsable de l'amélioration remarquable de la dureté et de l'élasticité du matériau comparé au minéral géologique. La dureté de la nacre de l'Abalone rouge, *Haliotis rufescens*, est 3000 fois plus importante que celle de l'aragonite pure (Currey, 1977; Jackson et coll., 1990; Kamat et coll., 2000). La dureté et la faible propagation des fissures dans la nacre sont attribuées aux liens structuraux forts entre les macromolécules organiques et les cristaux inorganiques (Chen et coll., 2008; Smith et coll., 1999). Les coquilles de mollusques sont principalement construites sur la base de deux polymorphes de carbonate de calcium: la calcite et l'aragonite. La plus grande partie de la phase organique est localisée entre les cristallites (inter-cristallines), mais quelques molécules organiques (intra-cristallines) sont aussi intercalées dans le réseau cristallin. Récemment, en utilisant des mesures de synchrotron très précises, Pokroy et coll. (2004, 2006) ont montré que la maille biogénique est déformée de façon anisotrope par rapport à la maille non-biogénique. Cette distorsion a été attribuée par ces auteurs aux molécules organiques intra-cristallines.

Dans ce qui suit, l'orientation cristalline préférentielle des cristaux d'aragonite de la coquille du Gastéropode *Charonia lampas lampas* est examinée par diffraction des rayons X et affinement combiné texture-structure. Cette approche a été choisie car elle autorise le travail sur couches réelles sans nécessité de broyage, et fournit les distributions d'orientation dans les trois couches de la coquille, l'affinement des paramètres de maille et des positions. Nous examinons la correspondance entre textures et morphologie des composantes de la coquille. Les distorsions anisotropes des mailles élémentaires et l'aplatissement des groupements CO_3 sont discutés en relation avec les influences des matières inter-cristallines

et intra-cristallines. Finalement, le comportement élastique macroscopique des parties minérales des couches est simulé et discuté.

4.2 METHODES EXPERIMENTALES

4.2.1 Matériels

Charonia lampas lampas (Linnaeus 1758) est un grand mollusque gastéropode carnivore de la Méditerranée et de l'Atlantique, de la famille des Ranellidés (à laquelle appartiennent les tritons et coquillage trompettes) [Beu 1985, Beu 1987], de la superfamille Tonnoidé, Caenogastropodes. Cette espèce est l'une des 17 espèces protégées par la convention de Berne pour la mer méditerranée. Nous avons collecté un coquillage de 15 centimètres d'un animal décédé (figure 1a) sur la côte d'Aokas, département de Bejaia, dans le nord-est de l'Algérie (Afrique du Nord). La partie inorganique de la coquille est composée seulement d'aragonite. Une image SEM, à faible grossissement de la coquille (figure 1b) fracturée montre trois couches distinctes, externe, intermédiaire et interne de haut en bas sur l'image respectivement.

Pour analyser un échantillon par diffraction des rayons X, nous avons prélevé un morceau de la coquille (figure 1a) aussi plat que possible sur le dorsum car pour des raisons de défocalisation et d'absorption de faisceau, l'échantillon à mesurer doit être plan. Pour spécifier une orientation, il est nécessaire d'installer des références. Le référentiel échantillon est centré sur le morceau, sur un trièdre (**G**, **N**, **M**) défini par les directions principales de la coquille et identifié par microscopie optique [Chateigner et coll. 2000]:

- La direction de croissance, **G**, perpendiculaire à la marge de la coquille (figure 1) est l'axe vertical de nos figures de pôles;
- La plan tangent à la coquille à l'emplacement du faisceau, sa normale, **N**, comme axe normal, centre des figures de pôles;
- Le troisième axe, **M**, est la marge et généralement la direction des lignes de croissance de la couche externe, et il est horizontal dans les figures de pôles.

Après avoir mesuré en premier lieu la couche externe de la coquille, nous avons enlevé cette couche avec une solution diluée de HCl pour analyser la couche intermédiaire ; puis

nous avons répété la même opération avec la couche intermédiaire pour mesurer la couche interne dans les mêmes conditions.

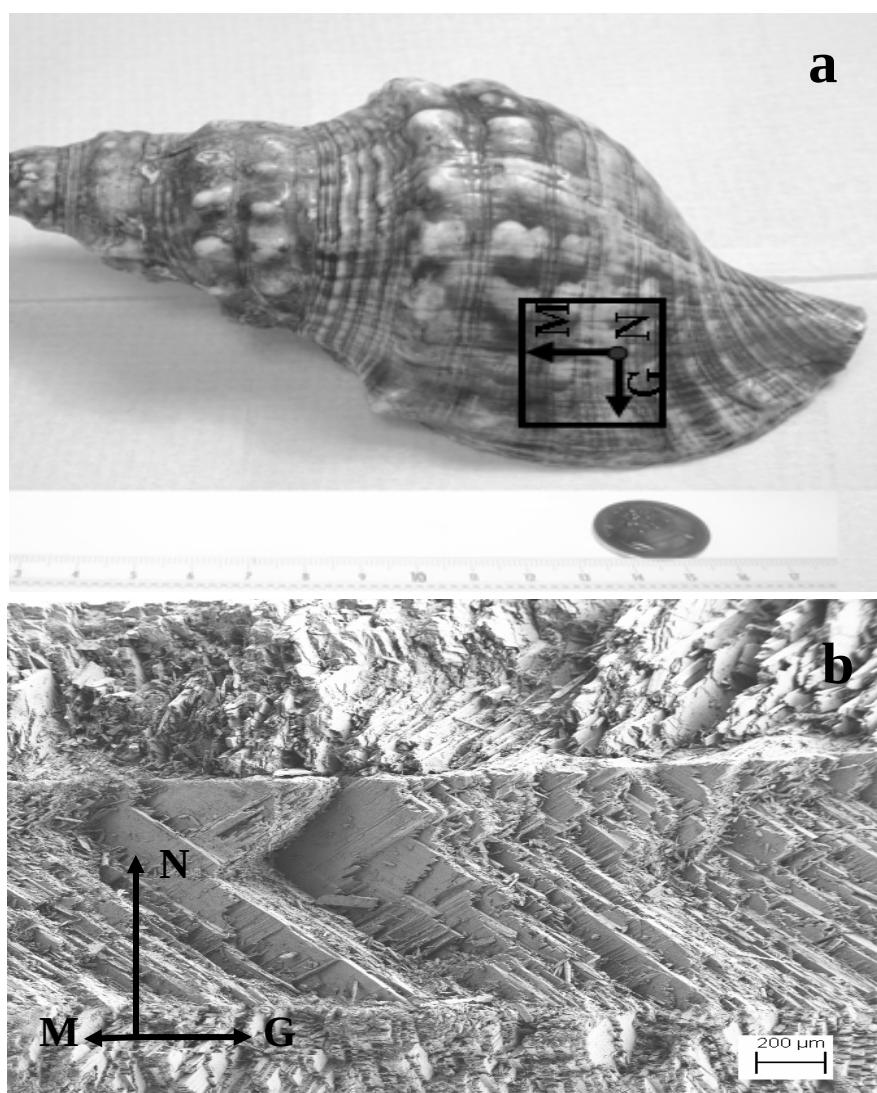


Figure 1: (a) *Charonia lampas lampas* étudié dans ce travail. (b) Une image MEB d'une section brisée de la coquille (a). **G**, **M** et **N** indiquent, respectivement, les directions de croissance, la marge et la normale au point de mesure.

4.2.2 Caractérisation

Nous avons examiné la microstructure d'une section fracturée de la coquille en utilisant un microscope électronique Zeiss (MEB) avec une tension d'accélération de 3 kV. Cette section est couverte d'une fine couche d'or pour éliminer les effets de charge. Les mesures de diffraction ont été réalisées en utilisant un goniomètre quatre cercle (Huber) monté sur un générateur de rayons X (radiation $\text{CuK}\alpha$) et équipé d'un détecteur de position courbe (CPS 120, Inel) couvrant un angle de 120° (résolution en 2θ 0.03°). Une grille de mesure $5^\circ \times 5^\circ$ de l'inclinaison (*tilt*) et de l'angle azimutal (figure 2b) a été imposée pour couvrir la figure de pôle en entier, ce qui a résulté en 936 diagrammes mesurés pour chaque couche. L'utilisation d'un détecteur CPS accélère considérablement l'acquisition des données comparée avec celle d'un détecteur ponctuel, et donne accès à des affinements de paramètres autre que la texture, comme les paramètres de maille, les positions atomiques...etc. Les données des figures de pôles sont normalisées en densités de distribution et sont exprimées comme un multiple d'une distribution aléatoire (m.r.d.), ce qui est équivalent à un pourcentage en volume par 1% de surface. Un spécimen sans orientation préférentielle a des figures de pôle d'une valeur constante de 1 m.r.d. après normalisation et ce pour toutes les cellules de l'ODF. Dans le but de déconvoluer la fonction de résolution instrumentale des données de l'échantillon, nous avons calibrer l'instrument sur un standard du NIST LaB_6 (SRM 660b) comme standard de NIST. Toutes les données ont été analysées par le formalisme de "l'Analyse Combinée" (Chateigner 2004) en utilisant le logiciel MAUD (Lutterotti et coll. 1999). La Distribution des Orientations (OD) des cristaux a été affinée en utilisant le model E-WIMV (Lutterotti et coll. 2004), et l'extraction des intensités des pics a été réalisée en utilisant l'approche de Le Bail (1988). Les contraintes résiduelles n'ont pas été observées dans les couches.

4.3 RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.3.1 Microscopie électronique à balayage

La terminologie utilisée pour décrire la microstructure est basée habituellement sur la morphologie des sous-unités de la coquille observées dans les couches avec un microscope pétrographique ou avec un MEB. Nous décrivons la microstructure des couches en utilisant la terminologie de Carter et Clark (1985), mais nous insistons sur le fait que ces définitions représentent seulement une terminologie (cette terminologie est un résumé assez commode

des morphologies observées), (Chateigner et coll., 2000). Nous utilisons les termes "lamelles de premier ordre" et "lamelles de second ordre" pour décrire des éléments microstructuraux de plus en plus fins ayant des morphologies distinctes. Par exemple, la structure simple à lamelles croisées est composée de lamelles de premier ordre (env. 20 μm), chacune d'elles est composée de lamelles de deuxième ordre (0.1 μm d'épaisseur). Si le plan des lamelles de 1^{er} ordre est parallèle à la marge de la coquille (**M**), la structure est "comarginale", s'il est perpendiculaire, alors la structure est "radiale."

La figure 1b représente les trois couches de la section de coquille de *Charonia*, la couche la plus externe est en haut de la figure. Le plan de la fracture est incliné par rapport à (**G**, **N**), autour de **N**. À cette échelle et sous cette inclinaison, les trois couches apparaissent comme étant à lamelles croisées. La couche externe montre des lamelles de premier ordre parallèles à la marge, et sera notée OCCL (pour, Outer Comarginal Crossed Lamellae), mais à plusieurs endroits, les lamelles de premier ordre s'écartent fortement de la direction **M**. La couche intermédiaire est composée de lamelles croisées pratiquement parallèles à la direction de croissance, comme dans une structure à lamelles croisées radiale (IRCL, pour, Intermediate Radial Crossed Lamellae). Finalement, la couche interne montre des lamelles parallèles à **M**, comme une couche comarginale (ICCL, pour, Inner Comarginal Crossed Lamellae). L'épaisseur totale de l'échantillon à cet emplacement de la coquille est d'environ 1.5 mm. La moitié de cette épaisseur est occupée par la couche intermédiaire, alors que les deux autres couches occupent en environ, dans les mêmes proportions, l'espace restant.

La figure 2a représente un agrandissement de la couche externe dans un endroit où les lamelles de premier ordre sont comarginales. Chaque lamelle de premier ordre (approximativement 15 μm d'épaisseur) est composée de lamelles de deuxième ordre (figure 2b) s'étendant au moins sur plusieurs μm et avec une épaisseur approximativement égale à 0.1 μm . Nous remarquons aussi qu'il existe une seule orientation des lamelles de deuxième ordre formant des lamelles de premier ordre adjacentes.

La figure 3 montre les détails de la couche IRCL. Nous pouvons distinguer l'existence de deux types de lamelles par l'orientation de leurs lamelles de deuxième ordre. Ces dernières forment un angle proche de 90° entre deux lamelles de premier ordre adjacentes (figure 3a). Une vue détaillée des lamelles de deuxième ordre (figure 3b) indique une épaisseur autour de 100 nm, une largeur qui s'étend sur la largeur entière des lamelles de premier ordre (autour de

10 μm dans cette espèce), et une longueur qui s'étend en dehors du champ de notre image. Si à certains endroits les lamelles de premier ordre de cette couche paraissent à 90° de ceux de la couche externe, ce n'est pas le cas partout à l'échelle de 1 à plusieurs millimètres (Figure 1b).

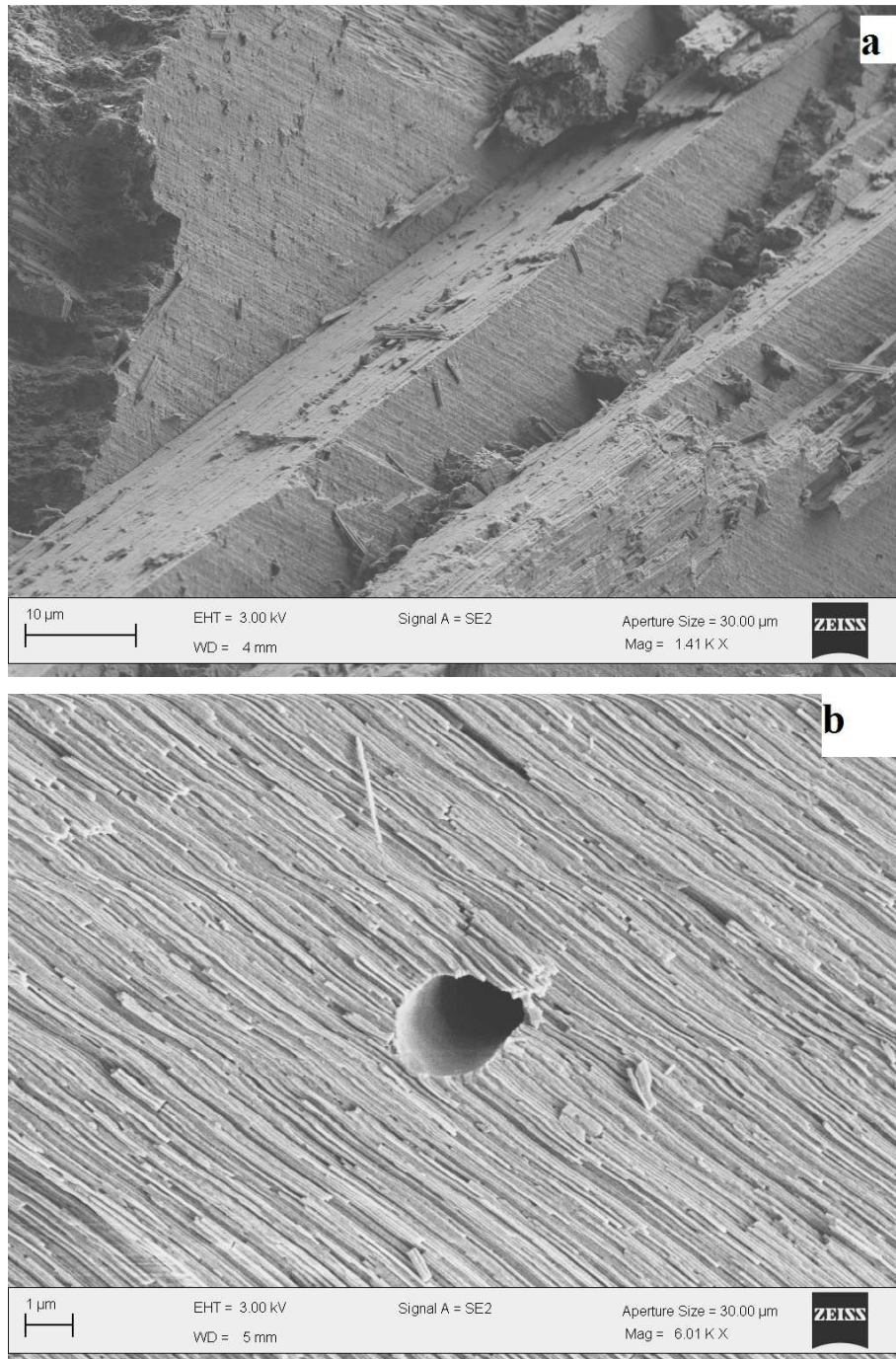


Figure 2: Images MEB de la couche OCCL: (a) Lamelles de 1^{er} ordre (b) Lamelles de 2nd ordre.

L'image détaillée de la couche ICCL (figure 4) montre beaucoup plus de régularité dans l'empilement des lamelles. La largeur des lamelles de premier ordre est autour de $15\text{ }\mu\text{m}$, et les lamelles de deuxièmes ordres ont également d'environ 100 nm . L'angle entre les lamelles de second ordre appartenant à deux lamelles de premier ordre adjacentes est encore une fois autour de 90° comme pour la couche intermédiaire. Les lamelles de premier ordre de cette couche interne sont perpendiculaires à celles de la couche intermédiaire.

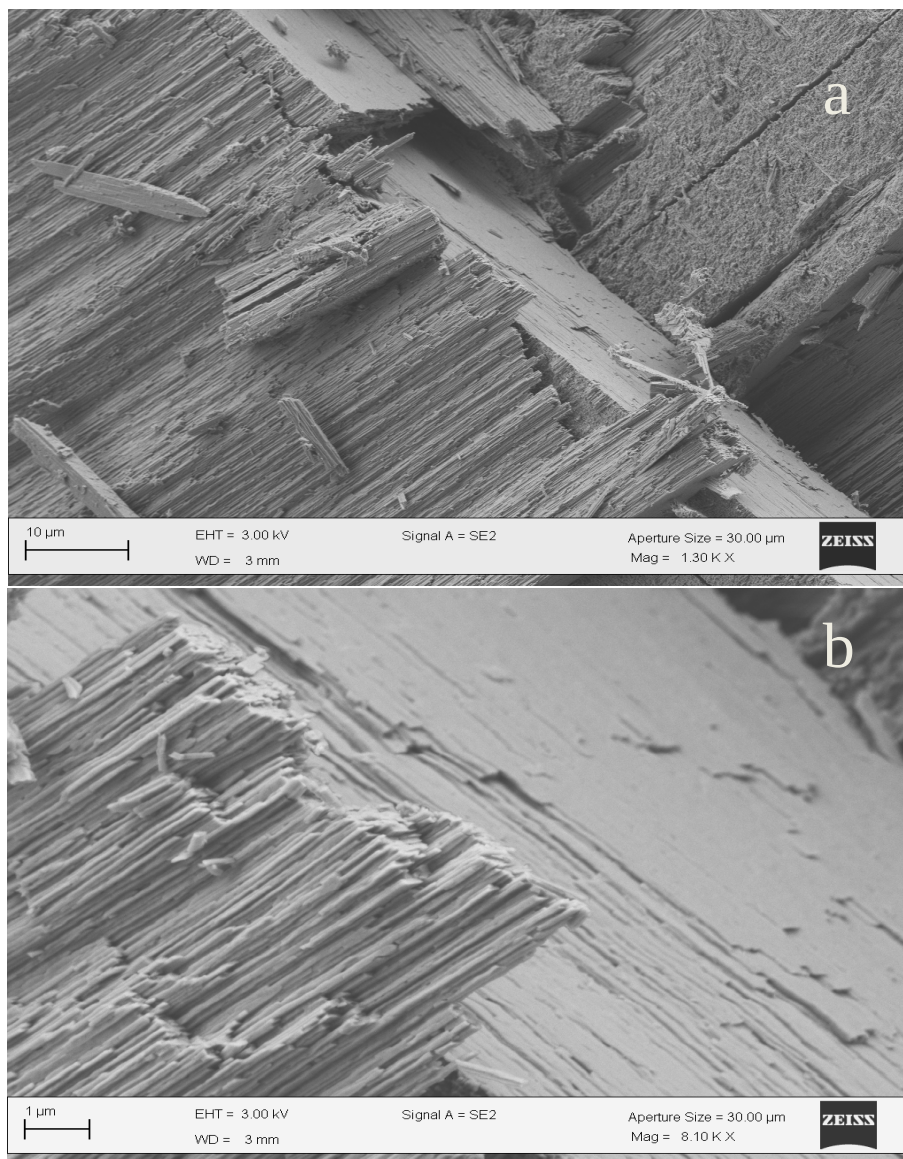


Figure 3: Images MEB des lamelles de premier ordre (a) et second ordre (b) de la couche intermédiaire radiale à lamelles croisées.

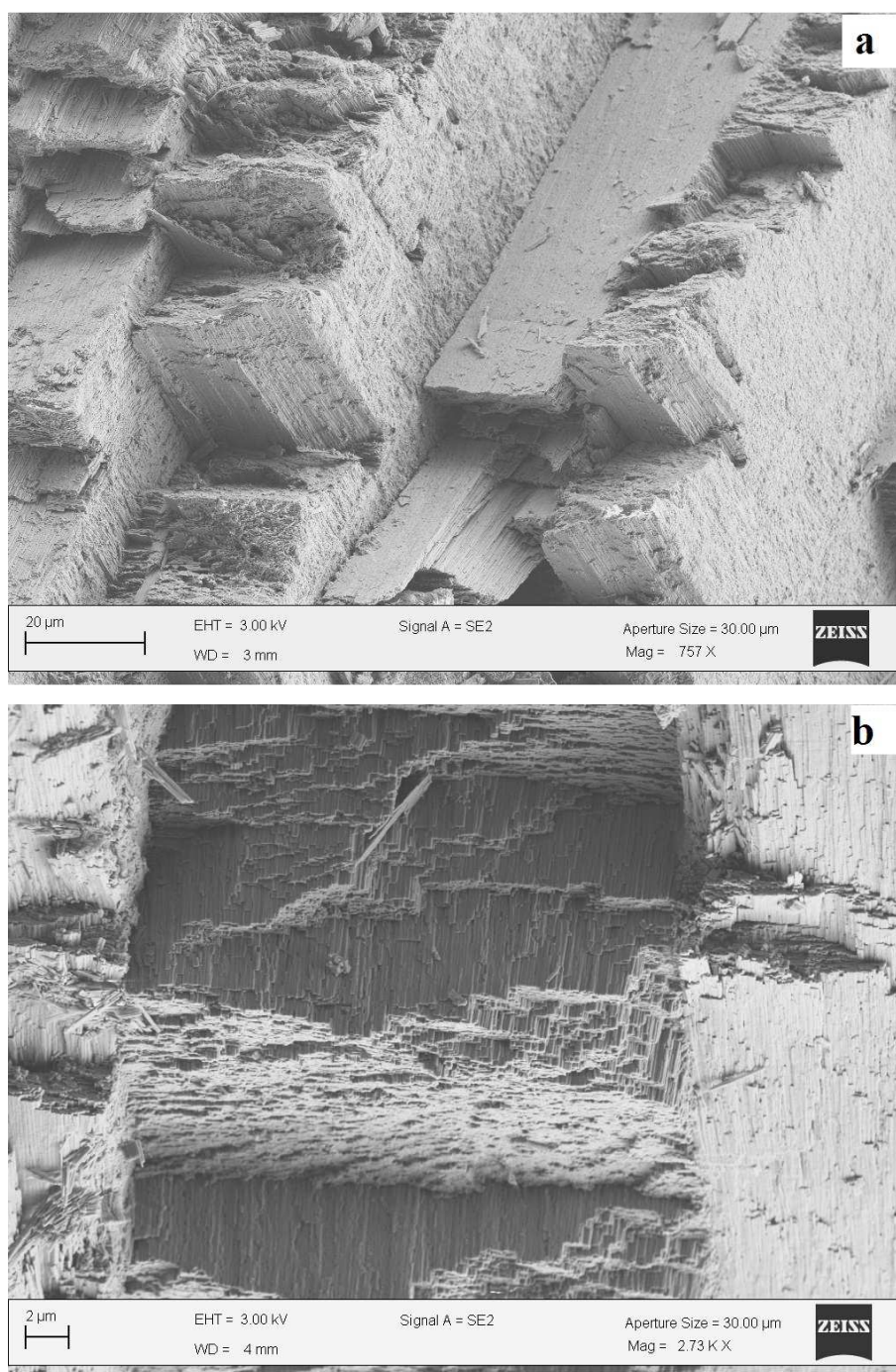
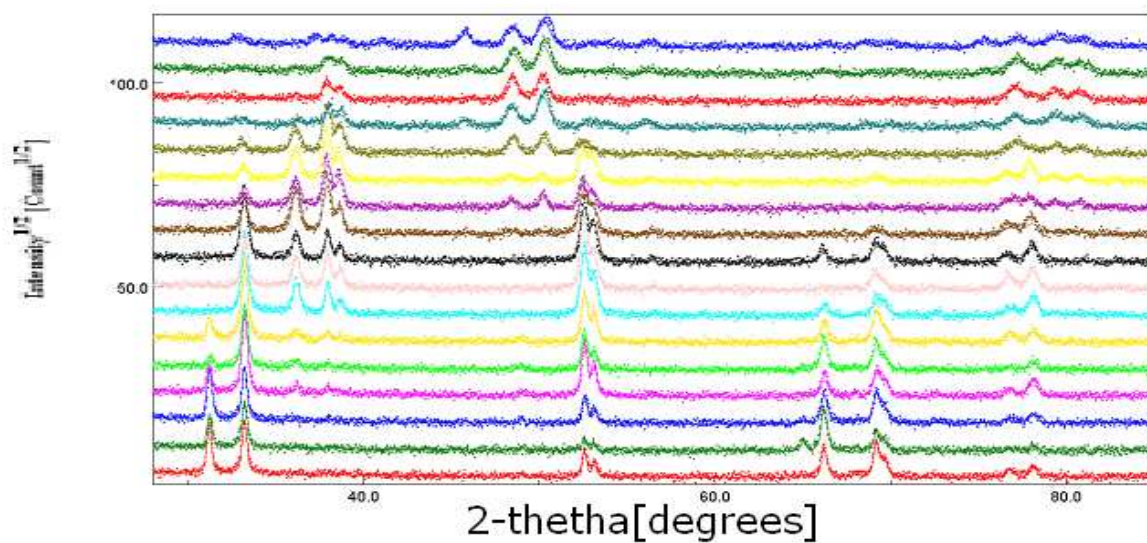


Figure 4: Images MEB des lamelles de premier ordre **(a)** et second ordre **(b)** de la couche interne comarginale à lamelles croisées.

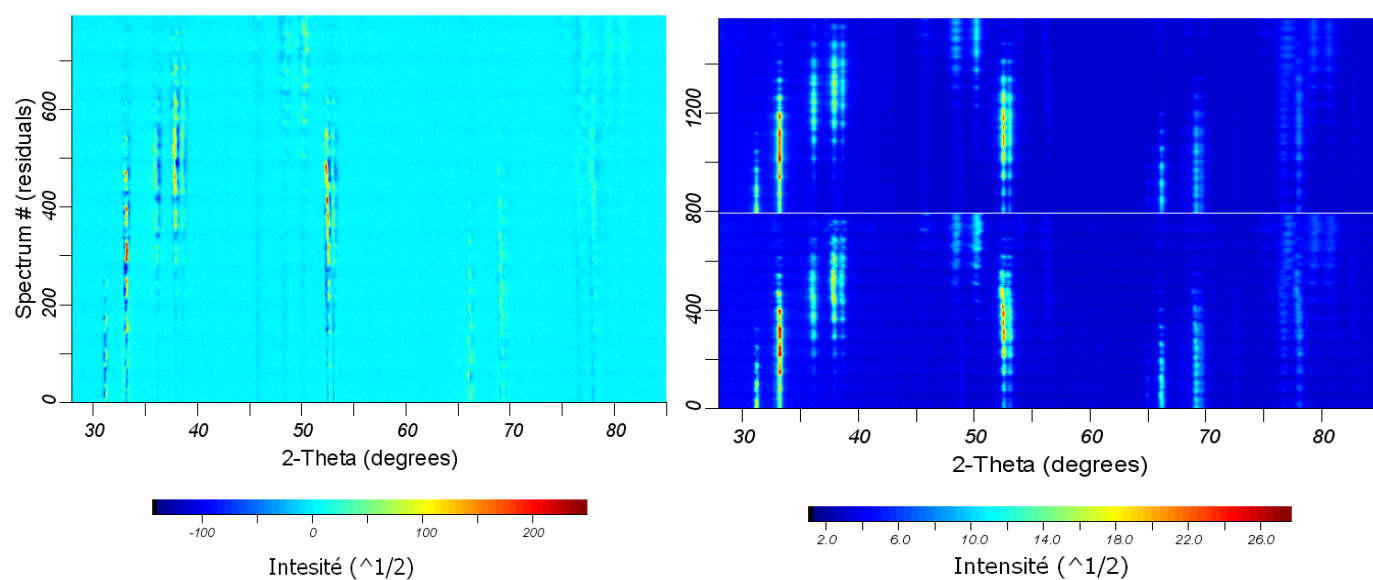
4.3.2 Analyse de la texture des couches

Les affinements par analyse combinée opérés sur les trois couches convergent vers des solutions raisonnablement bonnes avec des facteurs de reliabilité assez bas et un GoF inférieur à 3.05 (Tableau 1). Les facteurs de reliabilité de Rietveld pourraient paraître trop grands comparés à ceux de la littérature obtenus dans le cas d'un diagramme unique. Cependant, il faut garder à l'esprit que ces facteurs dépendent du nombre de points de données observées. Dans notre cas, ce dernier est grand (presque 1.8×10^6), du fait que nous analysons chaque diagramme entre 28° - 85° avec un pas de 0.03° (en 2θ), ce qui équivaut à 1900 points/diagramme et 936 diagrammes. Les facteurs de reliabilité de l'OD sont également assez bas comparés à la littérature pour des forces de textures semblables (Chateigner, 2005). Ceci est signe d'une bonne définition des OD pour les trois couches. La couche interne, cependant, montre les plus grands facteurs GoF. Ceci est principalement dû à la grille, relativement grande, utilisée pour la mesure ($5^\circ \times 5^\circ$), et ce, comparé à la finesse des pôles, comme nous le verrons plus tard, mais cela ne compromet nullement nos résultats. Une idée de la qualité de l'affinement peut aussi être donnée par comparaison entre diagrammes simulés par l'analyse combinée et les diagrammes observés (figures 5b, 6b, 7b).

Les figures 5a, 6a, 7a représentent quelques uns des diagrammes sélectionnés au hasard pour les couches externe, intermédiaire et interne respectivement. À peu d'exceptions près, les diagrammes simulés reproduisent correctement les mesures. Cette simulation est un peu moins satisfaisante pour la couche interne (figure 7a) pour les raisons précédemment invoquées, correspondant à des facteurs de reliabilité plus élevés. Les diagrammes expérimentaux et calculés (figure 5b, 6b, 7b) tracés à deux dimensions pour l'ensemble des diagrammes révèlent clairement le bon fit obtenu même pour la couche interne. Dans un tel tracé, la forte texture est clairement visible, avec des variations fortes de l'intensité des pics en fonction de (χ, φ) décrivant l'orientation du spécimen. Pour les trois couches, les valeurs minimales des OD sont toutes égales à zéro (Tableau 1), indiquant que tous les cristallites sont inclus dans les composantes d'orientation. De la couche externe vers la couche interne, l'indice de la texture F^2 augmente. Cela indique une plus grande organisation des cristallites plus proche de l'animal, ce qui a été déjà observé pour beaucoup d'espèces (Chateigner et al 2000). La valeur maximale des OD pour la couche intermédiaire est inférieure à celle de la couche externe ; ceci est dû à la présence de deux composantes de texture dans la première couche, et ne signifie pas une texture plus faible de chaque composante.



a



b

Figure 5 : quelques diagrammes calculés et observés pour la couche externe (b) diagramme 2D du résidu (gauche) et données calculées et observées (droite).

La couche externe OCCL de *Charonia lampas lampas* montre une force de texture globale de $F^2 = 42,6 \text{ m.r.d.}^2$ (Tableau 1), parmi les forces de texture modérées dans les coquilles de gastéropodes déjà mesurés (Chateigner et coll., 2000). Ceci est principalement dû au fait que la texture est de fibre (figure 8a), comme l'attestent les anneaux homogènes des figures de pôles {200}, {020} ou {110}. La figure de pôles {002} montre une densité maximale en son centre autour de 43 m.r.d. ce qui est parmi les valeurs les plus élevées pour les couches à lamelles croisées (Chateigner et coll. 2000), mais cette force est atténuée, sur l'ensemble, par le caractère en fibres. Cette dernière figure de pôles indique que les cristaux sont alignés avec leurs axes *c* perpendiculaires à la surface de la coquille, avec une orientation moyenne parallèle à l'axe *N* et une largeur totale à mi-densité de la distribution (FWHD ; Full Width at Half Density) située autour de 20°. De telles couches externes à lamelles croisées (OCCL), avec une texture en fibre, se retrouvent chez quelques gastéropodes comme *Viana regina*, *Conus leopardus* et *Cyclophorus woodianus*. Les deux premières espèces précédentes montrent des orientations plus faibles pour cette couche.

La couche intermédiaire IRCL montre une force de texture de 47 m.r.d.² pour {002} et une densité de figures de pôles autour de 26 m.r.d. (figure 8b). La figure de pôles {002} montre deux composantes des axes *c* inclinés et distribués autour de *N*, avec un angle de séparation de 20° entre les deux contributions, parallèlement au plan (*G*, *N*). Chacune de ces deux contributions montre une FWHD de l'ordre de 10°. En outre, comme précédemment vu pour les figures de pôles {200} et {020}, l'orientation des axes *a* et *b* montre une distribution de type simple macles [Chateigner et coll. 2000] avec des plans de macles {110}. La figure de pôles {110} indique que la contribution majeure est pour des directions <110> parallèle à *M*. Une telle texture a été observée dans les gastéropodes *Scutus antipodes* et *Patella (Scutellaster) tabularis*, pour leurs couches à lamelles croisées et radiale couche interne à lamelles croisées avec des angles d'ouverture de 15° et 25° respectivement. Le maclage se produit avec les proportions 27% et 100% respectivement. La texture de la couche IRCL de *C. lampas lampas* ressemble plus à celle de *P. tabularis*, lorsque l'on compare les maxima de figures de pôles {002}. En outre, *C. lampas lampas* présente une direction principale <110>* le long de *M*, exactement comme dans *P. tabularis*, tandis que *Scutus antipodes* aligne la direction principale <110>* le long de *G*.

La couche interne comarginale à lamelles croisées (ICCL) de *C. lampas lampas* (figure 8c) présente la texture la plus forte (Tableau 1) avec un indice d'environ 720 m.r.d.² et un maximum pour la figure de pôle {002} de 102 m.r.d.. Ces valeurs sont parmi les plus fortes observées dans des coquilles de mollusques jusqu'à aujourd'hui. Ceci est cohérent avec la grande organisation des lamelles observées par le MEB. Les pôles les plus forts 002 sont localisés à 20° de N, et deux composantes *c* majeures sont visibles dans le plan (*M*, *N*), avec un angle d'ouverture de 40°. Cependant, quatre autres pôles 002, plus faibles, sont observés. Ceci est signe la présence de double maillage (figure 9) dans cette couche, comme on peut le voir sur la figure de pôles {020} qui montre six contributions. Dans cette couche, la principale contribution {200} s'aligne avec *G*, et le pourcentage de double maillage est de 80%. Parmi les espèces, dont la texture de la couche ICCL a déjà été étudiée, *Cypraea testudinaria* est la seule qui présente un modèle de texture proche avec *C. lampas lampas*, mais la distribution de ses axes *a* ne montre pas de maillage (Chateigner et coll., 1996).

Couche		OCL	IRCL	ICCL
a (Å)		4,98563(7)	4,97538(4)	4,9813(1)
b (Å)		8,0103(1)	7,98848(8)	7,9679(1)
c (Å)		5,74626(3)	5,74961(2)	5,76261(5)
Δa/a		0,0047	0,0026	0,0038
Δb/b		0,0053	0,0026	-0,00001
Δc/c		0,0004	0,0010	0,0033
ΔV/V		1,05 %	0,62 %	0,71 %
OD maximum (m.r.d.)		299	196	2816
OD minimum (m.r.d.)		0	0	0
Indice de Texture (m.r.d.²)		42.6	47	721
Facteurs de Reliabilités de l'OD	R_w (%)	14,3	11,2	32,5
	R_B (%)	15,6	12,7	47,8
Facteurs de Reliabilités de Rietveld	GoF (%)	1,72	1,72	3,05
	R_{wp} (%)	29,2	28,0	57,3
	R_B (%)	22,9	21,7	47,2
	R_{exp}(%)	22,2	21,3	32,8

Tableau 1: Paramètres résultants de l'analyse combinée des couches externe, intermédiaire et interne de *Charonia lampas lampas*. Les parenthèses indiquent les déviations standard sur le dernier chiffre. GoF: Goodness of Fit. Nous avons pris comme référence pour les paramètres de mailles du cristal non-biogénique: a= 4,9623(3) Å, b= 7,968(1) Å, c= 5,7439(3) Å (ICDD fiche N° 41-1475).

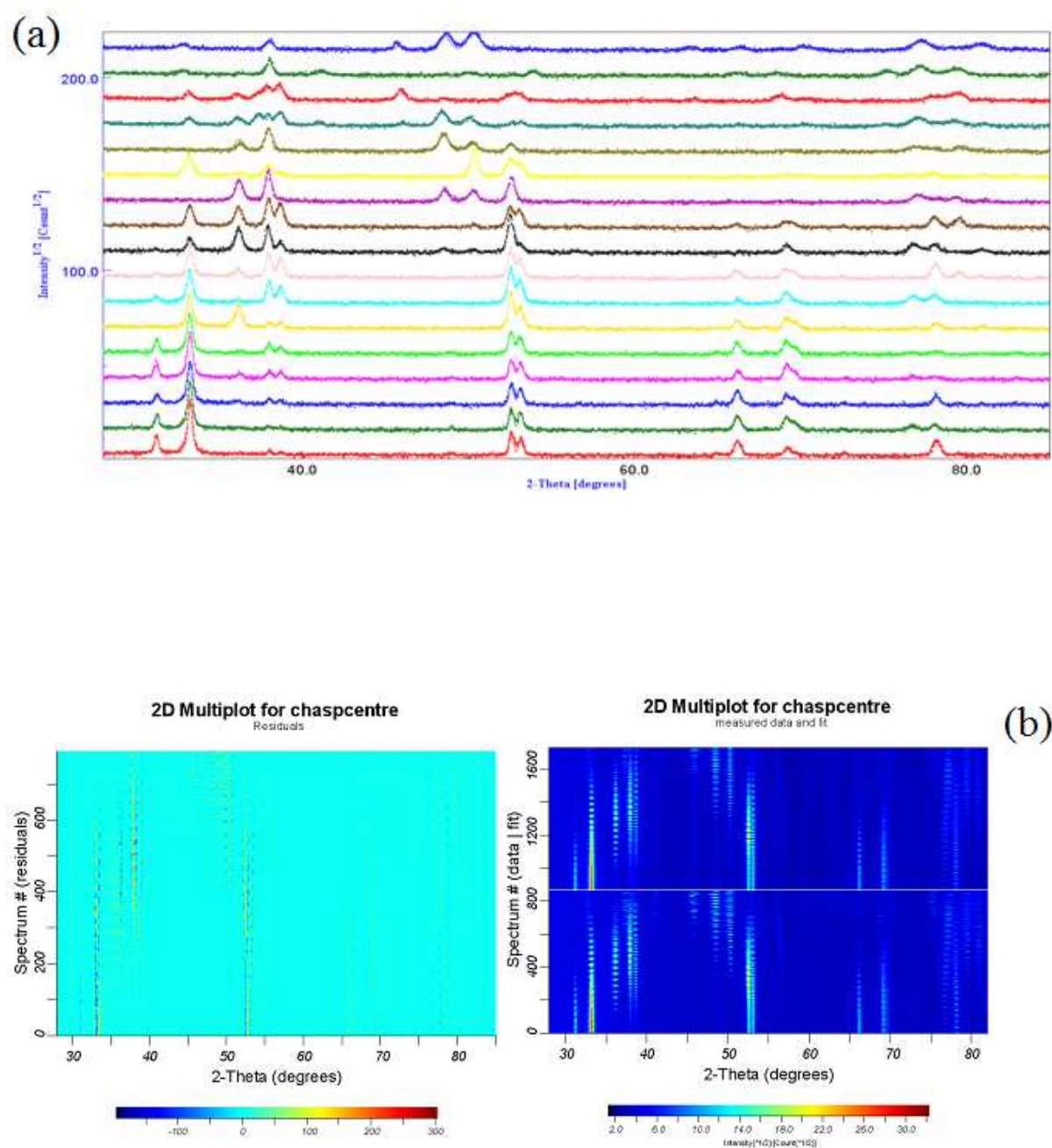


Figure 6 : quelques diagrammes calculés et observés pour la couche intermédiaire (b) diagramme 2D du résidu (gauche) et données calculées et observées (droite).

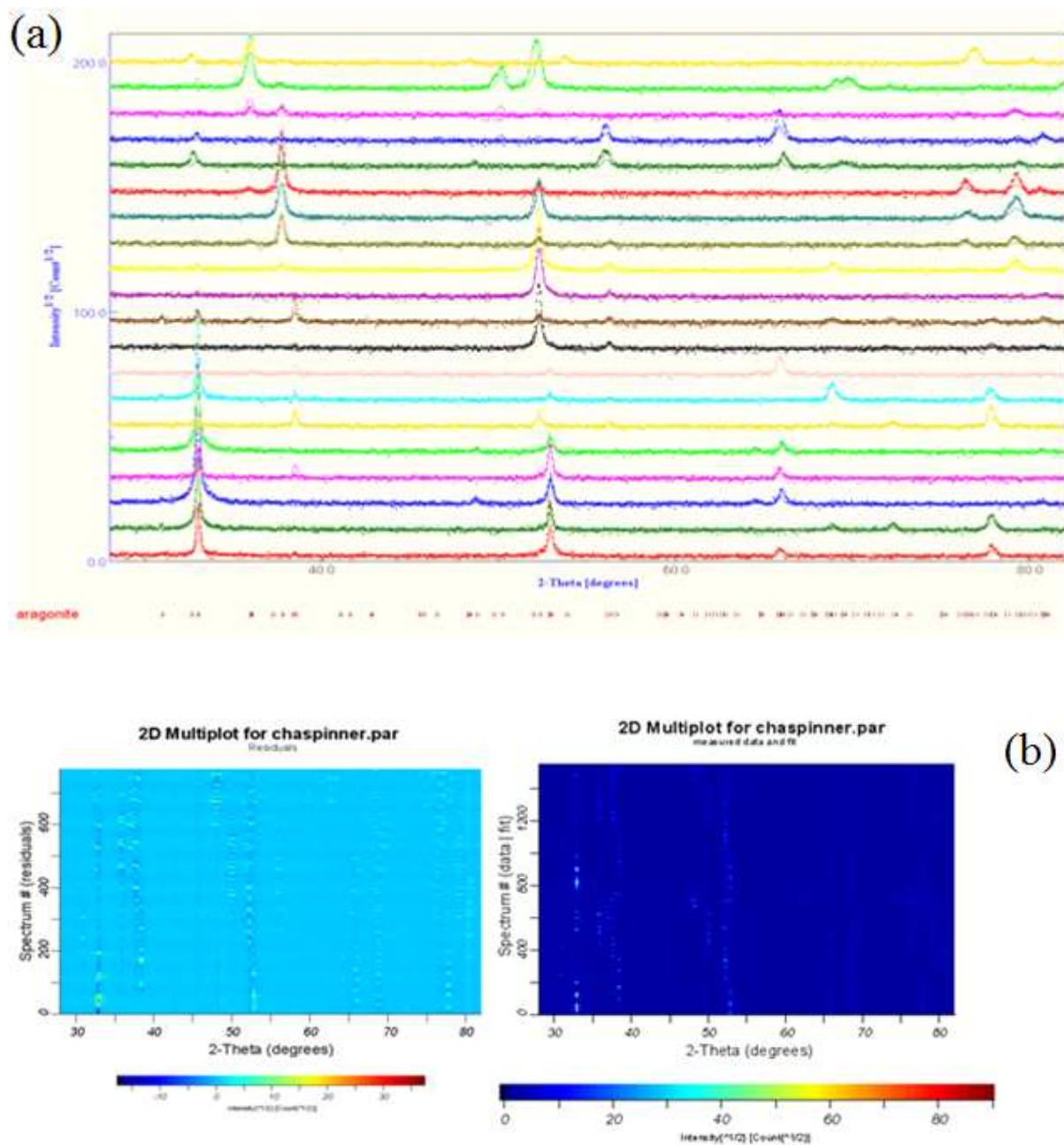


Figure 7 : (a) quelques diagrammes calculés et observés pour la couche interne (b) diagramme 2D du résidu (droite, haut) calculées et observées (droite, bas).

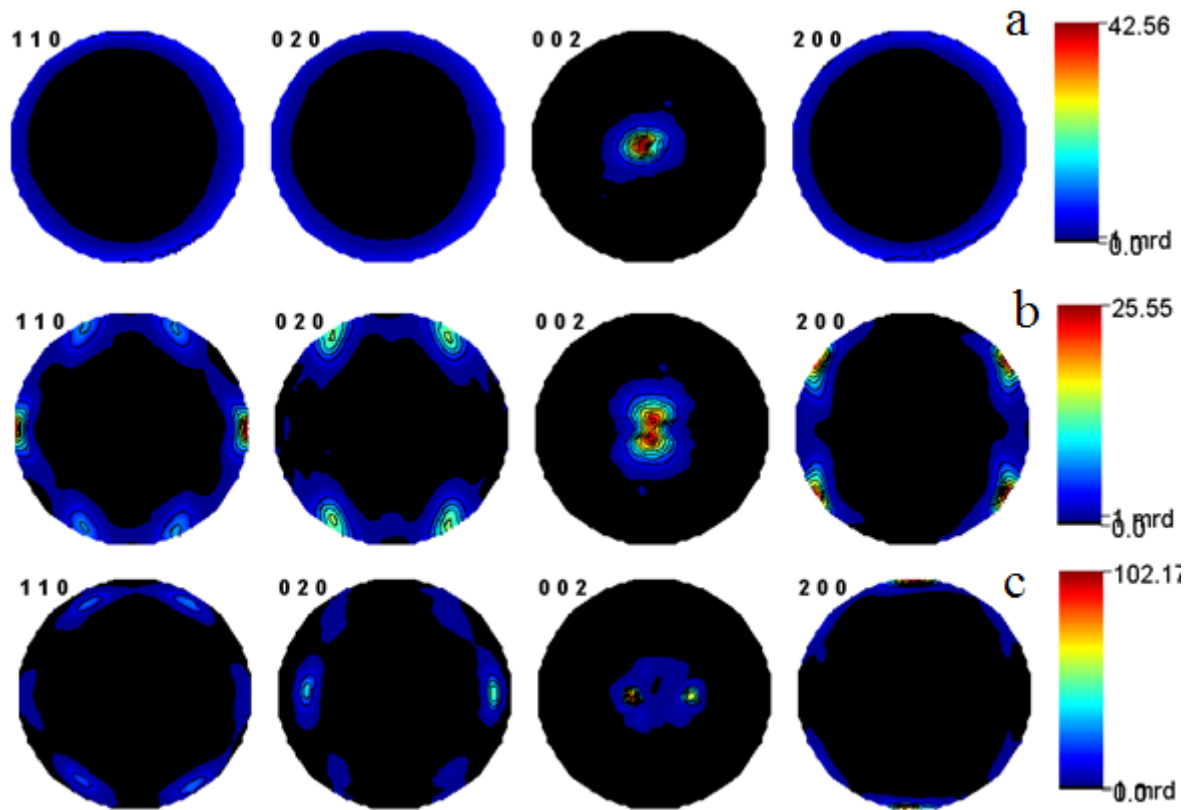


Figure 8: {110}, {020}, {002} et {200} figures de pole normalisées des couches (a) externe (b) intermédiaire et (c) interne.

4.3.3 Texture et Microstructure

Il est intéressant de noter que les images MEB peuvent induire des définitions inexactes de l'orientation des cristaux si elles ne sont pas examinées avec soin. En effet, à première vue, pour la couche externe, la figure 2a indique une couche comarginale, tandis que l'analyse de texture démontre clairement que les lamelles croisées sont distribuées autour de N à une plus grande échelle. Cette couche n'est donc ni radiale ni comarginale, mais les orientations des lamelles varient d'un emplacement à l'autre de la couche à l'échelle de quelques mm. En outre, la figure de pôles {002} de cette couche (figure 8a) montre une composante d'orientation unique, démontrant que le plan des lamelles de deuxième ordre et leurs axes ne correspondent pas à des indices de Miller simples. Les plans cristallins d'indices faibles les plus proches qui correspondent aux orientations observées au MEB et en texture sont {111}.

En ce qui concerne les couches intermédiaires et internes, les deux taches correspondant à la distribution des axe **c** (figure 6b et 6c) imposent un degré de liberté supplémentaire pour attribuer des plans cristallographiques spécifiques aux lamelles de 2^{ème} ordre des images MEB. Les normales aux lamelles de deuxième ordre ne sont pas alignées avec les pôles {002}, et le maillage ajoute encore plus de complexité. Les lamelles de deuxième ordre sont encore orientées avec leurs normales à 40-50° de **N** pour les deux couches, comme c'est le cas dans la couche externe. Il ressort, quelles que soient les orientations cristallines observées en diffraction des rayons X sur les trois couches, les images MEB montrent une orientation très similaire des lamelles par rapport à **N**. Les observations MEB fournissent une définition nette de l'apparence de la microstructure entre 10 nm à plusieurs 100 μm , mais ne peuvent visualiser les maillages simples ou doubles, des axes **c** inclinés ou dédoublés, ou d'autres modèles d'organisation des réseaux cristallins à une échelle plus grande, même d'un point de vue qualitatif. Par exemple, les couches radiales et comarginales de *C. lampas*, vues par MEB, peuvent correspondre à des orientations cristallines très différentes dans les couches. Dans la littérature, les couches RCL correspondent à différentes orientations des axes **a**, ce qui pourrait prêter à confusion quant à d'éventuelles conclusions en termes de biominéralisation.

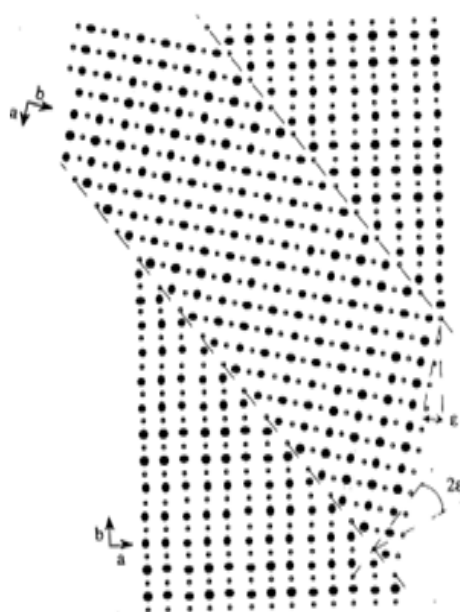


Figure 9: maillage double.

4.3.4 Texture et Phylogénie

Conformément à la terminologie introduite par Chateigner et coll., 1999, les textures des différentes couches du *Charonia lampas lampas* peuvent être présentées comme suit: $\langle \perp | \text{OCL} | \text{O} \rangle$, $\langle \vee, 20 | \text{RCL} | \times_{100}^{<110>, 90} \rangle$, $\langle \vee, 40 | \text{ICCL} | *_{80}^a \rangle$ de la couche externe à la couche interne. Le but principal de cette terminologie n'est ni d'élaborer l'emplacement taxonomique de *C. lampas lampas* dans la phylogénie des gastéropodes en se basant sur les observations de la texture, ni d'inclure le caractère textural dans une approche parcimoniale ; mais plutôt plus modestement d'examiner si la caractérisation texturale de cette espèce est au moins en accord avec les classifications classiques et plus récentes.

Parmi toutes les couches aragonitiques de gastéropodes pour lesquelles les termes de texture ont été décrits dans la littérature, ce qui représente un ensemble de 50 couches seulement, les espèces qui montrent des axes *c* dédoublés sont:

- La couche Interne à Lamelles croisées Complexes et Irrégulières (IICCL) de *Fissurella oriens*: $\langle \vee, 20 | \text{IICCL} | *_{83}^{<110>} \rangle$
- les couches ICCL et RCL de *Cypraea testudinaria*: $\langle \vee, 15 | \text{ICCL} | l^{a, 10} \rangle$ et $\langle \vee, 20 | \text{IICCL} | *_{83}^{<110>} \rangle$ resp.
- Les couches IRCL de *Patella tabularis*: $\langle \vee, 25 | \text{IRCL} | \times_{100}^{<110>, 100} \rangle$
- La couche interne de l'Opercule (OI) (résultats non publiés) de *Nerita scabricosta*: $\langle \vee, 45 | \text{OI} | \text{O} \rangle$

Dans le cas de *F. oriens*, l'angle d'ouverture entre les deux composantes des axes *c* est plus petit que pour *C. lampas lampas*, la couche à lamelles croisées est irrégulière, et ce sont les directions $<110>^*$ (contre l'axe *a* du *C. lampas*) qui sont alignées selon *G*. Ceci tend à envisager une certaine distance phylogénétique entre ces deux espèces. Les *c* dédoublés sont observés seulement dans la couche OI de *N. scabricosta* qui, en outre, montre une couche externe en calcite et une texture de fibre pour la couche interne. La IRCL de *P. tabularis* est proche de celle (IRCL) de *C. lampas* d'un point de vue textural, mais c'est probablement la seule ressemblance que les deux gastéropodes pourraient présenter. Finalement, la simple

comparaison de la texture de ces quatre espèces avec les couches correspondantes de *C. lampas* est cohérente avec la proximité relative de ce dernier avec *Cypraea testudinaria*. Ce dernier montre d'autres couches [Chateigner et coll., 2000] pour lesquelles tous les termes de texture diffèrent de la couche OCL restante de *C. lampas*. Aussi, il devient cohérent de classer les deux espèces dans des familles distinctes, comme il est généralement admis (Ponder et Lindberg, 1997 ; Bouchet et Rocroi, 2005).

4.3.5 Paramètres de mailles et distorsion structurale de l'aragonite de la coquille

Un des avantages de l'analyse combinée est l'affinement simultané de la structure et de la texture. Par diffraction des rayons X sur poudre, nous ne nous attendions pas à avoir une grande sensibilité sur les positions des atomes C et O dans la structure pour des raisons de contrastes de densités électroniques de ces atomes avec l'atome Ca. Le point fort de l'analyse combinée est la possibilité d'affiner les paramètres de mailles et positions atomiques sur les échantillons réels sans aucun broyage préalable, avec des textures fortes et complexes. Même si nous avons utilisé un matériel de laboratoire [Ricote et coll. 2004], ce dernier est suffisamment résolu pour fournir des paramètres de mailles raisonnablement précis, ce qui a rendu possible l'observation de leurs distorsions par rapport à l'aragonite non biogéniques dues aux molécules organiques. Après observation de ces distorsions, le relâchement des positions atomiques de Ca, C et O successivement permet une diminution des facteurs de reliabilité. Ainsi de façon inattendue au départ, la méthodologie utilisée donne accès, avec des déviations standard raisonnables, à toutes les positions atomiques (tableau 2). Nous attribuons ceci au fait de travailler sur des échantillons fortement texturés (plus proches des monocristaux que des poudres) pour lesquels l'information angulaire entre directions atomiques n'est pas perdue comme dans le cas d'une poudre, mais est au contraire d'autant plus imposée au système par l'OD que la texture est forte. La présence de la texture permet ainsi de bénéficier des informations angulaires entre directions cristallines, à la manière d'une détermination structurale sur monocristal, pondérées par l'OD.

Les paramètres de mailles affinés sont résumés dans le tableau 1 pour les trois couches. Nous observons des déviations par rapport à l'aragonite habituelle non-biogène et ce pour tous les paramètres de mailles, **a**, **b** et **c** des trois couches. Ces paramètres sont plus grands dans les couches du biocomposite *C. lampas lampas* à l'exception du paramètre de maille **b** appartenant à la couche interne. Les augmentations correspondent à des distorsions

relatives des paramètres qui varient de 0% pour **b** dans la couche ICCL à 0,53% dans la couche externe OCL. Il est évident que les distorsions sont anisotropes et que l'augmentation relative de volume diffère dans les trois couches ; elle est moins prononcée pour la couche intermédiaire. Les paramètres de maille **b** et **c** montrent une évolution opposée de la couche OCL vers ICCL, alors que le paramètre **a** oscille et prend sa valeur la plus basse pour la couche intermédiaire IRCL. Des distorsions d'origine biogénique ont déjà été observées dans des couches aragonitiques à partir d'expériences synchrotron sur la ligne BM16 de l'ESRF [Pokroy et coll., 2006], dans des coquilles broyées de plusieurs espèces de mollusques. Ces auteurs ont observé des distorsions de mailles inférieures, environ trois fois moins que notre observation maximale. Utilisant une préparation spécifique de l'échantillon qui supprime les molécules organiques inter-cristallines ; par conséquent, les distorsions des mailles observées dans leur cas sont attribuables aux interactions des macromolécules organiques intra-cristallines avec l'aragonite minérale. Pokroy et coll. (2007) ont remarquablement associé ces distorsions à une variation de l'aplanarité du groupe CO₃ dans les espèces étudiées, en affinant les positions atomiques par diffraction neutronique sur poudre. Dans notre cas, nous avons travaillé sur les couches réelles et aucun broyage, ni aucune attaque chimique, n'a été utilisée pour enlever une quelconque espèce organique. Il est fortement possible que l'effet de la partie inter-cristalline reste visible comme une distorsion de la maille, cumulée à l'influence des molécules organiques intra-cristallines. Les macromolécules inter-cristallines ont été associées à la sélection du polymorphe du carbonate de calcium (Falini et coll., 1996), mais aussi à l'organisation particulière des cristaux dans les coquilles de mollusques : un processus impliquant une organisation spatiale des cellules macromoléculaires sur lesquelles nucléé et croît la phase minérale. Cependant, puisque la matière organique inter-cristalline est capable de contraindre la texture de la matrice minérale, on ne peut pas exclure un effet de ces molécules sur les mailles minérales. Un tel effet expliquerait pourquoi nous observons de plus grandes distorsions de maille que Pokroy et ses collaborateurs. De plus, le broyage des couches pourrait aussi influencer l'analyse de la distorsion des mailles. D'une part, les tensions imposées par la matière organique inter-cristalline, ou par l'empilement des couches d'aragonite, pourraient être libérées partiellement durant la préparation des spécimens ; ceci rend difficile la comparaison de nos résultats avec ceux d'autres auteurs. D'autre part, la destruction de la texture du biocomposite pourrait rendre l'observation de l'anisotropie plus difficile, comme cela a déjà été décrit pour l'analyse de la forme des cristallites (Morales et coll., 2005). Enfin, Pokroy et coll. travaille sur un mélange broyé de plusieurs couches de nature différentes d'une même coquille. Si l'arrangement microstructural (nacre, lamelles

croisées...) provient de molécules différentes, l'effet de ces dernières sera moyenné également par broyage.

Les couches texturées analysées dans ce travail montrent toutes une anisotropie dans la distorsion des cellules élémentaires qui est différente de celle due à l'influence des molécules intra-cristalline seules. En particulier, nous n'avons pas observé de distorsions relatives négatives sur les couches, et les paramètres de maille, les plus déformés ne sont pas les mêmes dans toutes les couches. Aussi, il existe une influence de l'orientation cristalline sur la distorsion. On constate que tous les paramètres de mailles sont étirés par rapport à la référence, mais cela ne correspond pas à l'établissement de contraintes résiduelles occasionnées par l'intercalation de macromolécules, puisqu'aucun déplacement de pics n'est observé lors de l'inclinaison des échantillons. Pokroy et coll. (2006) ont démontré une influence constante des molécules intra-cristallines pour plusieurs gastéropodes d'eau de mer, bivalves et céphalopodes. Parmi les animaux qu'ils ont étudiés, l'espèce phylogénétiquement la plus proche de *Charonia* est *Strombus decorus persicus* qui possède aussi des couches à lamelles croisées. Parmi toutes les espèces mesurées, *Haliotis lamellosa* est le seul, à priori, dont la texture de sa couche interne de nacre est connue (sa texture devrait être une texture de fibre <001> comme pour *H. cracherodi*, *H. haliotis* et *H. rufescens* déjà mesurés). Les textures et microstructures des espèces *Haliotis* et *Charonia* sont très différentes en type et force. Il devient alors intéressant de noter que si les macromolécules intra-cristallines peuvent créer des niveaux de distorsions semblables dans de telles espèces distantes, elles ont probablement un rôle très faible dans le développement des microstructures et textures ; ces dernières étant donc contrôlées par les entités inter-cristalline.

Les positions atomiques affinées pour les trois couches de *Charonia*, l'échantillon non biogénique de référence et les résultats sur *Strombus* de Pokroy et coll. (2007), sont rapportées dans le Tableau 2. On peut observer les faibles déviations standard obtenues même pour les atomes C et O. Les paramètres de vibrations thermiques n'ont pas été relâchés pendant les affinements. Comme mentionné par Pokroy et ses collaborateurs, un indicateur des modifications structurales dans la structure de l'aragonite est la distance $\Delta Z_{C-O1} = (z_C - z_{O1}) \times \|c\|$ entre les atomes du carbone et le plan des oxygènes. Cette distance va de 0 pour la calcite à 0,057 Å dans l'aragonite de référence, ce qui révèle l'aplanarité des groupes CO₃. Nous observons que cette distance dans les trois couches de *Charonia*

augmente de la couche extérieure vers la couche intérieure, pour atteindre 0,1 Å dans cette dernière. Il est intéressant de remarquer que la valeur moyenne de ΔZ_{C-O1} sur les trois couches est de 0,05 Å, soit la valeur de l'échantillon non biogénique. Sans enlever les molécules inter-cristallines, le broyage d'un échantillon comme *Charonia* aurait donné une valeur proche d'un spécimen non-biogénique, masquant tout effet des molécules organiques. Bien sûr une telle comparaison s'applique seulement pour *Charonia* puisque chaque type de couches (nacre, prismatique...) peut fournir des valeurs ΔZ_{C-O1} différentes donnant des moyennes différentes. Dans cette espèce, l'aplanarité des groupes carbonates est renforcée dans la couche intérieure (deux fois celle de la référence non-biogénique), elle diminue à l'intérieur de la couche intermédiaire puis s'annule pratiquement dans la couche externe. Sur beaucoup d'espèces de mollusques, une couche de calcite se trouve sur la coquille externe, et ces aplanarités mesurées diminuent vers la couche externe de *Charonia* pour tendre vers 0 comme dans la calcite. Ce comportement récemment observé est pour nous une autre expression (avec la baisse de la force de la texture) de la perte du contrôle des macromolécules sur la stabilisation de l'aragonite, loin de l'animal.

		Référence Géologique	<i>Charonia lampas</i> OCL	<i>Charonia lampas</i> IRCL	<i>Charonia lampas</i> ICCL	<i>Strombus decorus</i>
a (Å)		4,9623(3)	4,98563(7)	4,97538(4)	4,9813(1)	4,9694(3)
b (Å)		7,968(1)	8,0103(1)	7,98848(8)	7,9679(1)	7,9591(4)
c (Å)		5,7439(3)	5,74626(3)	5,74961(2)	5,76261(5)	5,7528(1)
Ca	y	0,41500	0,41418(5)	0,414071(4)	0,41276(9)	0,4135(7)
	z	0,75970	0,75939(3)	0,76057(2)	0,75818(8)	0,7601(8)
C	y	0,76220	0,7628(2)	0,76341(2)	0,7356(4)	0,7607(4)
	z	-0,08620	-0,0920(1)	-0,08702(9)	-0,0833(2)	-0,0851(7)
O1	y	0,92250	0,9115(2)	0,9238(1)	0,8957(3)	0,9228(4)
	z	-0,09620	-0,09205(8)	-0,09456(6)	-0,1018(2)	-0,0905(9)
O2	x	0,47360	0,4768(1)	0,4754(1)	0,4864(3)	0,4763(6)
	y	0,68100	0,6826(1)	0,68332(9)	0,6834(2)	0,6833(3)
	z	-0,08620	-0,08368(6)	-0,08473(5)	-0,0926(1)	-0,0863(7)
ΔZ_{C-O1} (Å)		0,05744	0,00029	0,04335	0,1066	0,031

Tableau 2: Paramètres de mailles, positions atomiques affinées et valeurs ΔZ_{C-O1} pour les couches du *Charonia*, notre référence non-biogénique est de l'espèce *Strombus* de Pokroy et coll. (2007). Les Parenthèses indiquent les déviations standards sur le dernier digit.

4.3.6 Pinctada Maxima

Une autre étude a été réalisée sur la couche nacrée choisie aussi plate que possible de *Pinctada Maxima*. Ce bivalve nous à été proposé par l'équipe d'Evelyne Lopez du Museum National d'Histoire Naturelles de Paris (France). Une grille de mesure $2,5^\circ \times 2,5^\circ$ de l'inclinaison (*tilt*) et de l'angle azimutal a été imposée pour couvrir la figure de pôle en entier, ce qui a résulté en 4x936 diagrammes mesurés pour chaque couche. Ce choix d'une grille plus serrés s'est imposé par rapport à la très forte texture de cette couche nacrée de *Pinctada Maxima*. L'affinement converge vers une solution assez bonne avec des paramètres R_w (%) = 21,95 et R_b (%) = 24,92. La force de la texture est $F^2=1247$ m.r.d.². L'axe **c** est fortement orienté pratiquement suivant l'axe perpendiculaire à la surface de l'échantillon avec une densité de 208,45 m.r.d (figure 11); ces résultats sont conformes à ceux rapportés par Rousseau et coll. (2005). L'affinement des solutions donne les résultats rassemblés dans le tableau 3. On observe également des distorsions des paramètres de maille qui sont dues à la présence des molécules intra-et extra-cristallines. On observe une légère distorsion suivant l'axe **c** de l'atome oxygène (figure dans les groupements carbonates. Cette distorsion est comparable à celle observée par pokroy et coll. 2007.

		Geological reference	Pinctada maxima
a (Å) ; b (Å) ; c (Å)		4,9623(3) ; 7,968(1) ; 5,7439(3)	4,97071(4) ; 7,96629(6); 5,74804 (2)
Ca	y	0,41500	0,41479 (3)
	z	0,75970	0,75939 (2)
C	y	0,76220	0,7676 (1)
	z	-0,08620	-0,0831 (1)
O1	y	0,92250	0,9134 (1)
	z	-0,09620	-0,09255 (7)
O2	x	0,47360	0,4678 (1)
	y	0,68100	0,68176 (7)
	z	-0,08620	-0,09060 (4)
ΔZ_{C-O1} (Å)		0,057	0,054

Tableau 3: Paramètres de mailles, positions atomiques affinées et valeurs ΔZ_{C-O1} pour les couches de nacre de *Pinctada maxima*. Les Parenthèses indiquent les déviations standards sur le dernier digit.

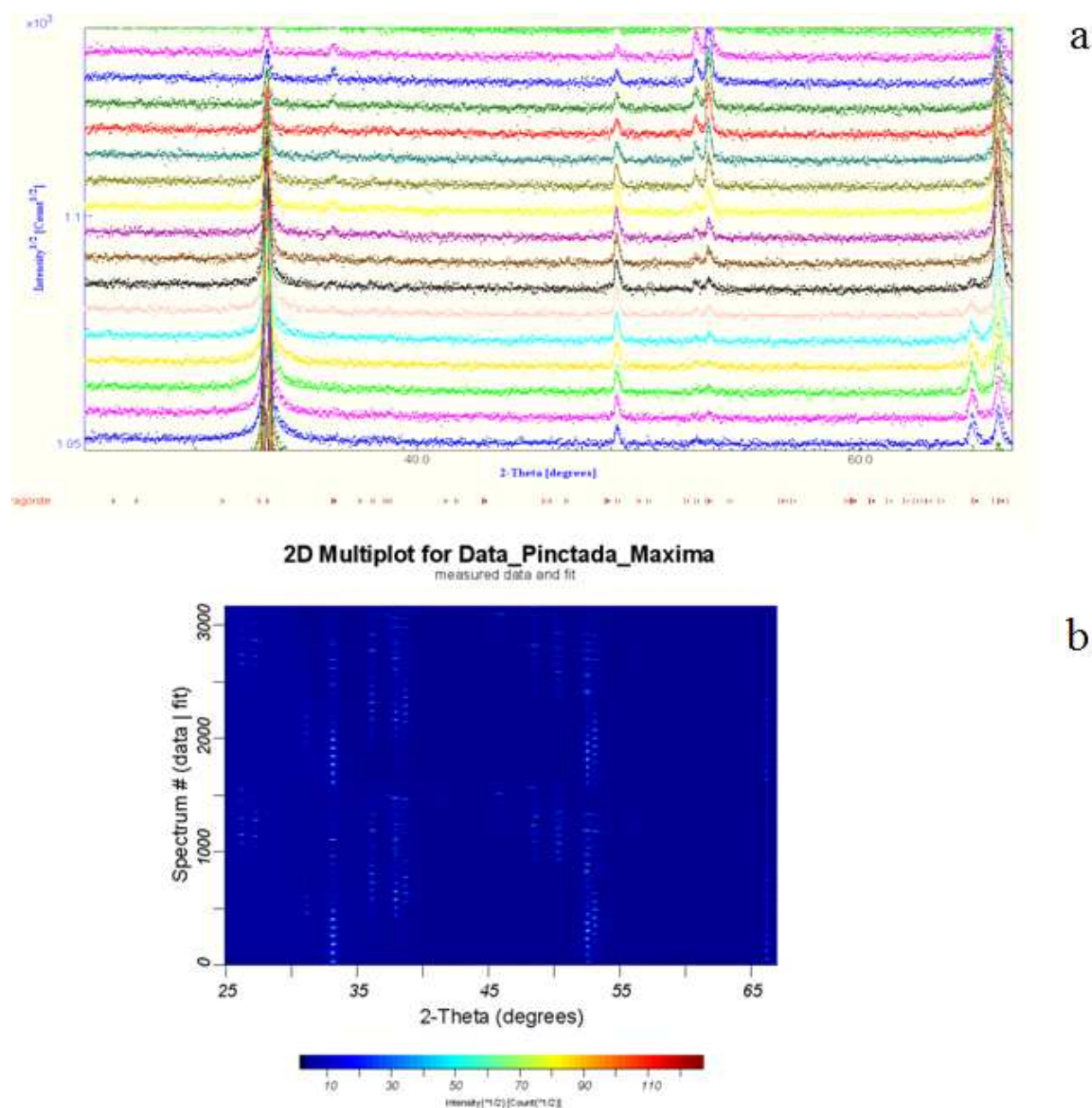


Figure 10 : (a) quelques diagrammes calculés et observés pour la couche nacrée (b) calculées et observées.

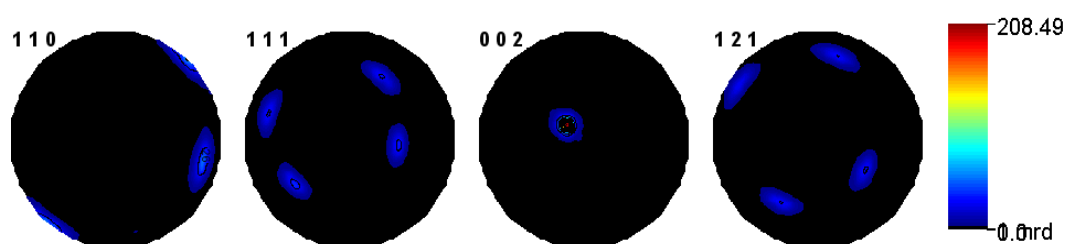


Figure 11: {110}, {111}, {002} et {121} figures de pole normalisées des couches.

4.3.6 Couleurs et textures cristallines

Les pigments à l'origine des couleurs de surface de beaucoup de coquilles de mollusques ont été identifiés comme étant des caroténoïdes (Koizumi et coll. 1970, Dele-Dubois et coll. 1981), des hydrates de carbone (Akamatsu et coll. 1977), des porphyrines (Jones et coll. 1979), et des polyènes (Hedegaard et coll. 2006). L'observation de l'organisation des cristallites des couches externes de gastéropodes et le modèle de couleurs sur la surface des coquilles pourraient mettre en évidence un lien entre les deux. Par exemple, l'étude de l'orientation forte de *Hélix aspersa* et de ses bandes brunes inclinées a montré qu'ils suivent la même direction $\langle 020 \rangle$ (Chateigner et coll. 2008). Les bandes brunes et les taches de *Charonia lampas lampas* sont alignées avec la direction de croissance. Cependant, l'analyse de la texture indique une texture de fibre, cela signifie que sur le plan de la coquille il n'y a aucune direction cristalline systématiquement alignée suivant l'axe **G**. Ceci prouve qu'il n'y a aucun rapport entre la texture de la couleur et les directions cristallographiques pour cette espèce. Pour les mollusques gastéropodes dont les textures ont été déterminées (Chateigner et coll. 2000), beaucoup d'entre eux montrent des textures de couleurs sur leur couche externe alors que les textures cristallines sont en fibres, comme par exemple *Conus leopardus*, *Cyclophorus woodianus*, *Tectus niloticus*, *Entemnotrochus adansonianus* ..., qui appartiennent tous au *Prosobranchia*. Dans cette sous-classe, il n'y a alors probablement aucun rapport défini utilisé par les molécules dans le periostracum entre la couleur et la texture des cristallites. Cependant, toutes les fortes textures cristallographiques observées jusqu'à maintenant dans l'ordre *Pulmonata* indiquent que la direction $\langle 020 \rangle$ est alignée avec les bandes colorées de la couche externe. Nous avons trouvé dans la littérature uniquement quatre espèces de cet ordre pour lesquelles la texture cristalline a été déterminée (*Hélix aspersa*, *H. pomatia*, *Euglandina sp* et *Helminthoglypta nickliniana anachoreta*), et nos observations ne peuvent pas être généralisées.

4.3.7 Comportement élastique anisotrope de la phase minérale

Les orientations préférentielles conditionnent les propriétés mécaniques des agrégats, en particulier quand les constituants cristallins possèdent des constantes élastiques fortement anisotropes. Nous pouvons simuler le comportement mécanique élastique des différentes couches du *Charonia*, dans l'hypothèse que seule existe la partie minérale. Pour les matériaux monophasés, le calcul du tenseur des constantes élastiques moyen macroscopique de

l'échantillon, dans l'hypothèse d'un comportement régulier des joints de grains (Kocks et coll. 1998). Dans ce but et ces conditions, l'approche de la moyenne géométrique s'est avérée une méthode fiable, autant que des approches self-consistante plus sophistiquées, (Matthies et coll. 1995). Dans le cas des couches de coquilles, la nature biocomposite, s'éloigne considérablement du composé monophasé, et les interactions inter cristallites jouent un rôle mécanique important. Mais à notre connaissance, il n'existe pas à présent de méthodologie pour prendre en compte toutes les caractéristiques complexes de ces composites. Sous ces hypothèses, nous projetons seulement d'illustrer l'apport de la partie minérale à la coquille en termes de comportement élastique à l'ultrastructure.

Le Tableau 3 montre les tenseurs de rigidité élastiques macroscopiques calculés en utilisant l'approche de moyenne géométrique de la distribution des orientations cristallines pour la partie minérale des trois couches de *Charonia*. Pour l'aragonite, il existe 9 valeurs indépendantes pour c_{ij} , c_{ii} ($i=1$ à 6), c_{12} , c_{13} et c_{23} . Nous avons utilisé les valeurs de la littérature (Landolt-Börnstein, 1966) pour le tenseur du monocristal. Dans le cadre de ce calcul, les axes 1, 2 et 3 pour les indices i et j sont les directions **M**, **G** et **N** respectivement. On peut remarquer plusieurs effets de l'orientation cristalline sur les constantes macroscopiques des couches. Tout d'abord, c_{33} est constante, autour de 85 GPa, quelle que soit la couche, et garde la valeur du monocristal. Ceci provient de la forte orientation moyenne de l'axe **c** sur **N** et ce dans les trois couches. Pour les couche ICCL et RCL, on peut remarquer que l'axe **c** dédoublé induit un c_{33} légèrement inférieur à celui dans la couche OCL. Cette valeur relativement grande assure la rigidité le long de la normale à la coquille. Dans la couche interne, les modules de c_{11} et de c_{22} ont été inversés comparés au monocristal, c_{22} est plus grand dans la couche ICCL. Cela vient du fort alignement de l'axe **a** le long de **G** dans cette couche (Figure 8c). Dans la couche intermédiaire RCL le phénomène est inversé, avec un plus grand c_{11} comme dans le cristal seul, donnant une rigidité plus grande le long de **M** pour cette couche, avec cependant une différence moins marquée entre c_{11} et c_{22} . Les textures des couches ICCL et RCL accommodent par conséquent une rigidité forte le long de **G** et **M**, l'agrégation des deux couches bénéficiant alors d'un coefficient c_{11} fort le long des deux directions principales dans le plan de la coquille. De façon intéressante, la quantité c_{11} - c_{22} diminue de la couche interne à la couche externe, révélant la progression à travers la baisse de l'anisotropie dans les couches vers l'extérieur. Dans la texture de fibre <001> de la couche OCL, cette différence s'annule pratiquement, indiquant une réponse à la compression équivalente du minéral le long de **G** et

M, et des autres directions dans le plan. Tous les coefficients diagonaux c_{ij} sont homogènes le long des couches, en étant beaucoup moins anisotropes que dans le monocristal. Ceci peut être vu comme une façon de modérer les strictions dans la coquille prise comme un ensemble sur les trois couches. Les coefficients de cisaillement c_{44} , c_{55} et c_{66} obéissent aussi à une tendance en balance d'une couche à l'autre, et en particulier c_{44} et c_{55} . Ici encore, la coquille dans l'ensemble, composée des orientations alternatives des couches, possède des coefficients de cisaillement optimum le long des directions principales de la coquille, pour mieux résister aux cisaillements.

En résumé, du point de vue de la théorie élastique anisotrope, l'empilement des trois couches de lamelles croisées avec de fortes textures se comporte, en regardant seulement leurs parties minérales, de manière optimale quant aux résistances relativement à la compression et au cisaillement. Les orientations alternées d'une couche à l'autre fournissent les plus grands coefficients de raideur pour les directions principales de la coquille, pour les deux types de sollicitation.

monocristal	160 37,3 87,2 1,7 15,7 84,8 41,2 25,6 42,7
ICCL	96,5 31,6 139 13,7 9,5 87,8 29,8 36,6 40,2
RCL	130,1 32,6 103,3 10,3 14,1 84,5 36,3 31,1 40,5
OCL	111,1 32,9 119 13,2 11,8 84,8 32,8 34,6 40,9

Table 4: Tenseurs macroscopiques des coefficients d'élasticités c_{ij} (en GPa) pour un monocristal d'aragonite de haut en bas (Landolt-Börnstein, 1966), et la partie minérale des trois couches de *Charonia* calculées à partir des OD par moyennes géométriques.

4.4 CONCLUSION

La méthode combinée texture-microstructure-structure utilisée conjointement avec les observations MEB ont permis de caractériser la coquille de *Charonia lampas lampas*. Les images MEB révèlent que cette espèce est composée de trois couches distinctes. Une couche interne comarginale à lamelles croisées, une autre couche intermédiaire radiale à lamelles croisées et une couche externe à lamelles croisées. En utilisant l'analyse combinée sur données de diffraction des rayons X, nous avons déterminé quantitativement les textures des trois couches, la distorsion des mailles des couches respectives, ainsi que les tenseurs élastiques macroscopiques de leurs parties minérales. Les textures des trois couches sont très fortes. Cette force de texture augmente de la couche externe vers la couche interne. Les couches internes et intermédiaires présentent des textures régulières pour des lamelles croisées, avec des axes *c* ayant deux composantes autour de l'axe normal à la coquille, et un double et un simple maillage pour l'axe *a* respectivement. Les lamelles croisées de la couche externe paraissent aléatoirement distribuées autour de l'axe *c*, à l'échelle du mm^2 , donnant lieu à une texture en fibre. L'information de texture est cohérente avec la classification phylogénétique des gastéropodes habituellement admise pour ce taxon. Une distorsion anisotrope de la maille est mesurée pour les trois couches n'ayant pas subi un broyage. Ces distorsions sont attribuées aux effets combinés des macromolécules intra-cristallines et inter-cristallines, par comparaison avec les travaux d'autres auteurs. Aucun lien entre texture des motifs colorés et texture cristalline n'a été détecté dans cette espèce. Finalement, la simulation des tenseurs macroscopiques élastiques de la partie minérale des couches à partir des données de texture a été réalisée. Cette simulation montre que les orientations fortes présentes dans les couches consécutives donnent un maximum d'avantages pour la coquille quant à la rigidité et la résistance au cisaillement. Par ailleurs l'étude par la méthode combinée de la couche nacrée de *Pinctada Maxima* montre également une distorsion des paramètres de maille est un effet d'aplatissement des groupements carbonates suivant l'axe *z*.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Ce travail rentre dans un cadre plus général ; celui d'introduire l'étude du biomimétisme dans notre laboratoire. Dans la première partie de ce travail, nous avons appliqué l'analyse combinée pour étudier deux structures naturelles de carbonate de calcium que sont les coquilles du *Charonia lampas lampas* et la *Pinctada maxima*. La méthode combinée texture-microstructure-structure utilisée conjointement avec les observations MEB ont permis de caractériser la coquille de *Charonia lampas lampas*. Les images MEB révèlent que cette espèce est composée de trois couches distinctes : une couche interne comarginale à lamelles croisées, une couche intermédiaire radiale à lamelles croisées et une couche externe à lamelles croisées. En utilisant l'analyse combinée sur des données de diffraction des rayons X, nous avons déterminé quantitativement les textures des trois couches, la distorsion des mailles des couches respectives, ainsi que les tenseurs élastiques macroscopiques de leurs parties minérales. Les textures des trois couches sont très fortes. Cette force de texture augmente de la couche externe vers la couche interne. Les couches internes et intermédiaires présentent des textures régulières pour des lamelles croisées, avec des axes *c* ayant deux composantes autour de l'axe normal à la coquille, ainsi qu'un double et un simple maillage pour l'axe *a* respectivement. Les lamelles croisées de la couche externe paraissent aléatoirement distribuées autour de l'axe *c* à l'échelle du mm^2 , donnant lieu à une texture en fibre. L'information de texture est cohérente avec la classification phylogénétique des gastéropodes habituellement admise pour ce taxon. Aucun lien n'a été détecté dans cette espèce entre la texture des motifs colorés et la texture cristalline.

Par ailleurs, l'exploitation de la forte texture qui nous rapproche plus d'un monocristal dans une bonne conservation des paramètres angulaires nous a permis de réaliser une analyse de la texture conjointement avec l'affinement de la texture. Ainsi, une distorsion anisotrope de la maille est mesurée pour les trois couches n'ayant pas subi un broyage. Ces distorsions sont attribuées aux effets combinés des macromolécules intra-cristallines et inter-cristallines, en comparaison avec les travaux d'autres auteurs. Ce genre d'analyse n'a jamais été mené auparavant.

Finalement, la simulation des tenseurs macroscopiques élastiques de la partie minérale des couches à partir des données de texture a été réalisée. Cette simulation montre que les

orientations fortes présentes dans les couches consécutives donnent un maximum d'avantages pour la coquille quant à la rigidité et la résistance au cisaillement. Par ailleurs, l'étude par la méthode combinée de la couche nacrée de *Pinctada Maxima* montre également une distorsion des paramètres de maille et un effet d'aplatissement des groupements carbonates suivant l'axe **z**. Ces résultats nous permettent d'envisager des applications futures pour les matériaux sous forme de lamelles et d'ouvrir des applications là où les besoins en matériaux à propriétés optimisées se font sentir.

Nous avons utilisé l'analyse quantitative basée sur la méthode de Rietveld pour étudier l'influence de la présence d'une macromolécule soluble dans l'eau sécrétée par certains mollusques pour contrôler les polymorphismes du carbonate de calcium. La macromolécule du PAA utilisée est semblable par ses propriétés à celle sécrétée par les mollusques par la captation de l'ion Ca^{+} . L'influence de la température sur la croissance des cristaux de CaCO_3 a été également analysée. Plusieurs morphologies de particules CaCO_3 ont été obtenues telles que des rhomboèdres, des particules sphériques, des particules sous forme de chou-fleur, d'aiguilles, d'éponges, etc... ont été élaborées dans la gamme de la température 25–80° C par une méthode facile pour le contrôle de morphologies de CaCO_3 . Nos résultats indiquent que le PAA peut changer l'équilibre chimique entre les formes allotropiques de CaCO_3 en augmentant les fractions volumiques de la vaterite et de l'aragonite selon la température utilisée. Ce résultat pourrait être utilisé quand la calcite est indésirable. Le PAA peut aussi contrôler la taille des cristaux, leurs qualités et leurs formes, par un processus qui modifie les paramètres de maille des phases respectives. Le mécanisme d'action de l'acide polyacrylique a été clairement mis en évidence lors de l'affinement des tailles anisotropes qui montre un effet d'aplatissement dans le cas de la vaterite et de l'aragonite mais pas dans le cas de la calcite. Il y a alors une interaction forte de PAA avec CaCO_3 qui pourrait aider à la compréhension de la croissance du biominéral naturel. Ces propriétés expliquent d'une façon simple le rôle fondamentale des macromolécules solubles sécrétées par certains organismes conformément à leur code génétique.

En perspective pour ce travail, on se propose d'étudier l'influence des macromolécules non solubles en présence ou pas de macromolécules solubles dans le but de comprendre le rôle de chacun des intervenants lors de la croissance du biominéral d'aragonite dans la coquille des mollusques. Les particules sous forme de boules de vaterite, ayant une surface

spécifique très élevée, permettent d'envisager des applications dans le domaine de la catalyse. Par ailleurs, le problème du stockage de CO₂, responsable de l'effet de serre, peut aussi être envisagé par comparaison au processus naturel de croissance du corail des coquilles de mollusques.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- Addadi, L., Weiner, S. (1985). Interactions between acidic proteins and crystals: stereochemical requirements in biomineralization, *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **82**, 4110–4114.
- Aizenberg, J., Tkachenko, A., Weiner, S., Addadi, L. and Hendler, G. (2001). Brittlestar optics: Calcitic microlenses as part of the photoreceptor system. *Nature*, **412**, 819–822.
- Akamatsu S., Komatsu H., Koizumi C., Nonaka J. (1977). A comparison of sugar components of yellow and white pearls. *Nippon Suisan Gakkaishi (Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries)*, **43**, 773–777.
- Alexander, L. E. (1948). Geometrical Factors Affecting the Contours of X-Ray Spectrometer Maxima. I. Factors Causing Asymmetry, *J. Appl. Phys.*, **19**, 1068–1071.
- Alexander, L. E. (1950). Geometrical Factors Affecting the Contours of X-Ray Spectrometer Maxima. II. Factors Causing Broadening, *J. Appl. Phys.*, **21**, 126–136.
- Alexander, L. E. (1955). The Synthesis of X-Ray Spectrometer Line Profiles with Application to Crystallite Size Measurements, *J. Appl. Phys.*, **25**, 155–161.
- Almqvist, N., Thomson, N.H., Smith, B.L., Stucky, G.D., Morse, D.E. and Hansma, P.K. (1999), Methods for fabricating and characterizing a new generation of biomimetic materials. *Mater. Sci. Eng. C* **7** pp. 37–43
- Bazylinski D. A., (1996). Controlled biomineralization of magnetic minerals by magnetotactic bacteria. *Chemical Geology*, **32**, 191–198.
- Bérar, J.-F.; Baldinozzi, G., (1993). Modeling of line-shape asymmetry in powder diffraction. *J. Appl. Cryst.* **26**, 128–129.
- Berman, A., Addadi, L. & Weiner, S. (1988), Interactions of sea-urchin skeleton macromolecules with growing calcite crystals a study of intracrystalline proteins. *Nature*, **331**, 546–548.
- Beu A.G. (1985). A classification and catalogue of living world Ranellidae (=Cymatiidae) and Bursidae. *Conchologists of America Bulletin.*, **13(4)**, 55–66.
- Beu A.G. (1987). Taxonomy of gastropods of the families Ranellidae (=Cymatiidae) and Bursidae. Part 1. Adoption of Ranellidae, and review of *Linatella* Gray, 1857. *New Zealand Journal of Zoology*, **13**, 241–266.
- Bevan, D. J. M., Rossmann, E., Mylrea, D. K., Ness, S. E., Taylor, M. R. & Cuff, C. (2002) On the structure of aragonite - Lawrence Bragg revisited. *Acta Cryst.* **B58**, 448–456.
- Bouchet P., Rocroi J.-P. (2005). Classification and Nomenclator of Gastropod Families. *Malacologia*, **47(1-2)**, 1–397.
- Bragg, W. L. (1912). The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **17**, 43–57.
- Bunge H.-J. & Esling C. (1982). "Quantitative Texture Analysis", Bunge and Esling Ed., DGM, Germany.
- Bunge, H.-J. (1982). *Texture Analysis in Materials Science: Mathematical Methods*; translated by P.R. Morris. Butterworths, London.
- Canselier, J.P., Dispers., J., (1993). The effects of surfactant on crystallization phenomena, **14**, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **14**, 625 - 644.
- Cariolou M.A., Morse D., 1988. Purification and characterization of calcium-binding conchiolin shell peptides from the mollusc *Haliotis rufescens*, as a function of development. *Journal of Comparative. Physiology* **B 157** 717–729.
- Carter J.G., Clark II G.R., 1985. Classical and phylogenetic significance of molluscan shell microstructure. In: Bottjer D.J., Hickman C.S., Ward P.D., Broadhead T.W. (Eds.),

- Molluscs, Notes for a Short Course. University of Tennessee. Department of Geological Sciences Studies in Geology, pp. 50-71.
- Carter, J.G. (1980) Environmental and biological controls of bivalve shell mineralogy and microstructure, in: D.C. Rhoads, R.A. Lutz (Eds.), *Skeletal Growth of Aquatic Organisms*, Plenum Publishing Corp, London, , pp. 69–113.
- Carter, J.G. (Ed.), (1990). *Skeletal biomineralization: patterns, processes, and evolutionary trends*, Van Nostrand Reinhold, New York.
- Caspi, E. N., Pokroy, B., Lee, P. L., Quintanad, J. P. and Zolotoyabkob, E. *Acta Cryst.* (2005). *On the structure of aragonite*, *Acta Cryst.* , **B61**, 129–132.
- Chateigner D. (Ed.), (2004.) Combined analysis: structure-texture-microstructure-phase-stresses-reflectivity analysis by x-ray and neutron scattering, 150p. <http://www.ecole.ensicaen.fr/~chateign/texture/combined.pdf>.
- Chateigner D., (2005.) Reliability criteria in Quantitative Texture Analysis with Experimental and Simulated Orientation Distributions. *Journal of Applied Crystallography* **38** 603-611.
- Chateigner D., Hedegaard C., Wenk H.-R. (1996). Texture analysis of a gastropod shell: *Cypraea testudinaria*. In *"Textures of Materials"* Ed. Z. Liang, L. Zuo & Y. Chu, Int. Academic Publishers, **2** 1221-1226.
- Chateigner D., Hedegaard C., Wenk H.-R. (1999). Quantitative characterisation of mollusc shell textures. In *"Textures of Materials"* (Ed J.A. Szpunar), NRC Research Press, **2** 1495-1500.
- Chateigner D., Hedegaard C., Wenk H.-R. (2000). Mollusc shell microstructures and crystallographic textures. *Journal of Structural Geology* **22(11-12)** 1723-1735.
- Chateigner D., Kaptein R., Dupont-Nivet M. (2009). Relevance of X-ray Quantitative Texture Analysis on *Helix aspersa* (Mollusca: Pulmonata) shells selected or not for increased weight. Submitted *American Journal of Malacology*.
- Chen B., Peng X., Wang J., Sun S., 2008, Investigation of interlaced microstructure of aragonite sheets of *Chamidae* shell. *Comparative Material Science*, in press.
- Cont L., Chateigner D., Lutterotti L., Ricote J., Calzada M.L., Mendiola J. (2002), *Ferroelectrics* **267**, 323-328.
- Currey J.D., 1977. Mechanical Properties of Mother of Pearl in Tension. *Proceedings of the Royal Society of London B, Biological Sciences* **196** 443-463.
- Dal Negro, A. & Ungaretti, L. (1971). Refinement of the crystal structure of aragonite. *American mineralogist*, *Am. Mineral.* **56**, 767–772.
- Dele-Dubois M.L., Merlin J.C. (1981). Etude par spectroscopie Raman de la pigmentation du squelette calcaire du corail. *Revue de Gemmologie* **68** 10–13.
- Delhez, R. ; Keiser, T. H.; Langford, J. I. ; Louër, D.; Mittemeijer, E. J. ; Sonneveld, E. J., (1993). Rietveld Method, Monograph on crystallography on crystallography.
- DeVilliers, J. P. R. (1971) Crystal structures of aragonite and strontianite, and witherite. *Am. Mineral.*, **56**, 758-767.
- Dollase, W.A., (1986). Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model. *J. Appl. Cryst.* **19**, 267-272.
- Falini G., Albeck S., Weiner S., Addadi L. (1996). Control of Aragonite or Calcite Polymorphism by Mollusk Shell Macromolecules. *Science*, **271**, 67-69.
- Fernando Rull Perez, Jesus Martinez-Frias, (2003). Identification of calcite grains in the Vaca Muerta mesosiderite by Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.* **34**, 367–370.
- Frédéric M., Gilles L., (2004), Molluscan shell proteins, *C. R. Palevol*, **3**, 469–492.
- Füredi-Milhofer, H., Kamyshyn, N. Garti, (1999). Crystallization from microemulsions - a novel method for the preparation of new crystal forms of aspartameA., *J. Crystal Growth* ,**198/199**, 1365-1370.

- Gabrielli, C., Jaouhari, R., Joiret, S. and Maurin, G., (2000). *In situ* Raman spectroscopy applied to electrochemical scaling. Determination of the structure of vaterite, *J. Raman Spectrosc.* **31**, 497–501.
- Gehrke, N., Gölfen, H., Pinna, N., Antonietti, M., Nassif, N. (2005). Superstructures of calcium carbonate crystals by oriented attachment, *Cryst. Growth Des.*, **5**, 1317-1319.
- Guo, Y., Yang, L., Yang, X., Zhang, X., Zhu, S., Jiang, K. (2003). Effect of Self-Assembly of Sodium Acrylate on the Crystallization of Calcium Carbonate, *Macromol. Biosci.*, **3**, 163-168.
- Hare P.E., Abelson P.H., 1965. Amino acid composition of some calcified proteins. Year book-Carnegie Inst. Washington, **65**, 223-232.
- Havers, C. (1691). *Osteologia Nova*. Samuel Smith, London.
- Hedegaard C., Bardeau J.-F., Chateigner D. (2006). Molluscan shell pigments: An in situ resonance Raman study. *Journal of Molluscan Studies*, **72**, 157-162.
- Hewat, A. (1973). Cubic-tetragonal-orthorhombic-rhombohedral ferroelectric transitions in perovskite potassium niobate: neutron powder profile refinement of the structures. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **6**, 2559-2572.
- Hill, R. J.; Flack, H. D., (1987). The use of the Durbin-Watson d statistic in Rietveld analysis. *J. Appl. Cryst.*, **20**, 356-361.
- Hirai, T., Hariguchi, S., Komassawa, I. (1997). Biomimetic Synthesis of Calcium Carbonate Particles in a Pseudovesicular Double Emulsion, *Langmuir*, **13**, 6650-6653.
- Hosoda, N., Sugawara, A., Kato, T. (2003). Template Effect of Crystalline Poly(vinyl alcohol) for Selective Formation of Aragonite and Vaterite CaCO₃, *Thin Films Macromolecules*, **36**, 6449-6452.
- Ito, T. (1949). A General Powder X-Ray Photography. *Nature*, **164**, 755-756.
- Jackson, A.P., Vincent, J.F.V., Turner, R.M. (1990). Comparison of nacre with other ceramic composites. *Journal of Material Sciences*, **25**, 3173-3178.
- Jones, F.W. (1938). The Measurement of Particle Size by the X-ray Method, *Proc Roy Soc*, **166A**, 16-43.
- Jones, P., Silver, J. (1979). Red and blue-green bile pigments in the shell of *Astraea tuber* (Mollusca: Archaeogastropoda). *Comparative Biochemistry and Physiology Series, B* **63**, 185–188.
- Kamat S., Su X., Ballarini R., Heuer A.H. (2000). Structural basis for the fracture toughness of the shell of the conch *Strombus gigas*. *Nature*, **405**, 1036-1040.
- Kamhi, S.R. (1963). On the Structure of Vaterite, CaCO₃ *Acta. Cryst.* **16**, 770-772.
- Khattak, P.; Cox, D. E. (1977). Profile analysis of X-ray powder diffractometer data: structural refinement of La_{0.75}Sr_{0.25}CrO₃. *J. Appl. Cryst.*, **10**, 405-411.
- Klug, H. P., Alexander, L. E. (1974). Ed. Addison-Wesley, New York.
- Kniprath, E. (1981). Ontogeny of the molluscan shell field, *Zool. Scr.* **10** 61–79.
- Kocks F., Tomé C., Wenk H.-R., (Eds) (1998). *Texture and Anisotropy*. Cambridge University Press.
- Koizumi C., Nonaka J. (1970). Yellow pigments of pearl I. Carotenoid pigment in yellow nacre. *Nippon Suisan Gakkaishi (Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries)*, **36**, 1054–1058.
- Landolt-Börnstein, (1966). Numerical data and functional relationships in science and technology, group III, Elastic, piezoelectric, piezooptic and electrooptic constants of crystals, vol 1., K.-H. Hellwege and A.M. Hellwege (Ed.), *Springer-Verlag, Berlin*, 150p.
- Langford, J. I. (1992). Proc. Int. Cont. On Accuracy in powder diffraction II, *Nist special publ.*, **846**, 110-126.

- Langford, J. I., Auffrédic, A., Louër, J. P., Louër, D.; Boulton, A. (1993). The use of pattern decomposition to study the combined X-ray diffraction effects of crystallite size and stacking faults in ex-oxalate zinc oxide. *J. Appl. Cryst.*, **26**, 22-33.
- Larson, A. C. & Von Dreele, R. B. (1986). GSAS. General Structure Analysis system. Report LAUR 86-748. Los Alamos National Laboratory, NM, USA.
- Lei, M., Tang, W. H., Yu, J.G., (2005). Effect of a new functional double-hydrophilic block copolymer PAAL on the morphology of calcium carbonate particles, *Mater. Res. Bull.*, **40**, 656-664.
- Lowenstam, H. A. (1967). Lepidocrocite, an Apatite Mineral, and Magnetite in Teeth of Chitons (Polyplacophora). *Science*, **156**, 1373-1375.
- Lowenstam, H.A., Weiner, S. (1989) On Biomineralization, Oxford University Press, New York.
- Lutterotti L., Chateigner D., Ferrari S., Ricote J. (2004). Texture, residual stress and structural analysis of thin films using a combined X-ray analysis. *Thin Solid Films*, **450**, 34-41.
- Lutterotti L., Matthies S., Wenk H.-R. (1999): MAUD (Material Analysis Using Diffraction): a user friendly Java program for Rietveld texture analysis and more, National Research Council of Canada, Ottawa 1999, 1599-1604.
- Lutterotti, L., Matthies, S. and Wenk, H. R. (1999). Proceeding of the Twelfth International Conference on Textures of Materials (ICOTOM 12), Vol. 1, p. 1599
- Lutterotti, L., Scardi, P. (1994). Simultaneous structure and size-strain refinement by the Rietveld method, *J. Appl. Cryst.*, **23**, 246-252.
- Malmros, G.; Thomas, J. O., (1977). Least-squares structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic microdensitometer. *J. Appl. Cryst.*, **10**, 7-11.
- Mainprice, D., Humbert, M. (1994). Methods of calculating petrophysical properties from lattice preferred orientation data. *Surv. Geophys.*, **15**, pp. 575-592.
- Maslen, E. N.; Streltsov and V. A.; Streltsova, N. R., (1993), X-ray study of the electron density in calcite, *CaCO₃ Acta Crystallographica B* **49**, 636-641.
- Matthies S., Humbert M. (1995). On the principle of a geometric mean of even-rank symmetric tensors for textured polycrystals. *J. Appl. Cryst.*, **28**, 254-266.
- Matulis, C.E.; Taylor, J. C. (1993). A theoretical model for the correction of intensity aberrations in Bragg-Brentano X-ray diffractometers - detailed description of the algorithm. *J. Appl. Cryst.*, **26**, 351-356.
- Mayer, F. K. & WEINECK, E. (1932). The distribution of calcium carbonate in the animal kingdom with special reference to the invertebrates. *Jena. Z. Naturw.*, **66**, 199-222
- Morales M., Chateigner D., Lutterotti L., Ricote J. (2002), *Materials Science Forum*, **408-412**, 1055-1060.
- Morales M., Leconte Y., Rizk R., Chateigner D. (2005). Structural and microstructural characterization of nanocrystalline silicon thin films obtained by radio-frequency magnetron sputtering. *J. Appl. Phys.*, **97**, 34307.
- Ota, Y., Inui, S., Iwashita, T., Kusaga, T., Abe, Y. (1995). Preparation of aragonite whiskers, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 1983-1984.
- Ouhes, R. (1984). Elements de radiocristallographie, *Ed. OPU*, Alger.
- Pan, Y., Zhao, X., Guo, Y., Lv, X., Ren, S., Yuan, M., Wang, Z. (2007). Controlled synthesis of hollow calcite microspheres modulated by polyacrylic acid and sodium dodecyl sulfonate Wang. *Materials Letters*, **61**, 2810-2813.
- Pan, Y., Zhao, X., Sheng, Y., Wang, C., Deng, Y., Ma, X., Liu, Y., Wang, Z. (2007). Biomimetic synthesis of dendrite-shaped aragonite particles with single-crystal feature by polyacrylic acid. *Collo. And Sufr. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **297**, 198-202.

- Paria, S., Khilar, K. C (2004). A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface *Adv. Colloid Interf. Sci.* , **110**, 75-95.
- Pawley, G. S. (1981). Unit-cell refinement from powder diffraction scans, *J. Appl. Cryst.*, **14**, 357–361.
- Pawlik, K. (1993). Application of the EDC method for ODF approximation in cases of low crystal and sample
- Pokroy B., Fieramosca J.S., Von Dreele R.B., Fitch A.N., Caspi E.N., Zolotoyabko E. (2007). Atomic structure of biogenic aragonite. *Chemistry of Materials* , **19**, 3244-3251.
- Pokroy B., Fitch A.N., Lee P.L., Quintana J. P., Caspi E.N., Zolotoyabko E. (2006). Anisotropic lattice distortions in mollusc-made aragonite: A widespread phenomenon. *Journal of Structural Biology* , **153**, 145-150.
- Pokroy B., Quintana J.P., Caspi E.N., Berner A., Zolotoyabko E. (2004). Anisotropic lattice distortions in biogenic aragonite. *Nature Materials* , **3**, 900-902.
- Pokroy, B., Quintana, J. P., Caspi, E. N., Berner, A. & Zolotoyabko, E. (2004). Anisotropic lattice distortions in biogenic aragonite. *Nat. Mater.* , **3**, 900–902.
- Pokroy, B., Zolotoyabko, E., Adir, N. (2006). Purification and Functional Analysis of a 40 kD Protein Extracted from the *Strombus decorus persicus* Mollusk Shells. *Biomacromolecules*, **7**, (2006) 550-556.
- Ponder W.F., Lindberg D.L. (1997). Towards a phylogeny of gastropod molluscs: An analysis using morphological data. *Zoological Journal of the Linnean Society* , **119(2)**, 83-265.
- Program MAUD. Available from: <http://www.ing.unitn.it/~luttero/maud>.
- Ricote J., Chateigner D., Morales M., Calzada M.L., Wiemer C. (2004). Application of the X-ray combined analysis to the study of lead titanate based ferroelectric thin films. *Thin Solid Films* , **450**, 128-133.
- Rietveld, H. M. (1967). Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Cryst.*, **22**, , 151-152.
- Rietveld, H. M. (1967). Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement; *Acta. Crystallogr.*, **22**, 151-152.
- Rodriguez Carvajal, J. (1990) Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of IUCr, Toulouse, France, p. 127
- Rousseau, M., Lopez, E., Stempfle, P., Brendle, M., Franke, L., Guette, A., Naslain, R. and Bourrat, X. (2005) Multiscale structure of sheet nacre. *Biomaterials*, **26**, 6254–6262.
- Ruer , D., Baro , R. (1977), Advances in X-ray Analysis , **20**, 187-200.
- Ruer, D. (1976). Méthode vectorielle d'analyse de la texture. Thèse Université de Metz, France.
- Sakaguchi T., Burgess J. Matsunaga, G. (1993). Magnetite formation by a sulphate-reducing bacterium T. *Nature* , **365**, 47-49.
- Saleuddin, A.S.M. et Petit, H.P. (1983) The mode of formation and the structure of the periostracum, in: A.S.M. Saleuddin, K.M. Wilbur (Eds.), *The Mollusca*, vol. 4, *Physiology*, Academic Press, New York, , pp. 199–233.
- Schaeben, H. (1988). Entropy Optimisation in quantitative texture analysis. *Journal of Applied Physics* , **64**, 2236- 2237.
- Scherrer, P. (1918). Estimation of the Size and Internal Structure of Colloidal Particles by Roentgen Rays, *Gött Nachr.*, **2**, 98–100.
- Schwartz, A., Eckart, D., Connel, J. , Francis, O. (1971). Growth of vaterite and calcite crystals in gels. *K.Mater. Res. Bull.*, **6**, 1341.
- Shen, Q., Chen Y., Wei, H., Zhao, Y., Wang, D, Xu, D. (2005). Suspension effect of poly(styrene-ran-methacrylic acid) latex particles on crystal growth of calcium carbonate, *Cryst. Growth Des.*, **5**, 1387-1391.

- Shilo, D., Lakin, E. & Zolotoyabko, E. (2001). Comprehensive strain analysis in thin films based on high-resolution x-ray diffraction: Application to implanted LiNbO₃ *Phys. Rev. B*, **63**, 205420.
- Shirley, R. (1990). Computing in crystallography, *Ed. H. Shenk, Delf Univ. Press*, 221.
- Skrtic, D., Filipovic-Vincekovic, N., Babić-Ivancic, R., Tusek-Bozic, L. (1993). Influence of sodium cholate on the crystallization of calcium oxalate. *J. Crystal Growth*, **133**, 189-195.
- Skrtic, D., Filipovic-Vincekovic, N., Füredi-Milhofer, H. (1991). Crystallization of calcium oxalate in the presence of dodecylammonium chloride *J. Crystal Growth*, **114**, 118-126.
- Smith B.L., Schaffer T.E., Viani M., Thompson J.B., Frederick N.A., Kind J., Belcher A., Stucky G.D., Morse D.E., Hansman P.K. (1999). Molecular Mechanistic Origin of the Toughness of Natural Adhesives, Fibres and Composites. *Nature*, **399**, 761-763.
- Snyder, R. L. (1983). In advance in materials characterisation II, *Ed. Plenum Press*, 449.
- Sugawara, A., Kato, T. (2000). Aragonite CaCO₃ thin-film formation by cooperation of Mg²⁺ and organic polymer matrices, *Chem. Comm.*, 487 - 488.
- Takiguchi, M., Igarashi, K., Azuma, M., Ooshima, H. (2006). Flowerlike Agglomerates of Calcium Carbonate Crystals Formed on an Eggshell Membrane. *Crystal Growth and Design*, **6(12)**, 2754-2757.
- Timmermans, L.P.M. (1969). Studies on shell formation in molluscs, *Neth. J. Zool.*, **19**, 417-523.
- Van Kemenade, M.J.J.M De Bruyn, P.L. (1989). Influence of casein on the precipitation of brushite and octacalcium phosphate, *colloids surf. A* **36**, 359-368.
- Van Leeuwenhoek, A. (1693). An extract of a letter from Mr. Anth. *J. R. Soc.* 838-843.
- Visser, J. W., (1969). A fully automatic program for finding the unit cell from powder data. *J. Appl. Cryst.*, **2**, 89-95.
- Von Dreele, R. B.; Jorgensen, J. D.; Windsor, C. G., (1982). Rietveld refinement with spallation neutron powder diffraction data. *J. Appl. Cryst.*, **15**, 581-589.
- Wagner, C. N. J., (1966). Local atomic arrangements studied by X-ray diffraction, Edited by J. B. Cohen & J. E. Hiluad. New York: *Gordon and Breach*, 219-268.
- Warren, B. E. (1969). X-ray diffraction, *Ed. Addison-Wesley, New-York*.
- Weiner, S., Hood, L. (1975) Soluble protein of the organic matrix of mollusk shells: a potential template for shell formation, *Science*, **190**, 987-989.
- Weiner, S., Addadi, L. (1997). Design strategies in mineralized biological materials, *J. Mater. Chem.*, **7**, 689 - 702.
- Weiner, S., Traub, W. (1984). Macromolecules in mollusc shells and their functions in biomineralization, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci. B.*, **304**, 425-434.
- Weiss, I.M., Tüross, N. and Addadi, Weiner, L.S. (2002). Mollusc larval shell formation: amorphous calcium carbonate is a precursor phase for aragonite, *J. Exp. Zool.*, **293**, 478-491.
- Werner, P.-E.; Eriksson, L.; Westdahl, M. (1985). TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries. *J. Appl. Cryst.*, **18**, 367-370.
- Xu, A.W., Antonietti, M., Gölfen, H.Y., Fang, P. (2006). Uniform Hexagonal Plates of vaterite CaCO₃ Mesocrystals Formed by Biomimetic Mineralization. *Adv. Funct. Mater.* **16** 903.
- Yano, J., Füredi-Milhofer, H., Wachtel, E., Garti, N. (2000). Crystallization of organic compounds in reversed micelles. I. Solubilization of amino acids in water-isooctane-AOT microemulsions. *Langmuir*, **16**, 9996-10004.
- Young, R. A. (1993). Rietveld Method, *Oxford University Press*.

- Young, R. A.; Mackie, P. E. ; Von Dreele, R.B. (1997). Application of the pattern-fitting structure-refinement method of X-ray powder diffractometer patterns , *J. Appl. Cryst.*, **10**, 262-269.
- Young, R.A., (1993). The Rietveld Method, IUCr, Oxford University Press, Oxford, UK.
- Yu, J., Lei, M., Cheng, B., Zhao, X., J. (2004). Facile preparation of calcium carbonate particles with unusual morphologies by precipitation reaction, *Crystal Growth* , **261**, 566-570.
- Zaremba, C. M. , Belcher, A.M., Fritz, M., Li, Y., Mann, S., Hansma, P. K., Morse, D. E., Speck, J. S., Stucky, G. D. (1996). Critical Transitions in the Biofabrication of Abalone Shells and Flat Pearls. *Chem. Mater*, **8**, 679-690.

Publications



Microstructure and crystallographic texture of *Charonia lampas lampas* shell

S. Ouhenia^{a,b,*}, D. Chateigner^a, M.A. Belkhir^b, E. Guilmeau^a

^a Laboratoire CRISMAT-ENSICAEN (CNRS UMR 6508), Université de Caen Basse-Normandie, 6 bd M. Juin, 14050 Caen, France

^b Laboratoire de physique, faculté des sciences exactes, Bejaia 06000, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 April 2008

Received in revised form 13 May 2008

Accepted 14 May 2008

Available online 23 May 2008

Keywords:

Biomineralisation

Aragonite

Organic matrix

Texture

XRD

X-ray diffraction

Charonia

ABSTRACT

Charonia lampas lampas shell is studied using scanning electron microscopy and X-ray diffraction combined analysis of the preferred orientations and cell parameters. The *Charonia* shell is composed of three crossed lamellar layers of biogenic aragonite. The outer layer exhibits a (001) fibre texture, the intermediate crossed lamellar layer is radial with a split of its *c*-axis and single twin pattern of its *a*-axis, and the inner layer is comarginal with split *c*-axis and double twinning. A loss of texture strength is quantified from the inner layer outward. Unit-cell refinements evidence the intercrystalline organic influence on the aragonite unit-cell parameters anisotropic distortion and volume changes in the three layers. The simulation of the macroscopic elastic tensors of the mineral part of the three layers, from texture data, reveals an optimisation of the elastic coefficient to compression and shear in all directions of the shell as an overall.

© 2008 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Biogenic crystals attract large attentions because of their superior properties on many aspects. While commonly involved in skeletal support or protection of cells and soft tissues, some biomineralized structures also have evolved to fulfil highly specific functions in demanding environments. For example, the iron oxide-based magnetosomes used to orient bacteria in the earth's magnetic field (Sakaguchi et al., 1993; Bazylinski, 1996), and the radula teeth used by chitons to scrape nutrients off rocks in the intertidal zone (Lowenstam, 1967). The process of biomineralisation is realised with a minimum consumption of energy and a precise control on the polymorphism and crystal morphology (Ouhenia et al., 2008) on a nanometre-scale by the use of organic macromolecules secreted by the organism according to its genetic programming.

The complete understanding of biomineral development processes is still subject to debates and strongly motivated by their potential utility in industrial and biomedical applications (Murphy and Mooney, 2002). A deeper understanding of the mineralisation process and the mimicking of complex structures produced by nature in laboratory may have a significant impact on many fields such as the development of new composite materials, drug delivery, bone replacement, device fabrication in microelectronics and optoelectronics. For instance, aragonitic biominerals, like nacre

layers from *Pinctada margaritifera*, are ideal biomedical implants, and thanks to their high aspect ratio, aragonite crystals can be used as reinforcements in composite materials (Sugawara and Kato, 2000).

Molluscan shells are fascinating examples of high performance organic/inorganic biocomposite materials. Although the organic components represent only about 1–5% the weight of the shell (Hare and Abelson, 1965; Cariolou and Morse, 1988), they provide nanoscale precision of control over shell fabrication and are responsible for the remarkable enhancement of the strength and elasticity of the material as compared to geological mineral. The toughness of red abalone nacre *Haliotis rufescens* is 3000 times higher than the value for pure aragonite (Currey, 1977; Jackson et al., 1990; Kamat et al., 2000), and toughening mechanisms deduced from the crack propagation behaviour in nacre are attributed to the structural relationship between the organic macromolecules and inorganic crystals (Chen et al., in press; Smith et al., 1999). Molluscan shells are mainly built of two polymorphs of calcium carbonate: calcite and aragonite. Most of the organic phase is located between crystallites (intercrystalline), but some organic molecules (intracrystalline) are also intercalated within the crystalline lattice. Recently, using very precise synchrotron measurements, Pokroy et al. (2004, 2006) have shown that the biogenic unit-cell is anisotropically distorted compared to the non-biogenic reference, a distortion attributed to the incorporated intracrystalline organic molecules.

In this work, the preferred crystallographic orientation of the aragonitic shell of the Gastropod *Charonia lampas lampas* is examined using X-ray texture and unit-cell combined analysis. Based on

* Corresponding author. Address: Laboratoire CRISMAT-ENSICAEN (CNRS UMR 6508), Université de Caen Basse-Normandie, 6 bd M. Juin, 14050 Caen, France.

E-mail address: salim.ouhenia@ensicaen.fr (S. Ouhenia).

the combination of quantitative texture formalism and Rietveld refinement, this approach allows to work on the real layers of the shell without necessity of powderisation, and provides the orientation distributions of the three layers of the shell, together with their unit-cell refinement. We examine the correspondence between textures and morphology (as seen by scanning electron microscopy) of the shell structures. The unit-cell anisotropic distortions are discussed in terms of intercrystalline and intracrystalline influences. Finally, the macroscopic elastic behaviour of the mineral parts of the layers is simulated and discussed.

2. Experimental

2.1. Materials

The Gastropod *C. lampas lampas* (Linnaeus 1758) is a large Mediterranean Sea and Eastern Atlantic carnivorous mollusc from the Ranellidae (tritons and trumpet shells) family (Beu, 1985, 1987), Tonnoidea superfamily, Caenogastropoda. This species is one of the 17 species protected by the Bern convention for the Mediterranean sea. We collected a 15 cm large shell from a deceased animal (Fig. 1a) from the coast of Bejaia, in the north east area of Algeria (North Africa). The inorganic part of the shell is only composed of aragonite (CaCO_3 , Pmcn space group). An SEM image at low magnification (Fig. 1b) of the *C. lampas lampas* fractured shell studied here shows three distinct layers which we will refer to outer, intermediate and inner layers from top to bottom, respectively.

In order to carry out X-ray diffraction analysis, we removed a piece of the shell (Fig. 1a) from the dorsum, as flat as possible (for technical reasons, the sample for texture analysis needs to

be close to planar, uneven surfaces giving rise to uncontrolled defocusing and absorption of the beam). This piece was centred on a (**G**,**N**,**M**) frame defined by the main shell directions identified using optical microscopy (Chateigner et al., 2000):

- The growth direction, **G**, perpendicular to the margin of the shell (Fig. 1) is the vertical axis of our pole figures.
- The plane tangent to the shell at the beam location, defined by the sample holder plane, has its normal, **N**, as the normal axis in the centre of the pole figures.
- The third axis, **M**, direction of the growth lines of the outer layer, is horizontal in the pole figures.

We first measured the exterior of the shell (the outer layer), then removed this layer with a diluted solution of HCl to analyse the intermediate layer, and repeated the same operation with the intermediate layer to measure the inner one in the same conditions.

2.2. Characterisation

We examined the shell microstructures of gold-sputtered fractured cross-sections using a Zeiss scanning electron microscope (SEM) with an accelerating voltage of 3 kV. X-ray diffraction measurements were carried out using a four-circle goniometer (Huber) mounted on a X-ray generator ($\text{CuK}\alpha$ radiation) equipped with a curved position-sensitive detector (CPS-120, Inel) covering an angle of 120° (2θ resolution 0.03°). A $5^\circ \times 5^\circ$ grid measurement in tilt and azimuthal angles was carried out to cover the whole pole figure, resulting in 936 diagrams measured for each layer. The use of a CPS detector accelerates considerably the data acquisition compared with point detectors, and gives access to other parameter refinements than texture, like cell parameters, atomic positions, etc. Pole figure data are normalised into distribution densities and expressed as multiple of a random distribution (mrd), which is equivalent to volume percentage per 1% area. A specimen with no preferred orientation has pole figures with constant values of 1 mrd. In order to deconvolute instrumental resolution function from sample data, we fitted this latter using a LaB_6 (SRM660b) standard from NIST. All data were analysed within the so-called “Combined Analysis” formalism (Chateigner, 2004) using the MAUD software (Lutterotti et al., 1999). The orientation distribution (OD) of crystallites was refined using the E-WIMV model (Lutterotti et al., 2004), and peaks extraction was carried out using the Le Bail approach. No residual stress could be visible in the layers.

3. Results and discussion

3.1. Scanning electron microscopy

The terminology of shell microstructures is usually based on the morphology of sub-units as observed in thin-sections with a petrographic microscope or with SEM. We describe the layer microstructures using the terminology of Carter and Clark (1985), but we emphasise that these definitions only represent a terminology (the names are convenient brief summaries of observed morphologies), not necessarily a statement of homology (Chateigner et al., 2000). We use ‘first-order’ and ‘second-order’ lamellae to describe increasingly fine microstructural elements with morphological distinction. For instance, simple crossed lamellar structure is composed of first-order lamellae (approximately $20\text{ }\mu\text{m}$), each of which is composed of second-order lamellae ($0.1\text{ }\mu\text{m}$ in thickness). If the plane of lamellae is parallel to the margin (the edge) of the shell (**M**), the structure is “comarginal”, but if it is perpendicular to it, then the structure is “radial”.

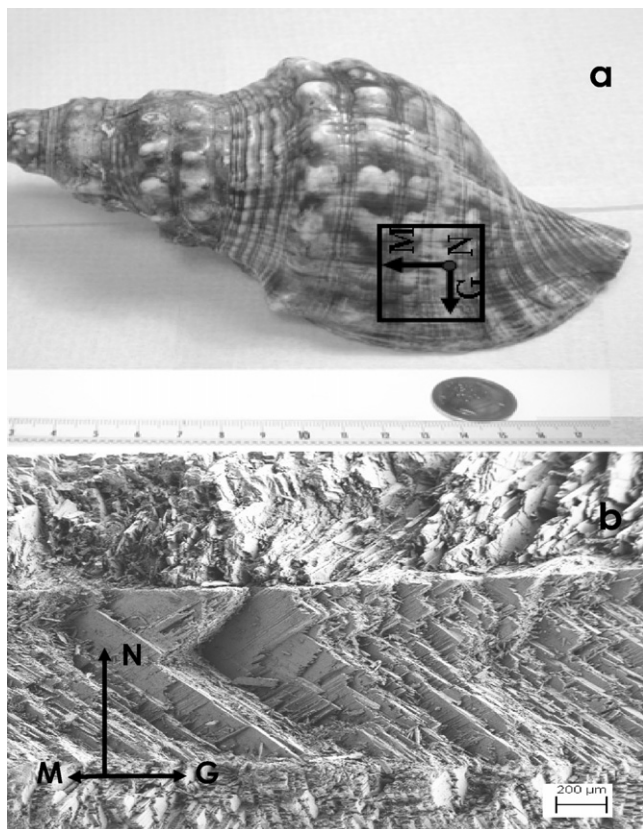


Fig. 1. (a) The *Charonia lampas lampas* shell studied in this work. (b) Cross-section SEM image of the fractured shell at the location indicated in (a). **G**, **M** and **N** indicate the Growth, Margin and Normal directions, respectively.

Fig. 1b shows the three layers of a broken section of the *Charonia* shell, with the outer layer on top of the figure, the plane of the fracture being inclined relative to (G,N). At this scale and using this inclination, all three layers exhibit crossed lamellae. The outer layer exhibits first-order lamellae parallel to the margin, like in comarginal crossed lamellar structures, but at several places the first-order lamellae deviate strongly from the **M** direction. The intermediate layer is composed of crossed lamellae closely parallel to the growth direction, like in a radial crossed lamellar structure. Finally, the inner layer shows lamellae parallel to **M**, like a comarginal layer. The total width of the sample at this location in the shell is around 1.5 mm, half of the thickness being dedicated to the intermediate layer, while the two other layers roughly occupy equivalently the remaining space.

Fig. 2a shows a zoom of the outer layer at a place where first-order lamellae are comarginal. Each first-order lamellae (approximately 15 μm thick) is composed of second-order lamellae (Fig. 2b) extending at least on several micrometres and with a thickness of about 0.1 μm . We also notice that there is only one orientation of the second-order lamellae in all adjacent first-order lamellae.

Fig. 3 shows details of the intermediate radial crossed lamellar layer. We can distinguish in this layer the existence of two types of lamellae from the orientation of their second-order lamellae. These latter make an acute angle (Fig. 3a) close to 90° between two adjacent first-order lamellae. A detailed view of the second-order

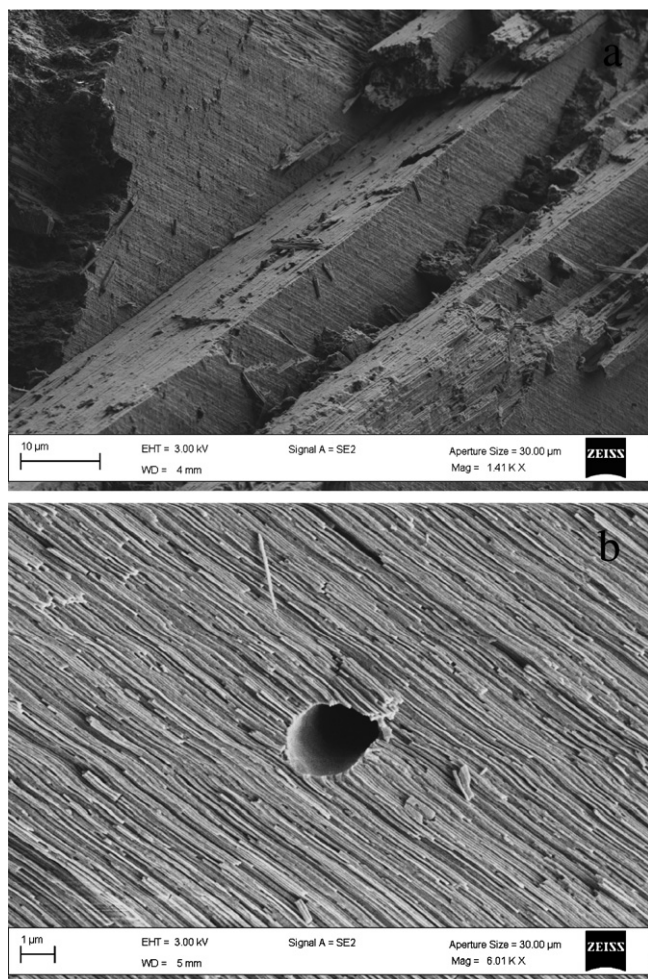


Fig. 2. SEM images of: (a) the outer comarginal lamellae (b) the second-order lamellae composing the first-order ones.

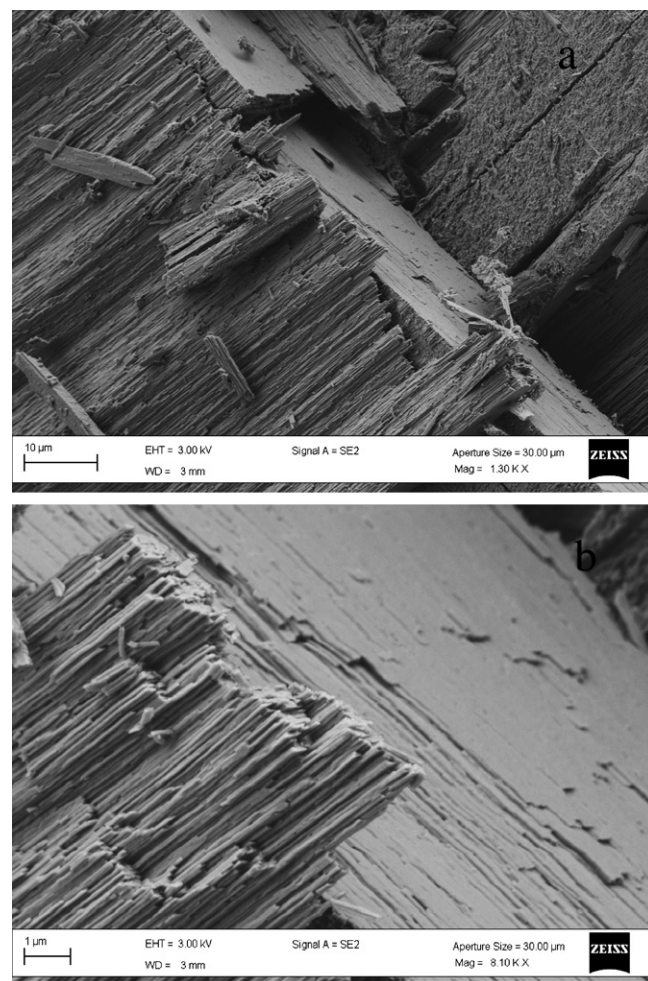


Fig. 3. SEM images of the first (a) and second (b) order lamellae of the intermediate radial crossed lamellar layer.

lamellae (Fig. 3b) indicates a thickness around 100 nm, a width extending to the whole width of the first-order lamellae (around 10 μm in this species), and a length out of the range of our image. If at some places the first-order lamellae from this layer appear at 90° from the ones of the outer layer, this is not the case everywhere (Fig. 1b) at the scale of 1 to several millimetres.

The detailed image of the inner comarginal crossed lamellar layer (Fig. 4) shows much more regularity in the lamellae stacking. The width of the first-order lamellae is around 15 μm , while the second-order lamellae are again around 100 nm thick. The angle between the long axis of second-order lamellae from two adjacent first-order lamellae is as for the intermediate layer around 90°. The first-order lamellae from this inner layer are perpendicular to the ones of the intermediate layer.

3.2. Texture analysis results

The combined analysis refinements operated on the three layers converge to reasonably good solutions with low reliability factors and goodness-of-fits (GoF) not above 3.05 (Table 1). The Rietveld reliability factors could seem large compared to the literature *R* factors on single diagrams. However, one should bear in mind that these factors depend on the number of data points. In our case this latter is large (nearly 1.8×10^6), since we analyse each 2θ diagram in the 28–85° range with a 0.03° equivalent step (1900 points/diagram) and 936 diagrams. The texture reliability factors are also low

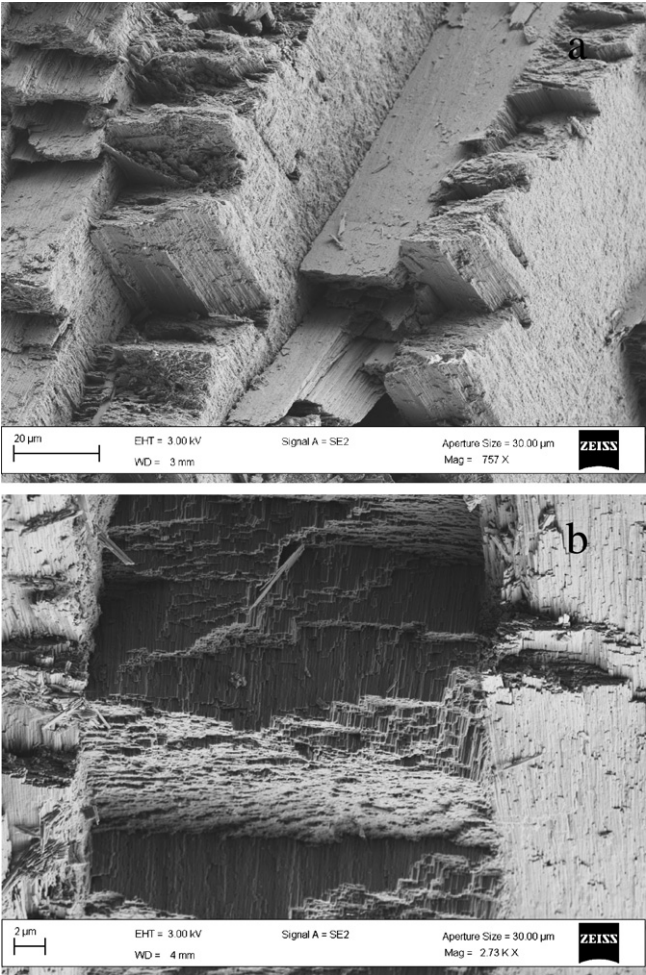


Fig. 4. SEM images of the first (a) and second (b) order lamellae of the inner comarginal crossed lamellar layer.

compared to similar texture strengths from the literature (Chateigner, 2005), as a sign of a good definition of the OD for the three layers. The inner layer, however, exhibits the largest factors and

GoF. This is mainly due to the relatively large scanning grid used in the measurement ($5^\circ \times 5^\circ$) compared to the sharpness of the poles, as will be seen later, and is not conditioning our results. A visualisation of the corresponding refinement quality can also be visible when looking at the reproduction of the experimental data using the combined analysis simulation (Fig. 5), on randomly selected diagrams. At few exceptions, the simulated lines correctly reproduce the experiments, again the inner layer being a bit less satisfactorily simulated, corresponding to its larger reliability factors. The experimental and recalculated diagrams (Fig. 5d) plotted in two dimensions clearly reveal the good fits obtained even in the inner layer. In such a plot the strong texture is clearly visible, with strong peak intensity variations with the (χ, ϕ) specimen orientation. For the three layers the OD minimum values are all zero (Table 1), indicating that all the crystallites are included in the described components of orientations. From the outer layer inward, the texture index F^2 is increasing. This indicates a largest crystalline organisation closer to the animal, which was already observed (Chateigner et al., 2000) for many species. The OD maximum value is lower for the intermediate than for the outer layer. This is due to the presence of two texture components in the former, and does not prompt for a weaker texture.

The outer crossed lamellar (OCL) layer of *C. lampas lampas* exhibits an overall texture strength of $F^2 = 42.6 \text{ mrd}^2$ (Table 1) which is among the moderate texture strengths of gastropod shells measured up to now (Chateigner et al., 2000). This is mainly due to the fibre character of the texture (Fig. 5a), as demonstrated by the homogeneous ring exhibited by the $\{200\}$, $\{020\}$ or $\{110\}$ pole figures. Indeed, the $\{002\}$ pole figure shows a strong maximum in its centre around 43 mrd , which is among high levels for crossed lamellar layers (Chateigner et al., 2000), but this strength is lowered on overall by the fibre character. This latter pole figure indicates that crystals are aligned with their c -axis perpendicular to the surface of the shell, with their mean orientation parallel to N , and a full width at half maximum of the distribution density (FWHD) around 20° . Such outer crossed lamellar (OCL) layers exhibiting a fibre texture are found in some other gastropods like *Viana regina*, *Conus leopardus* and *Cyclophorus woodianus*, the two former species exhibiting weaker orientations for this layer.

The intermediate radial crossed lamellar (RCL) layer texture shows a texture strength of 47 mrd^2 and a maximum of the

Table 1
Parameters resulting from the combined analysis of the outer, intermediate and inner layers of *Charonia lampas lampas*

Layer	Outer	Intermediate	Inner
a (Å)	4.98563(7)	4.97538(4)	4.9813(1)
b (Å)	8.0103(1)	7.98848(8)	7.9679(1)
c (Å)	5.74626(3)	5.74961(2)	5.76261(5)
$\Delta a/a$	0.0047	0.0026	0.0038
$\Delta b/b$	0.0053	0.0026	–1E–05
$\Delta c/c$	0.0004	0.001	0.0033
$\Delta V/V$	1.05%	0.62%	0.71%
OD maximum (mrd)	299	196	2816
OD minimum (mrd)	0	0	0
Texture index (mrd^2)	42.6	47	721
Texture reliability factors			
R_w (%)	14.3	11.2	32.5
R_B (%)	15.6	12.7	47.8
Rietveld reliability factors			
GoF (%)	1.72	1.72	3.05
R_w (%)	29.2	28	57.3
R_B (%)	22.9	21.7	47.2
R_{exp} (%)	22.2	21.3	32.8

Parentheses indicate standard deviations on the last digit. GoF, goodness-of-fit. We took as reference unit-cell for non-biogenic crystals: $a = 4.9623(3) \text{ Å}$, $b = 7.968(1) \text{ Å}$, $c = 5.7439(3) \text{ Å}$ (ICDD Card No. 41-1475).

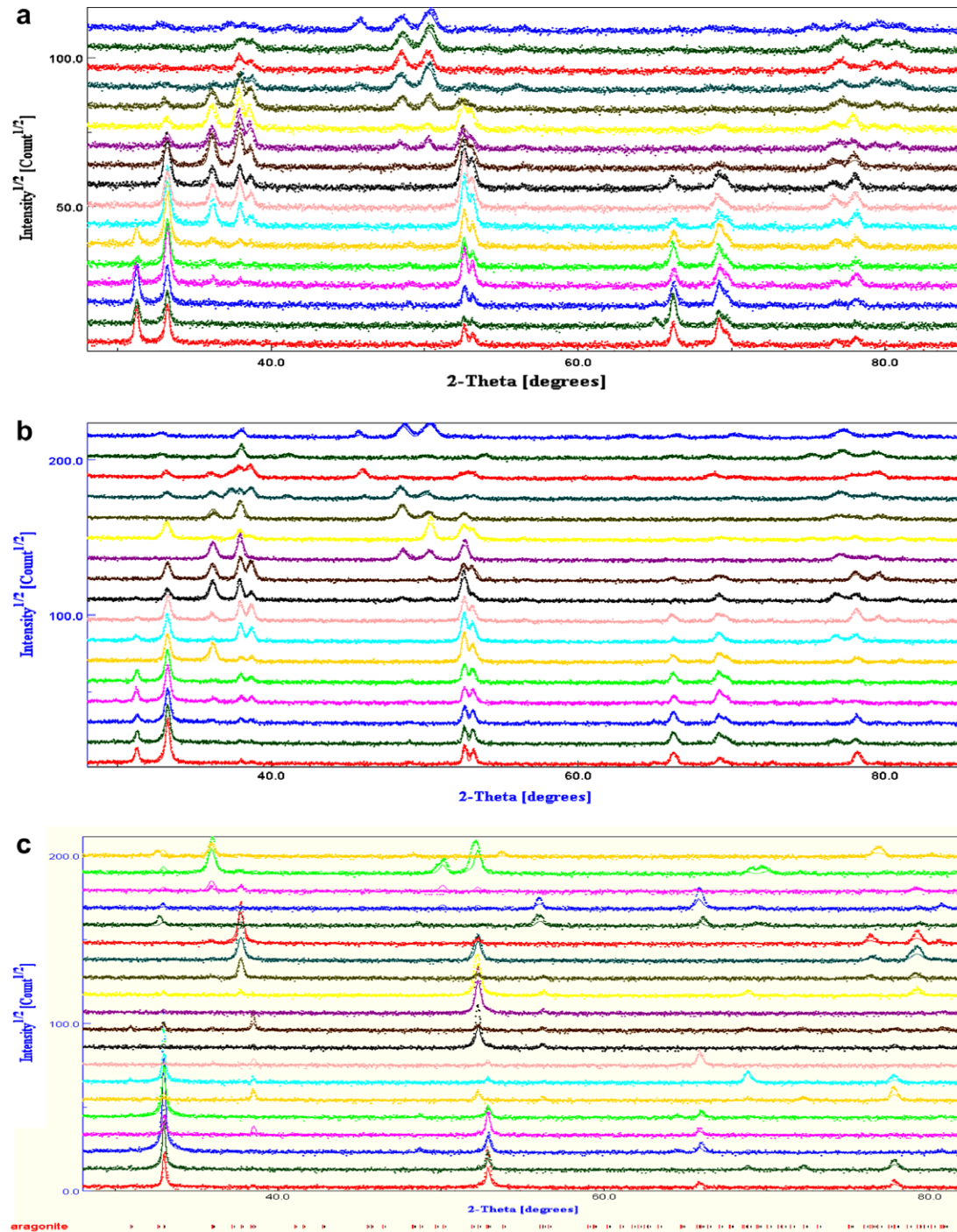


Fig. 5. Randomly selected diagrams showing the good reproducibility of the experimental (dots) patterns from the combined analysis refinement (lines) after the last refinement cycle for the (a) outer (b) intermediate and (c) inner layers. (d) Is a 2D plot of whole diagram datasets for the experimental (bottom) and recalculated (top) diagrams showing the reproducibility on all the diagrams (here for the intermediate RCL layer). Horizontal axis as 2θ , and vertical axis the diagram number from $(\chi, \phi) = (0,0)$ to $(60,355)$, refined diagrams at top, experiments at bottom.

$\{002\}$ pole density around 26 mrd (Fig. 6b). The $\{002\}$ pole figure evidences a split of the c -axis distribution around $\mathbf{N}$, with an opening angle of 20° between the two contributions, parallel to the $(\mathbf{G}, \mathbf{N})$ plane. Each of these two contributions has a FWHM of 10° . Furthermore, as seen on the $\{020\}$ and $\{200\}$ pole figures, the orientation of the a - and b -axes in the sample plane features a single twin distribution (Chateigner et al., 2000) with $\{110\}$ twinning planes. The $\{110\}$ pole figure indicates that the major 110 contri-

bution is for $[110]$ directions parallel to $\mathbf{M}$. Such a texture was observed in the gastropods *Scutus antipodes* and *Patella (Scutellaster) tabularis*, for their crossed lamellar (CL) and inner radial crossed lamellar (IRCL) layers, with opening angles of 15° and 25° , and twinning occurring for 27% and 100%, respectively. The texture of the RCL layer of *C. lampas lampas* resembles more the one of the IRCL of *P. tabularis*, also from the comparison of their maxima of the $\{002\}$ pole figures. Furthermore, *C. lampas lampas* exhibits its

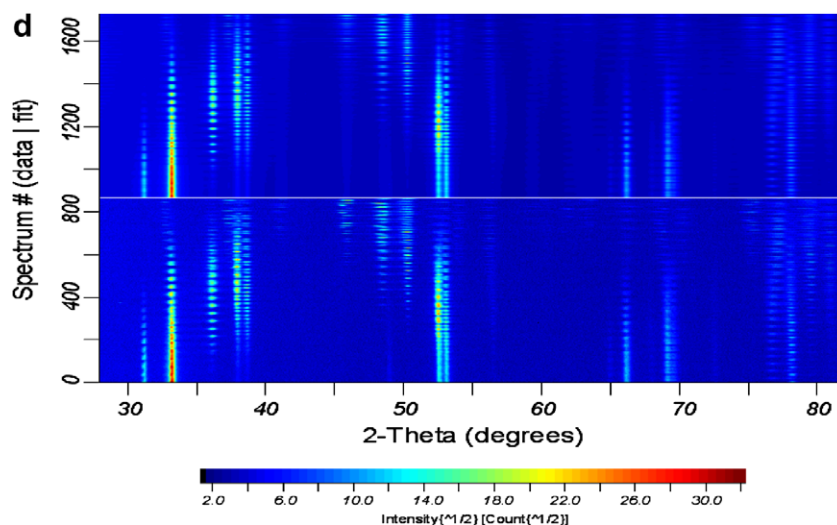


Fig. 5 (continued)

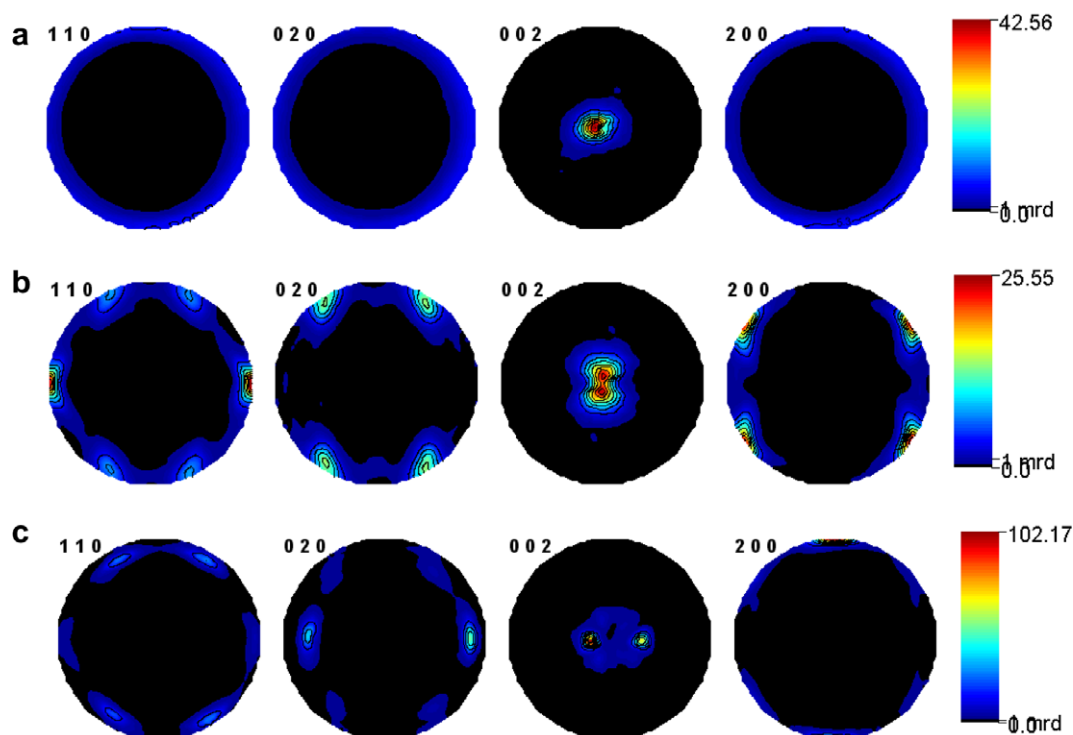


Fig. 6. {110}, {020}, {002} and {200} recalculated normalised pole figures of the (a) outer (b) intermediate and (c) inner layers. Linear density scale, equal area projections.

main $\langle 110 \rangle$ directions along **M**, quite as in *P. tabularis*, while *Scutus antipodes* aligns the main $\langle 110 \rangle$ with **G**.

The inner comarginal crossed lamellar (ICCL) layer of *C. lampas* (Fig. 6c) exhibits the strongest texture (Table 1). With a texture index around 721 mrd² and a maximum of the {002} pole figure at 102 mrd, this texture is among the strongest observed to date in shells. This is coherent with the largest organisation of the lamellae observed using SEM. The strongest 002 poles are located at 20° from **N** and two major *c*-axis components are visible in the (**M,N**) plane, forming an opening angle of 40°. However, four other smaller 002 poles are visible. These are due to double twinning in this layer, as visible on the {020} pole figure which shows six 020 contributions. In this layer the main {200} contribution

aligns with **G**, and the double twinning percentage is of 80%. From the species of which the texture of the ICCL layer was already studied, *Cypraea testudinaria* is the only one showing a close texture pattern with *C. lampas*, though its *a*-axis distributions are not twinned-like (Chateigner et al., 1996).

3.3. Texture and SEM microstructure relationship

It is interesting to notice once more that SEM images could have induced incorrect crystal orientation definitions, and even misinterpretations of the layer types if not carefully examined. Indeed for the outer layer, at a first glance, Fig. 2a would indicate a comarginal layer, while texture analysis clearly demonstrates the crossed

lamellae are distributed around **N** at a larger scale. This layer is then neither radial nor comarginal, but the orientations of lamellae vary from a location to the other at a few hundred micrometres scale. Furthermore, the {002} pole figure of this layer (Fig. 6a) shows a unique orientation component, demonstrating that the plane of the second-order lamellae and their elongated axis are not corresponding to low indices crystallographic planes and axes, respectively. The closest crystal planes that would fit the orientation of the observed SEM second-order lamellae are {111}.

Concerning the intermediate and inner layers, the twofold *c*-axis distribution (Fig. 5b and c, respectively) gives rise to another degree of freedom for the assignment of specific crystal planes to the SEM images. The normals to the second-order lamellae are not aligned with the {002} poles, and twinning adds to the complexity. The distributions of the {002} pole components could correspond to the distribution of second-order lamellae orientations (visible in Fig. 4b, bottom centre), but their planes are not {002}. The second-order lamellae are again oriented with their normal at around 40–50° from **N** for both layers, and as was the case in the outer layer. It then comes that whatever the crystalline orientation differences observed by X-ray diffraction on the three layers, their SEM images look similar in terms of platelets orientations from **N**. SEM observations are providing neat definitions of how the microstructure looks at a 10 nm to several 100 μm, but are not able to visualise twinned patterns, split *c*-axis or other ordering patterns at a larger scale, even on a qualitative point of view. For instance, radial and comarginal CL layers as defined from SEM can correspond to very different orientations of the crystal axes in the layers. In the literature, RCL layers are corresponding to different *a*-axis orientation patterns, which might lead to confusion when dealing with biomineralisation.

3.4. Texture and phylogeny

Chateigner et al. (1999) introduced a texture terminology for mollusc shells which groups in one term all the textural information. From the outer to the inner layer, the texture of *C. lampas lampas* can then be summarised by: $\langle \perp | \text{OCL} | \rangle$, $\langle \vee, 20 | \text{RCL} | \times_{100}^{(110),90} \rangle$, $\langle \vee, 40 | \text{ICCL} | \times_{80}^a \rangle$. It is clearly not the purpose of this work to elaborate on the taxonomic location of *C. lampas* in the gastropod phylogeny based on texture observations, nor to include textural characters into parcimonial approaches or calculations. But we wanted to examine if the textural characterisation of this species at least fits with the actually developed classifications.

Among all the aragonitic layers of gastropods for which a texture term has been described in the literature, which represents a set of around 50 layers only, the layer species that exhibit split *c*-axis are:

- The inner irregular complex crossed lamellar layer (IICCL) of *Fissurella oriens*: $\langle \vee, 20 | \text{IICCL} | \times_{83}^{(110)} \rangle$.
- The ICCL and RCL layers of *Cypraea testudinaria*: $\langle \vee, 15 | \text{ICCL} | \times_{10}^a \rangle$ and $\langle \vee, 25 | \text{RCL} | \times_{100}^{(110),75} \rangle$, respectively.
- The IRCL layer of *Patella tabularis*: $\langle \vee, 25 | \text{IRCL} | \times_{100}^{(110),100} \rangle$
- The operculum inside (OI) layer (unpublished result) of *Nerita scabricosta*: $\langle \vee, 45 | \text{OI} | \rangle$.

In the case of *F. oriens*, the opening angle of the *c*-axis distribution is smaller than for *C. lampas*, the crossed lamellar layer is irregular and the {110} directions (versus *a*-axis in *C. lampas*) are aligned with **G**. This tends to put some phylogenetic distance between the two species. The split *c*-axis are only found in the OI layer of *N. scabricosta*, which furthermore exhibits a calcitic outer layer, and an inner fibre texture. The IRCL of *P. tabularis* is very close to the RCL of *C. lampas* from a textural term point of view,

but this is most probably the only close resemblance the two gastropods could reveal! Finally, the simple comparison of the texture terms of these four species with the corresponding layers of *C. lampas* is coherent with the relative proximity of this latter with *Cypraea testudinaria*. *C. testudinaria* shows other layers (Chateigner et al., 2000) which all exhibit texture terms different from the remaining OCL of *C. lampas*, and it then becomes also coherent to classify the two species in distinct families, as generally admitted (Ponder and Lindberg, 1997; Bouchet and Rocroi, 2005).

3.5. Cell parameters and distortion of aragonitic shell

One of the issues of the combined analysis is the refinement of the structure, in particular the cell parameters of aragonite, together with the texture. Using X-ray diffraction it was not expected any sensitivity on the C and O atomic positions in the CaCO₃ structure because of the larger contrast between electron densities of these atoms and Ca. The key point of this study is that combined analysis is able to carry out unit-cell refinement on real samples, without needs of powderising the specimen even if they exhibit strong and complex textures. Although we used a laboratory equipment [Ricote et al., 2004], this latter is resolved enough to provide reasonably precise cell parameters and then potentially allows the observation of unit-cell distortions due to organic molecules. In order to verify our poor sensitivity on light atom positions, we started to release one by one atomic positions, for the Ca, C and then O atoms successively. Unexpectedly we discovered that the combined methodology gave access with reasonable standard deviations to all the positions (see below) within comprehensive values. We attribute this to the fact of working on strongly textured samples (closer to single crystals than to powders), for which angular information between atomic bounds is stressed by their coherence in orientations via the OD.

Refined cell parameters are summarised in Table 1 for the three layers. We observe deviations from the usual non-biogenic aragonite for all cell parameters and layers, *a*, *b* and *c* being larger in the biocomposite layers of *C. lampas lampas* except for *b* in the inner layer. The increases correspond to relative parameter distortions ranging from 0% for *b* in the ICCL layer to 0.53% for *b* in the Outer CL layer. As an evidence the cell distortions are anisotropic and the relative unit-cell volume increase differs in the three layers, being less pronounced in the intermediate layer. The *b* and *c* cell parameters show an opposite evolution from the OCL to the ICCL layers, while *a* oscillates and takes its lowest value for the intermediate RCL layer. Similar cell distortions were already observed in biogenic aragonite layers using high resolution synchrotron instruments (Pokroy et al., 2006), on powderised shells of various species from the Mollusca. The authors observed much lower cell distortions, also anisotropic, around three times less than our maximum observation. Using specific sample preparation, the authors could remove the intercrystalline organics hereby attributing the cell distortions to the intracrystalline interactions between organic macromolecules and mineral aragonite. Pokroy et al. (2007) were able remarkably to associate these distortions to a variation of the aplanarity of the CO₃ groups in the studied species, using atomic position refinement from neutron powder diffraction. In our case, we worked on real layers, neither powderised, nor bleached to remove intercrystalline macromolecules. In that sense, a possible intercrystalline effect remains visible as a cell distortion, cumulated to the intracrystalline influence. Intercrystalline macromolecules have been associated to the selection of calcium carbonate polymorphism (Falini et al., 1996) and to the development of textures in mollusc shells, a process involving a spatial organisation of macromolecular cells in which the mineral phase nucleates and orients. However, as soon as intercrystalline organic matter is able to constrain mineral textures, one cannot exclude a

possible effect on the crystallite cells. Such an effect would explain why we observe larger cell distortions than previously observed by Pokroy and collaborators. But the powderisation of the layers could also bias the cell distortion analysis. On one hand, strains imposed by intercrystalline organics, or by layer stacking, could be partially released during this step or other preparation of the specimen. This would make difficult the comparison of our results with the ones of previous authors. On the other hand, the destruction of the biocomposite texture could make the observation of anisotropy more difficult, as was already shown for crystallite shape analysis (Morales et al., 2005).

The textured layers analysed in this work all show anisotropies of the cell distortion that are different from the ones coming from the sole intracrystalline molecular influence. In particular, we do not observe negative relative distortions on real layers, and the most distorted cell parameter is not the same in all layers, as a sign of the crystalline orientation influence on the distortion. In such a way, all cell parameters are elongated, but this does not correspond to the establishment of residual stresses occasioned by macromolecule intercalations, since we did not observed peak shifts when inclining the sample under X-rays (Fig. 5). Pokroy et al. (2006) demonstrated a quite constant intracrystalline molecules influence for several sea-water gastropod, bivalve and cephalopod species. Among the animal they studied, the phylogenetically closest to *Charonia* was *Strombus decorus persicus*, which also possesses a crossed lamellar layer. Among all the species they measured, *Haliotis lamellosa* has an a priori known texture of its inner columnar nacre layer (its texture should resemble the $\langle 001 \rangle$ fibre ones of *H. cracherodi*, *H. haliotis* and *H. rufescens* we already measured). The textures and microstructures of *Haliotis* species and *Charonia* are very different in character and strength. It then becomes interesting to notice that if intracrystalline macromolecules can create similar distortion levels in such distant species, they have probably a very weak role in the development of the microstructures and textures, these latter being in turn controlled by intercrystalline entities.

The refined atomic positions for the three layers of *Charonia*, the non-biogenic sample taken as reference, and the *Strombus* results from Pokroy et al. (2007) are listed in Table 2. One can observe the low standard deviations obtained even for C and O atoms. We were not sensitive to the thermal vibrations and did not release these parameters during the refinements. As Pokroy and collaborators mentioned, one indicator of the structural modifications within the aragonite structure is the distance $\Delta Z_{C-O1} = (z_C - z_{O1})_C$

between the carbon atoms and the oxygen planes, a distance that goes to 0 for calcite and reveals the aplanarity of the CO_3 groups. We observe that this distance in the three *Charonia* layers increases from the outer to the inner layer, reaching 0.1 Å in this latter. Interestingly, the average value of ΔZ_{C-O1} over the three layers is 0.05 Å, quite the value of the non-biogenic sample. Hence, powderising a sample like *Charonia*, if all the intercrystalline effects not removed, would have given a value close to a non-biogenic specimen, hereby masking any organic macromolecule effect. Of course such a comparison stands only for *Charonia* as each layer type (nacre, prismatic, etc.) can provide with different ΔZ_{C-O1} values giving rise to different averages. In this species, the aplanarity of the carbonate groups is reinforced in the inner layer (quite twice the one of the non-biogenic reference), then diminishes inside the intermediate layer, to practically cancel in the outer layer. On many mainly aragonitic mollusc species a calcitic layer is found on the outer shell, and this aplanarity decrease towards the outer layer in *Charonia* tends to 0 as for calcite. This newly observed behaviour is for us another expression (together with textural strength decrease) of the control loss from the macromolecules on aragonite stabilisation farther from the animal.

3.6. Colours to crystalline textures

Pigments at the origin of colours at the surface of many mollusc shells have been identified either as carotenoids (Koizumi and Nonaka, 1970, Dele-Dubois and Merlin, 1981), carbohydrates (Akamatsu et al., 1977), porphyrins (Jones and Silver, 1979), polyenes (Hedegaard et al., 2006). Looking at the organisation of the crystallites in the outer layers of gastropods and at their colour patterns on the shell surface might implicate a relationship between the two. For instance, the strong orientation of *Helix aspersa* and its inclined brown bands have been shown to follow the same $\langle 020 \rangle$ directions. *C. lampas lampas* brownish bands and spots are aligned with the growing direction. However, texture analysis indicates a fibre texture, meaning that in the plane of the shell surface there is no systematic crystalline direction aligned with **G**. This clearly prevents any relationship between the two crystalline and colour textures in this species. For gastropod shells with determined textures (Chateigner et al., 2000), many exhibit colour textures on their outer layer whereas crystalline textures are fibres, e.g., *Conus leopardus*, *Cyclophorus woodianus*, *Tectus niloticus*, *Entemnotrochus adansonianus*, etc., all belonging to the Prosobranchia.

Table 2

Cell parameters, refined atomic positions and ΔZ values for *Charonia* layers, our non-biogenic reference and the *Strombus* species of Pokroy et al. (2007)

	Geological reference	<i>Charonia lampas</i> OCL	<i>Charonia lampas</i> RCL	<i>Charonia lampas</i> ICCL	<i>Strombus decorus</i>
<i>a</i> (Å)	4.9623(3)	4.98563(7)	4.97538(4)	4.9813(1)	4.9694(3)
<i>b</i> (Å)	7.968(1)	8.0103(1)	7.98848(8)	7.9679(1)	7.9591(4)
<i>c</i> (Å)	5.7439(3)	5.74626(3)	5.74961(2)	5.76261(5)	5.7528(1)
Ca					
<i>y</i>	0.415	0.41418(5)	0.414071(4)	0.41276(9)	0.4135(7)
<i>z</i>	0.7597	0.75939(3)	0.76057(2)	0.75818(8)	0.7601(8)
C					
<i>y</i>	0.7622	0.7628(2)	0.76341(2)	0.7356(4)	0.7607(4)
<i>z</i>	−0.086	−0.0920(1)	−0.08702(9)	−0.0833(2)	−0.0851(7)
O1					
<i>y</i>	0.9225	0.9115(2)	0.9238(1)	0.8957(3)	0.9228(4)
<i>z</i>	−0.096	−0.09205(8)	−0.09456(6)	−0.1018(2)	−0.0905(9)
O2					
<i>x</i>	0.4736	0.4768(1)	0.4754(1)	0.4864(3)	0.4763(6)
<i>y</i>	0.681	0.6826(1)	0.68332(9)	0.6834(2)	0.6833(3)
<i>z</i>	−0.086	−0.08368(6)	−0.08473(5)	−0.0926(1)	−0.0863(7)
ΔZ_{C-O1} (Å)	0.05744	0.00029	0.04335	0.1066	0.031

Parentheses indicate standard deviations on the last digit.

In this subclass there is then probably no determined relationship used by the molecules in the periostracum between colour and crystal textures. However, up to now, all the strong crystallographic textures observed in the Pulmonata indicate that the (020) direction aligns with the coloured bands of the outer layer. We only found in the literature four species of this order for which the crystalline texture was determined (*H. aspersa*, *H. pomatia*, *Euglandina* sp. and *Helminthoglypta nickliniana anachoreta*) and our observation cannot be matter for generalisation, but rather if links exist between macromolecules that induce crystal orientations and the ones responsible for coloured bands, perhaps these species can serve their determination.

3.7. Elastic anisotropic behaviour of the mineral phase

Preferred orientations condition mechanical properties of aggregates, in particular when the constituting crystals possess strong anisotropy of their elastic stiffness constants. We then wanted to estimate the elastic mechanical behaviour of the different layers of *Charonia*, as provided by the mineral part. For single phase materials, the calculation of the OD-weighted average of the single crystal stiffness tensor provides the specimen macroscopic tensor, under the hypothesis of regular grain boundary behaviours (Kocks et al., 1998). In this aim and conditions, the geometric mean approach has been shown to be as reliable as more sophisticated techniques like self-consistent calculations (Matthies and Humbert, 1995). In the case of shell layers, with their biocomposite nature, we are far from single phase compounds, and crystallite interactions are mainly present at the boundaries. But to the authors' knowledge it does not exist at the present time some methodology to take account of all the complex characteristics of this composite. With this respect, we only intend in the following to illustrate what the mineral part of the shell brings as an elastic behaviour to the ultrastructure.

Table 3 shows the macroscopic elastic stiffness tensors calculated using the geometric mean approach and the orientation distribution of crystallites, for the mineral part of the three layers of *Charonia*. For aragonite there are nine independent values for c_{ij} , c_{ii} ($i = 1-6$), c_{12} , c_{13} and c_{23} , which we took from the literature for

the single crystal values. In the frame of this calculation, axes 1, 2 and 3 for i and j indices are the **M**, **G** and **N** directions, respectively. One can remark several orientation effects on the macroscopic constants of the layers. First of all, the c_{33} constant remains unchanged around 85 GPa whatever the layer, and keeps quite the value of the single crystal. This is provided by the strong c -axis orientation with **N** on average in the three layers. For the ICCL and RCL layers, one can remark that the c -axis splitting on average induces a slightly lower c_{33} than in the OCL layer. This relatively large value ensures rigidity along the normal to the shell. In the inner layer, the c_{11} and c_{22} magnitudes have been reversed compared to the single crystal, c_{22} being larger in the ICCL layer. This comes from the strong alignment of the a -axis along **G** (Fig. 6c) in this layer. In the intermediate RCL layer the phenomenon is reversed, with a larger c_{11} as in the single crystal, giving rise to a stronger rigidity along **M** for this layer, with, however, less difference between c_{11} and c_{22} . The textures of the ICCL and RCL layers then accommodate a strong rigidity alternatively along **G** and **M**, making a stack which beneficiates of a strong c_{11} coefficient along the two main directions in the shell plane. Interestingly, the $c_{11} - c_{22}$ quantity decreases from the inner to the outer layers, revealing the progressive through thickness anisotropy decrease. In the (001) fibre texture of the OCL layer, this difference is quite 0, indicating and equivalent response of the mineral to compression along **G** and **M**, and other in-plane directions. All the off-diagonal c_{ij} coefficients are homogenised in the layers, being much less anisotropic than in the single crystal. This is a way to moderate transverse deformations in the shell as an overall on the three layers. The shear coefficients c_{44} , c_{55} and c_{66} also obey a balancing tendency from one layer to the other, and in particular c_{44} and c_{55} . Again here the overall shell composed of the alternate orientations of the layers possesses maximum shear coefficients along all the directions of the whole shell.

To summarise, from an elastic anisotropic theory point of view, the stacking of the three crossed lamellar layers with strong textures behave, only looking at their mineral parts, in an optimised manner relative to compression and shear. The alternating shapes of the orientations provided by the animal operate the largest stiffness coefficients in all directions of the whole shell for these two types of sollicitation.

4. Conclusion

SEM and X-ray diffraction characterisation have been used to investigate a *C. lampas lampas* shell. SEM investigations reveal that this species is composed of three distinct, inner comarginal crossed lamellar, intermediate radial crossed lamellar and outer crossed lamellar layers. Using the X-ray diffraction combined analysis approach we determined quantitatively the textures of the three layers, their respective aragonite unit-cell distortions, and the macroscopic elastic tensor of their mineral parts. Textures of the three layers are very strong, with an overall decrease of the texture strength from the inner layer outward. While the inner and intermediate layers show regular texture patterns for crossed lamellae, with split c -axis component around the shell normal and double and single twinning patterns for their a -axis, respectively, the outer crossed lamellae appear randomly distributed around c in the outer layer, at the few mm² scale, giving rise to a fibre texture. The texture information is coherent with the usually admitted gastropods phylogeny for this taxon. An anisotropic unit-cell distortion is quantified for the three layers without necessity of powderising them. These distortions are attributed to the combined effects of inter- and intracrystalline macromolecules, by comparison with other authors works. No colour to crystalline texture relationship could be detected in this species. Finally the sim-

Table 3

Macroscopic elastic stiffness c_{ij} tensors (in GPa) for a single crystal of aragonite (Voigt, 1928), and the mineral part of the three layers of *Charonia* as calculated from the OD using the geometric mean

Single crystal	160	37.3 87.2	1.7 15.7 84.8	41.2	25.6	42.7
ICCL layer	96.5	31.6 139	13.7 9.5 87.8	29.8	36.6	40.2
RCL	130.1	32.6 103.3	10.3 14.1 84.5	36.3	31.1	40.5
OCL	111.1	32.9 119	13.2 11.8 84.8	32.8	34.6	40.9

ulation of the macroscopic elastic tensors of the mineral part of the layers could be possible using texture data. This simulation shows that the strong orientations present in the successive layers render maximum benefits to the shell in terms of rigidity and shear resistance.

References

- Akamatsu, S., Komatsu, H., Koizumi, C., Nonaka, J., 1977. A comparison of sugar components of yellow and white pearls. *Nippon Suisan Gakkaishi* (Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries) 43, 773–777.
- Bazylinski, D.A., 1996. Controlled biomineralization of magnetic minerals by magnetotactic bacteria. *Chemical Geology* 32, 191–198.
- Beu, A.G., 1985. A classification and catalogue of living world Ranellidae (=Cymatiidae) and Bursidae. *Conchologists of America Bulletin* 13 (4), 55–66.
- Beu, A.G., 1987. Taxonomy of gastropods of the families Ranellidae (=Cymatiidae) and Bursidae. Part 1. Adoption of Ranellidae, and review of Linatella Gray, 1857. *New Zealand Journal of Zoology* 13, 241–266.
- Bouchet, P., Rocroi, J.-P., 2005. Classification and nomenclator of gastropod families. *Malacologia* 47 (1–2), 1–397.
- Cariolou, M.A., Morse, D., 1988. Purification and characterization of calcium-binding conchiolin shell peptides from the mollusc *Haliotis rufescens*, as a function of development. *Journal of Comparative Physiology B* 157, 717–729.
- Carter, J.G., Clark II, G.R., 1985. Classical and phylogenetic significance of molluscan shell microstructure. In: Bottjer, D.J., Hickman, C.S., Ward, P.D., Broadhead, T.W. (Eds.), *Molluscs, Notes for a Short Course*. University of Tennessee, Department of Geological Sciences Studies in Geology, pp. 50–71.
- Chateigner, D. (Ed.), 2004. Combined Analysis: Structure–Texture–Microstructure–Phase–Stresses–Reflectivity Analysis by X-ray and Neutron Scattering, 150p. Available form: <http://www.ecole.ensicaen.fr/~chateign/texture/combined.pdf>.
- Chateigner, D., 2005. Reliability criteria in quantitative texture analysis with experimental and simulated orientation distributions. *Journal of Applied Crystallography* 38, 603–611.
- Chateigner, D., Hedegaard, C., Wenk, H.-R., 1996. Texture analysis of a gastropod shell: *Cypraea testudinaria*. In: Liang, Z., Zuo, L., Chu, Y. (Eds.), *Textures of Materials*, vol. 2. Int. Academic Publishers, pp. 1221–1226.
- Chateigner, D., Hedegaard, C., Wenk, H.-R., 1999. Quantitative characterisation of mollusc shell textures. In: Szpunar, J.A. (Ed.), *Textures of Materials*, vol. 2. NRC Research Press, pp. 1495–1500.
- Chateigner, D., Hedegaard, C., Wenk, H.-R., 2000. Mollusc shell microstructures and crystallographic textures. *Journal of Structural Geology* 22 (11–12), 1723–1735.
- Chen, B., Peng, X., Wang, J., Sun, S., in press. Investigation of interlaced microstructure of aragonite sheets of *Chamidae* shell. *Comparative Material Science*.
- Currey, J.D., 1977. Mechanical properties of mother of pearl in tension. *Proceedings of the Royal Society of London B: Biological Sciences* 196, 443–463.
- Dele-Dubois, M.L., Merlin, J.C., 1981. Etude par spectroscopie Raman de la pigmentation du squelette calcaire du corail. *Revue de Gemmologie* 68, 10–13.
- Falini, G., Albeck, S., Weiner, S., Addadi, L., 1996. Control of aragonite or calcite polymorphism by mollusk shell macromolecules. *Science* 271, 67–69.
- Hare, P.E., Abelson, P.H., 1965. Amino Acid Composition of Some Calcified Proteins. *Year Book-Carnegie Inst., Washington*, vol. 65, pp. 223–232.
- Hedegaard, C., Bardeau, J.-F., Chateigner, D., 2006. Molluscan shell pigments: an in situ resonance Raman study. *Journal of Molluscan Studies Advance Access* 72, 157–162.
- Kamat, S., Su, X., Ballarini, R., Heuer, A.H., 2000. Structural basis for the fracture toughness of the shell of the conch *Strombus gigas*. *Nature* 405, 1036–1040.
- Kocks, F., Tomé, C., Wenk, H.-R. (Eds.), 1998. *Texture and Anisotropy*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Koizumi, C., Nonaka, J., 1970. Yellow pigments of pearl I. Carotenoid pigment in yellow nacre. *Nippon Suisan Gakkaishi* (Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries) 36, 1054–1058.
- Lowenstam, H.A., 1967. Lepidocrocite, an apatite mineral, and magnetite in teeth of chitons (Polyplacophora). *Science* 156, 1373–1375.
- Lutterotti, L., Matthies, S., Wenk, H.-R., 1999. MAUD (Material Analysis Using Diffraction): A User Friendly Java Program for Rietveld Texture Analysis and More. National Research Council of Canada, Ottawa, 1999, pp. 1599–1604.
- Lutterotti, L., Chateigner, D., Ferrari, S., Ricote, J., 2004. Texture, residual stress and structural analysis of thin films using a combined X-ray analysis. *Thin Solid Films* 450, 34–41.
- Jackson, A.P., Vincent, J.F.V., Turner, R.M., 1990. Comparison of nacre with other ceramic composites. *Journal of Material Sciences* 25, 3173–3178.
- Jones, P., Silver, J., 1979. Red and blue-green bile pigments in the shell of *Astraea tuber* (Mollusca: Archaeogastropoda). *Comparative Biochemistry and Physiology Series B* 63, 185–188.
- Morales, M., Leconte, Y., Rizk, R., Chateigner, D., 2005. Structural and microstructural characterization of nanocrystalline silicon thin films obtained by radio-frequency magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics* 97, 034307.
- Matthies, S., Humbert, M., 1995. On the principle of a geometric mean of even-rank symmetric tensors for textured polycrystals. *Journal of Applied Crystallography* 28, 254–266.
- Murphy, W.L., Mooney, D.J., 2002. Bioinspired growth of crystalline carbonate apatite on biodegradable polymer substrata. *Journal of the American Chemical Society* 124 (9), 1910–1917.
- Ouhenia, S., Chateigner, D., Belkhir, M.A., Guilmeau, E., Krauss, C., 2008. Synthesis of calcium carbonate polymorphs in the presence of polyacrylic acid. *Journal of Crystal Growth* 310 (11), 2832–2841.
- Ponder, W.F., Lindberg, D.L., 1997. Towards a phylogeny of gastropod molluscs: an analysis using morphological data. *Zoological Journal of the Linnean Society* 119 (2), 83–265.
- Pokroy, B., Quintana, J.P., Caspi, E.N., Berner, A., Zolotoyabko, E., 2004. Anisotropic lattice distortions in biogenic aragonite. *Nature Materials* 3, 900–902.
- Pokroy, B., Fitch, A.N., Lee, P.L., Quintana, J.P., Caspi, E.N., Zolotoyabko, E., 2006. Anisotropic lattice distortions in mollusc-made aragonite: a widespread phenomenon. *Journal of Structural Biology* 153, 145–150.
- Pokroy, B., Fieramosca, J.S., Von Dreele, R.B., Fitch, A.N., Caspi, E.N., Zolotoyabko, E., 2007. Atomic structure of biogenic aragonite. *Chemistry of Materials* 19, 3244–3251.
- Ricote, J., Chateigner, D., Morales, M., Calzada, M.L., Wiemer, C., 2004. Application of the X-ray combined analysis to the study of lead titanate based ferroelectric thin films. *Thin Solid Films* 450, 128–133.
- Sakaguchi, T., Burgess, J.G., Matsunaga, I., 1993. Magnetite formation by a sulphate-reducing bacterium. *Nature* 365, 47–49.
- Smith, B.L., Schaffer, T.E., Viani, M., Thompson, J.B., Frederick, N.A., Kind, J., Belcher, A., Stucky, G.D., Morse, D.E., Hansman, P.K., 1999. Molecular mechanistic origin of the toughness of natural adhesives, fibres and composites. *Nature* 399, 761–763.
- Sugawara, A., Kato, T., 2000. Aragonite CaCO₃ thin-film formation by cooperation of Mg²⁺ and organic polymer matrices. *Chemical Communications* 6, 487–488.
- Voigt, W., 1928. *Lehrbuch der Kristallphysik*. Leipzig, Teubner.

Synthesis of calcium carbonate polymorphs in the presence of polyacrylic acid

S. Ouhenia^{a,b,*}, D. Chateigner^b, M.A. Belkhir^a, E. Guilmeau^b, C. Krauss^b

^aLaboratoire de Physique, Faculté des Sciences et Sciences de l'ingénieur, Béjaïa 06200, Algeria

^bLaboratoire CRISMAT-ENSICAEN (CNRS UMR 6508), Université de Caen Basse-Normandie, 6 bd M. Juin 14050, Caen, France

Received 1 October 2007; received in revised form 18 January 2008; accepted 8 February 2008

Communicated by K. Sato

Available online 16 February 2008

Abstract

Calcium carbonate precipitates are prepared from a solution of CaCl_2 and K_2CO_3 in the presence of polyacrylic acid. The effect of polyacrylic acid incorporation in the [25–80 °C] temperature range on crystal morphologies and CaCO_3 precipitated polymorph concentrations are investigated using scanning electron microscopy and X-ray diffraction quantitative microstructural and phase analysis. Large changes in morphology and phase proportions are observed in the presence of polyacrylic acid, which strongly depend on the solution temperature. While crystallization of vaterite is favoured in the presence of polyacrylic acid up to 50 °C, it is largely destabilized at higher temperatures. Our process also enables the elaboration of particles in the range 10–20 nm.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 61.10.Ng; 81.10.Dn; 61.46.Hk

Keywords: A1. Biomineralization; A1. Hybrid materials; B1. Calcium carbonate

1. Introduction

It is well known that biomineralization is an elaborated process that produces biominerals with complex morphologies as well as superior mechanical properties [1–4]. The complete understanding of biomineral development processes is still a subject of debates and is strongly motivated by their potential utility in industrial and biomedical applications [5]. Calcium carbonate polymorphs are some of the most abundant mineral phases incorporating biomineralized tissues, e.g. in mollusk shells where calcite and aragonite often coexist in adjacent shell layers [6–8]. Aragonitic biominerals like nacre layers from *Pinctada margaritifera* are also seen as ideal biomedical implants or, thanks to their high aspect ratio, aragonite crystals can be used as reinforcements in composite materials [9]. CaCO_3

has three anhydrous crystalline polymorphs: calcite, aragonite and vaterite. Calcite is thermodynamically the most stable phase, whereas vaterite is the least stable one and transforms into one of the other two forms. Vaterite particles do not show well-defined morphologies, and usually aggregate into spherical particles [10]. In the recent years, inspired by the effect of additives, vaterite appeared in various morphologies [10–13]. Among the possible additives, surfactants, with charged head groups, can combine with some ions or absorb on some faces of crystals. They turned out to be very effective in controlling the morphology of inorganic materials [14].

Numerous studies have been carried out to understand the influence of organic molecules on the CaCO_3 particle growth. Many studies showed a correlation between the calcium carbonate growth modifications and the structure of the additive organic molecules [15–19]. However, difficulties in understanding their respective roles arise from the complexity of the study of such mechanisms in the solid–liquid system [20] and the large ability of the CO_3^{2-} anions to form different supramolecule structures.

*Corresponding author at: Laboratoire CRISMAT-ENSICAEN (CNRS UMR 6508), Université de Caen Basse-Normandie, 6 bd M. Juin 14050, Caen, France.

E-mail address: salim.ouhenia@ensicaen.fr (S. Ouhenia).

Recently some studies [21–23] showed that surfactants can influence the CaCO_3 nucleation, crystal growth and grain shapes, and, consequently, control the formation of crystal phases that are not usually stabilized under natural environments. Such surfactants have been used as micro-reactors for the preparation of specific morphologies, sizes, or crystal structures of organic materials [24,25].

Aragonite is metastable at room temperature and transforms to calcite in a natural environment. Many attempts have been made to mimic the biological synthesis of aragonite using different organic substrates and additives; for example, aragonite thin films formed on polyvinyl alcohol (PVA) matrices in the presence of polyacrylic acid (PAA) [26], aragonite whiskers using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) [26] and pure aragonite prepared in the presence of sodium benesulfonate (SDBS) [27].

In this work, we study the crystallization of CaCO_3 particles from aqueous solutions in the presence of PAA. The PAA's effects on the crystals' morphology, crystals' mean sizes and polymorphs' volume contents at temperatures varying from 25 to 80 °C are examined using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray quantitative phase analysis.

2. Experimental procedure

2.1. Materials

PAA ($[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})-]_n$) from Acros Organics chemical company (USA) with an average molecular weight of ca. 240,000, calcium chloride (CaCl_2) and potassium carbonate (K_2CO_3) from Prolabo were used as reactants. All chemicals were of analytical grade and used without further purification. Doubly deionized water was used to prepare 0.1 M CaCl_2 and 0.1 M K_2CO_3 aqueous solutions. The solution of CaCl_2 is divided into two parts, one of them is mixed to PAA. The proportion is 0.5 mg of PAA in 5 ml of CaCl_2 . The two solutions are mixed at different temperatures: 20, 50, and 80 °C. The solid precipitates, obtained immediately after mixing the two solutions, were collected using filtration through a cellulose membrane filter, and rinsed three times with doubly deionized water. Finally, the CaCO_3 precipitates were dried under vacuum at 100 °C for 1 h, resulting in finely grained powders.

2.2. Characterization

All the samples were examined using SEM (Zeiss electron microscope) with an accelerating voltage of 15 kV. X-ray diffraction (XRD) patterns were collected on a Phillips X'PERT powder diffractometer using the CuK_α radiation using a scan step of $0.017^\circ 2\theta$. The volumic ratios of calcite (space group: $R\bar{3}c$), vaterite (S.G: $P6_3/\text{mmc}$) and aragonite (S.G: Pmcn) phases of the samples were calculated using the quantitative phase analysis based on the Rietveld method [28,29], implemented in the

MAUD software [30]. The crystallite mean sizes were refined using an isotropic model without microstrain, deconvoluted from the instrument calibration curve. All the three phases were declared in the diagrams and the phase content parameters released for two of them, constraining the sum to 100% volume. During the Rietveld refinement, cell parameters were also released to get the best reliability factors. No preferred orientation was detected in the diagrams. In the diffraction diagrams no signal from the organic PAA matrix is expected due to its relatively weak contrast compared to mineral phases, and its strongly amorphous character.

3. Results and discussion

3.1. Effect of PAA on CaCO_3 polymorphs at 25 °C

Fig. 1 shows SEM micrographs of CaCO_3 particles obtained at 25 °C without PAA. A mixture of interpenetrated rhombic- (Fig. 1a) and spherical-like particles is observed. The average edge and diameter of the interpenetrated rhombic (calcite) and spherical (vaterite) particles are 3 and 4 μm , respectively. The refinement converges to a reasonably good solution with low reliability factors (Table 1) and a pretty flat difference curve (Fig. 8a). These results coincide with the observed crystallite shapes corresponding to regular crystallization for such temperatures, with spherical vaterite and calcite rhomboids. The Rietveld quantitative phase analysis shows that the volume fraction of calcite is 71(1)% and hence 29(1)% of vaterite with no aragonite (Table 1). The average size of the crystallites is 870(5) Å for calcite and 161(3) Å for vaterite. The relatively low size of the vaterite coherent domains explains the peak broadening of this phase visible in the respective diagram. The observed vaterite spherical particles, of typically several micrometers in diameter, exhibit a very porous substructure using a larger magnification (Fig. 1b). This original substructure accommodates a quite perfect sphere with acicular crystallites disposed radially, and having typically a mean diameter of 50–100 Å and a total length around 500 Å. This explains a mean coherent size around 161 Å determined from the XRD patterns, and consequently points out that these acicular crystals are composed of only one coherent domain on an average. Such vaterite particles would probably exhibit very high specific surfaces. The calcite crystals exhibit step-like edges due to the interpenetration of the constituting rhombs (Fig. 1c). The XRD mean size is also observed to be smaller than the calcite crystals seen by SEM, and accounts for crystal imperfections visible as straight lines on such images.

In the presence of PAA at 25 °C (Fig. 2a), one can observe that the previous calcite and vaterite mixture has been modified. On one hand, the calcite rhombs, although exhibiting less interpenetration, show less regular faces with more steps and porosities. On the other hand, the vaterite particles agglomerate in overall raspberry shapes

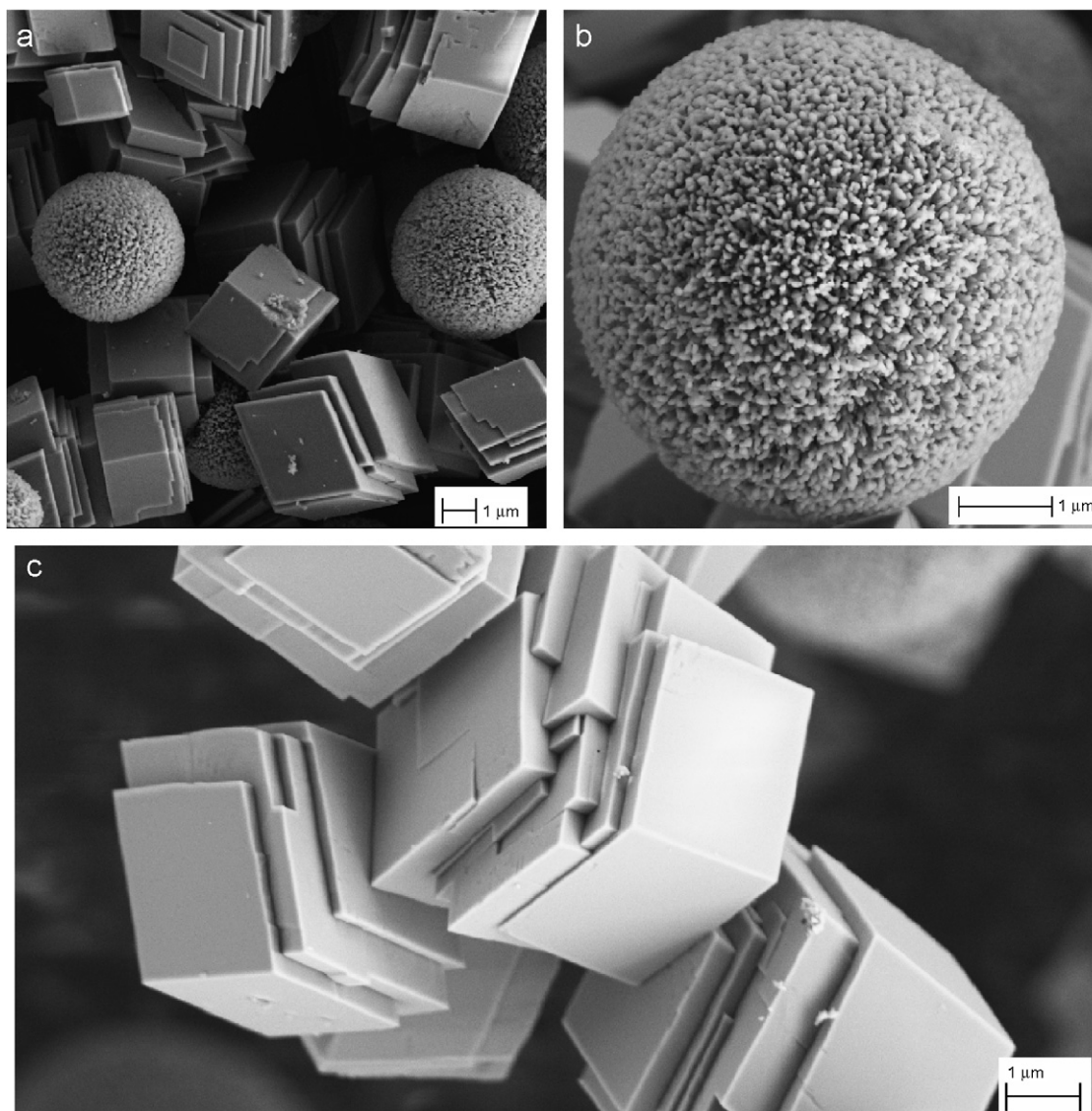


Fig. 1. SEM backscattered images of CaCO_3 particles synthesized at 25°C without PAA incorporation. (a) Low-magnification image, and zoom on (b) vaterite spheres and (c) calcite interpenetrated rhombs.

of about $15\mu\text{m}$ in widths, each initially individual vaterite sphere being deformed (Fig. 2b). The calcite particles have grown to around $10\text{-}\mu\text{m}$ edged rhombs (Fig. 2c). The difference in particle shape is clearly due to the presence of PAA in the solution. On PAA addition at this temperature, calcite is destabilized in volume but results in 10 times larger rhombs on an average with less acute edges and faces, and correlatively vaterite growth is favoured up to 50% in volume, but with deformed spheres that glue together in raspberry-like conglomerates. The refinement converges to a reasonably good solution with low reliability factor, and a flat difference curve has been obtained (Fig. 8b). The refinement provides crystallite sizes of $2960(99)$ and $203(3)\text{\AA}$ for calcite and vaterite, respectively. This indicates clearly that the presence of PAA in soft enough conditions (at low enough temperatures) helps both calcite and vaterite growing, with an overall volumic balance in favour of vaterite. This change in crystal habits

is accompanied by a reduction of cell parameters for calcite (with a 0.075% volume decrease, Table 1) as a result of the PAA–calcite interaction, while vaterite unit cell increases in volume in 0.23%.

3.2. Effect of PAA on CaCO_3 polymorphs at 50°C

Fig. 3a shows the morphology of CaCO_3 particles produced at 50°C without PAA. At this temperature, a mixture of three types of particle shapes is observed: calcite rhombs exhibiting an average edge size of nearly $5\mu\text{m}$ (Fig. 3b), raspberry agglomerates of vaterite with an average diameter of $10\mu\text{m}$ (Fig. 3c) and cauliflower-shaped particles of aragonite with an average diameter around $20\mu\text{m}$ (Fig. 3d). The rhombic calcite particles exhibit more regular shapes than at 25°C without PAA, and in particular interpenetration of rhombs is no longer visible. However, calcite crystals show starting erosion from the

Table 1

Refined parameters obtained by Rietveld refinement and quantitative phase analysis using MAUD

Phase	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Vol. fraction	Crystallite mean isotropic size (Å)	Rb (%), Rw (%), <i>R</i> _{exp} (%), <i>X</i> ²
25 °C, without PAA.25 °C, without PAA.						
Calcite	4.9948(2)		17.0814(8)	0.71(1)	870(5)	6.53, 8.18, 5.34, 1.53
Vaterite	4.1236(9)		8.476(4)	0.29(1)	161(3)	
25 °C, with PAA.						
Calcite	4.9934(1)		17.0780(7)	0.495(6)	2960(99)	9.79, 12.34, 4.85, 6.60
Vaterite	4.1280(4)		8.478(2)	0.505(6)	203(3)	
50 °C, without PAA.						
Calcite	4.9962(2)		17.086(1)	0.47(3)	999(18)	6.81, 8.40, 5.33, 2.46
Vaterite	4.1232(5)		8.484(2)	0.46(3)	216(5)	
Aragonite	4.963(2)	7.953(4)	5.758(2)	0.07(6)	433(55)	
50 °C, with PAA.						
Calcite	4.9909(2)		17.067(1)	0.102(2)	3900(350)	9.84, 12.24, 4.55, 7.18
Vaterite	4.1281(2)		8.474(1)	0.79(1)	438(6)	
Aragonite	4.963(1)	7.953(3)	5.758(2)	0.108(3)	626(27)	
80 °C, without PAA.						
Calcite	4.9898(3)		17.062(1)	0.069(1)	1975(269)	5.05, 6.86, 4.74, 2.28
Vaterite	4.1273(3)		8.4653(6)	0.127(6)	581(56)	
Aragonite	4.9601(1)	7.9721(2)	5.7496(2)	0.80(7)	443(4)	
80 °C, with PAA.						
Calcite	4.9876(3)		17.048(1)	0.087(4)	1569(91)	7.25, 9.17, 4.84, 3.57
Vaterite	4.132(2)		8.46(2)	0.015(3)	477(97)	
Aragonite	4.9589(1)	7.9705(2)	5.7446(1)	0.89(1)	472(2)	

Parentheses indicate the estimated standard deviation on the last digit(s) of the parameters.

rhombs' face centres inward, acting as small slabs removal. This face centred erosion (FCE) could come from a larger solubility due to temperature, eventually helped by the presence of specific crystalline defects in the centres of the rhomb faces. X-ray quantitative phase analysis (Fig. 8c) indicates 47(3)% of calcite, 46(3)% of vaterite and 7(3)% of aragonite, which is coherent with the visual proportions of SEM images, pointing out that calcite transformation is operated for $\frac{2}{3}$ and $\frac{1}{3}$ approximately into vaterite and aragonite at this temperature. The crystallite sizes are 999(18) Å for calcite, 216(5) Å for vaterite and 433(55) Å for aragonite. The increase in mean crystallite sizes of calcite and vaterite (around 15% and 34%, respectively) is neatly in favour of vaterite formation compared to the sample elaborated at 25 °C without PAA. This is linked to the progressive equilibrium shift towards vaterite formation at a larger temperature.

At this temperature of 50 °C, PAA incorporation transforms the cauliflower-shaped particles of aragonite into dendritic particles with an average length of 10 µm (Fig. 4a) and the raspberry-like vaterite opens into flower-like conglomerates (Fig. 4b) with an average diameter of 5 µm. Such flower-like configuration has already been observed [31] on an eggshell membrane. A small amount of rhombic calcite is observed (Fig. 4c), on which we see again the porosity observed at 25 °C in the presence of PAA, together with the FCE effect. This means that FCE is not influenced by PAA but temperature, the former influencing more the internal crystallization of the polymorphs. Quantitative phase analysis (Fig. 8d) shows a strong

decrease of the volume fraction of calcite in favour of vaterite, and to a lesser extent of aragonite. We can also see a significant increase of the crystallites size of calcite (3900(350) Å) and vaterite (438(6) Å) which confirms the beneficial effect of PAA incorporation for crystal growing, as already observed at 25 °C. A decrease in calcite unit-cell volume of 0.32%, while a 0.1% increase of the unit-cell volume of vaterite are observed, and aragonite unit-cell remains unaffected in our resolution limit. The effect of PAA inclusion on vaterite growth and calcite destabilization is then observed among the selected CaCO₃ polymorphs. Furthermore, PAA inclusion in vaterite is anisotropic, operating a tensile effect on the cell parameter, while a compression on *c*. This is coherent with carbonate groups parallel to the *c*-axis in vaterite [32], and PAA bounding to oxygen planes of the C–O groups along the *a*-axis. Similar unit-cells distortion has already been observed in biogenic aragonite crystals, but to a lesser extent [33], using high-resolution diffraction. They have been attributed to aplanarity of the carbonate groups, resulting from interaction between organic macromolecules and growing crystallites during biomineralization. In our case such an interaction is also revealed between PAA and the inorganic phases, and is visible for the vaterite allotropic form of calcium carbonate.

3.3. Effect of PAA on CaCO₃ polymorphs at 80 °C

Fig. 5 shows the morphology of CaCO₃ particles at 80 °C without PAA. Aragonite cauliflowers continued to grow

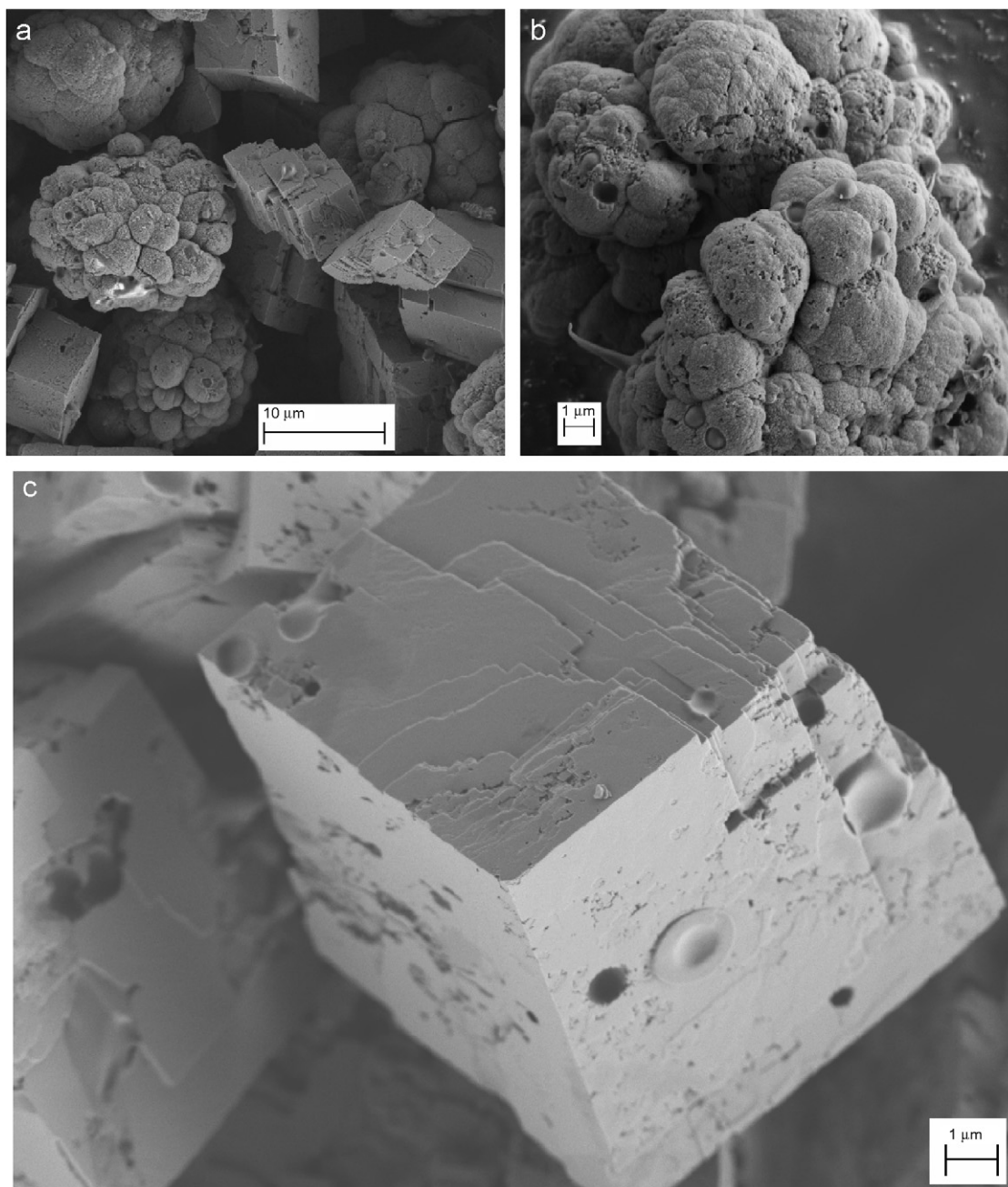


Fig. 2. SEM backscattered images of CaCO_3 particles synthesized at 25°C in the presence of PAA. (a) Low-magnification image, and zoom on (b) vaterite raspberries and (c) calcite regular but porous rhombs.

into acicular crystals at this temperature (Fig. 5a), with an average length of typically $5\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$, and a smaller mean dimension less than $1\text{ }\mu\text{m}$. A small amount of calcite particles with a perfect $2\text{--}4\text{ }\mu\text{m}$ -edge rhombohedral shape and a small amount of vaterite exhibiting a sponge-like shape (Fig. 5b) are also observed. The volume fractions are (Fig. 8e) $6.9(1)\%$, $12.7(6)\%$, and $80(7)\%$ for calcite, vaterite, and aragonite, respectively. As usual at larger temperatures, aragonite formation is favoured at the expense of the two other phases, linked to the increase in calcium coordination at larger temperatures. The cell parameters of the aragonite are the closest to the bulk

parameter values, as expected for its better crystallization at this temperature.

With PAA (Fig. 6), aragonite needles are cut into smaller pieces of around $4\text{ }\mu\text{m}$ in length and small amounts of calcite and vaterite are observed, with a global further increase of aragonite content to $89(1)\%$ in volume. The crystallite sizes are lowered with PAA incorporation for calcite and vaterite, correlatively, with their destabilization at this temperature (this size decreasing is already observed without PAA compared to the 50°C sample). This destabilization is also underlined by the unit-cell decrease of calcite, whereas the unit cell volume of the remaining

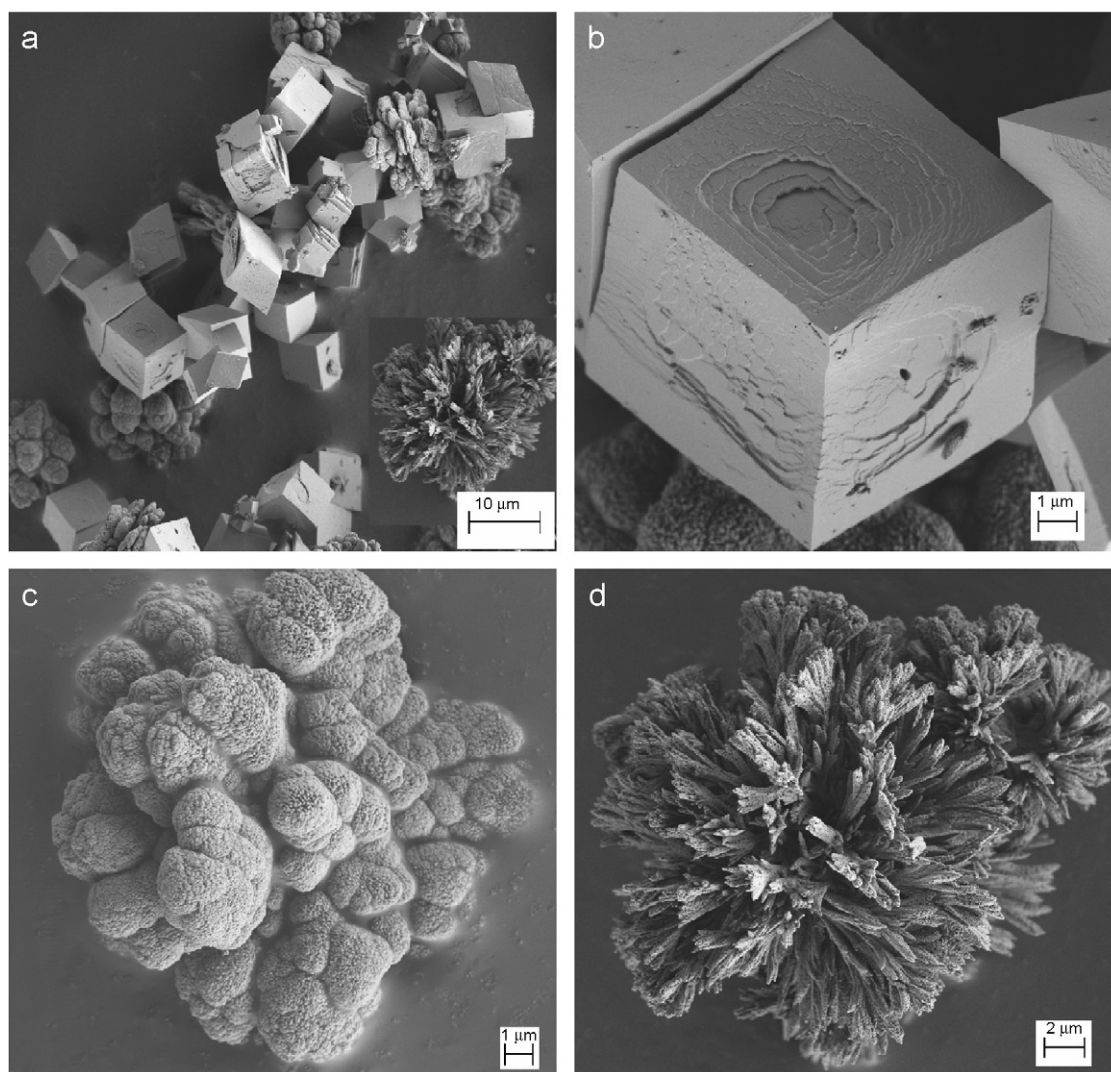


Fig. 3. SEM backscattered images of CaCO_3 particles synthesized at 50°C without PAA incorporation. (a) Low-magnification image and zoom on (b) calcite regular rhombs with FCE, (c) vaterite raspberries, and (d) aragonite cauliflowers.

vaterite still increases in the presence of PAA, anisotropically like at 50°C .

3.4. Effect of PAA on crystallization behaviours and morphologies of CaCO_3 crystals

Full mechanisms of how PAA controls CaCO_3 crystal growth for the three polymorphs are still matter of conjectures. From the work of Pan et al. [34] we chose to use low concentrations of PAA in the solution in order to ascertain its complete dissociation, and liberate H^+ protons in the solution following the reaction:



In the resulting acidic conditions, CaCl_2 solubility is increased, giving rise to more Ca^{2+} ions in the solution that serve the formation of PAA-Ca^+ polyelectrolyte complexes in the solution via the following reaction:



It is well known that aragonite needle-like crystals predominately grow in the direction of their c -axes upon crystallization from supersaturated solution [32,35]. The complexes resulting from reaction (2) are rapidly formed, and it seems reasonable to hypothesize that this reaction takes place wherever highly energetic sites are present. In the case of aragonite such sites are found preferentially on faces parallel to the c -axes, i.e. where oxygen atoms from carbonate groups are most located. Resultantly, complexes' adsorption on these faces block further growth perpendicularly to the needle axes and prevent aragonite transformation into calcite, giving rise to an increase in aragonite content. Under temperature conditions for which aragonite acicular crystals nucleate, i.e. from around 40°C on, crystal shapes are kept as needle-like [36], either as isolated needles (Fig. 6) or as dendrite-like aggregates (Fig. 4a), depending on the temperature of the solution, with larger affinity to grow as single needles for larger temperatures.

A similar interpretation can be carried out for vaterite, though the crystal shapes differ. In vaterite, oxygen sites

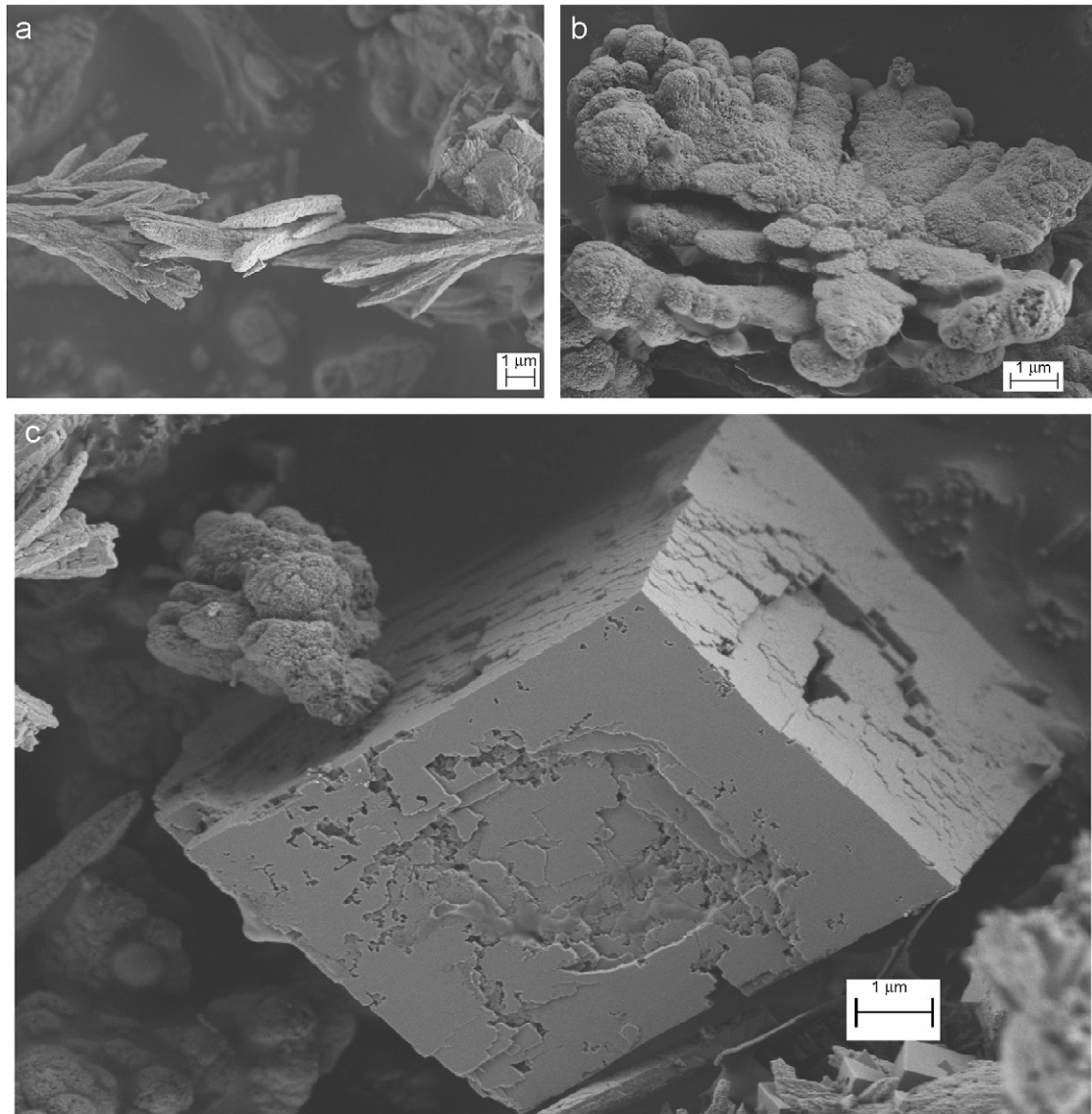


Fig. 4. SEM backscattered images of CaCO_3 particles synthesized at 50 °C in the presence of PAA. Zoom on (a) aragonite dendrites, (b) vaterite flowers, and (c) calcite porous rhombs with FCE.

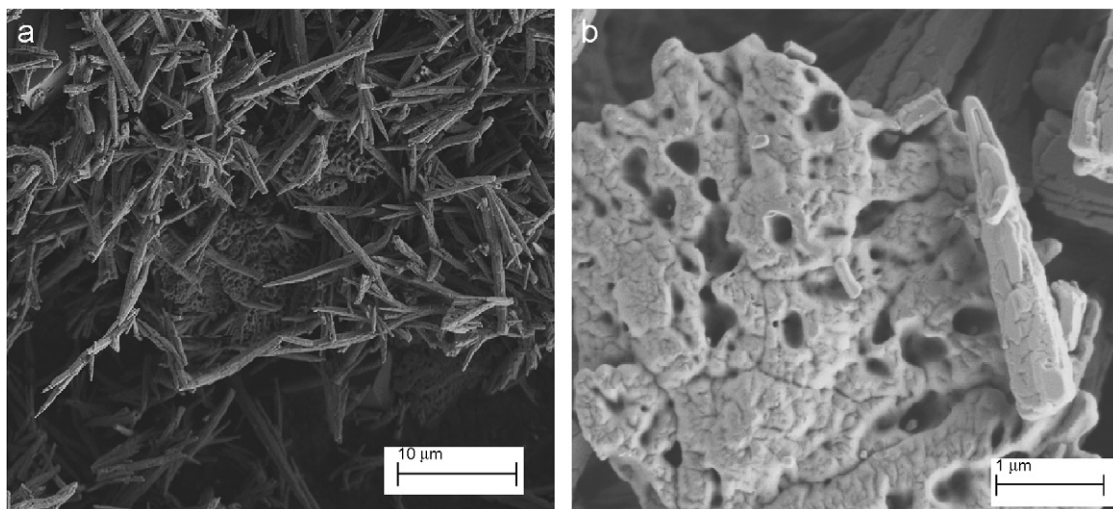


Fig. 5. SEM backscattered images of CaCO_3 particles synthesized at 80 °C without PAA incorporation: (a) acicular aragonite particles with some calcite rhombs, and (b) vaterite sponges.

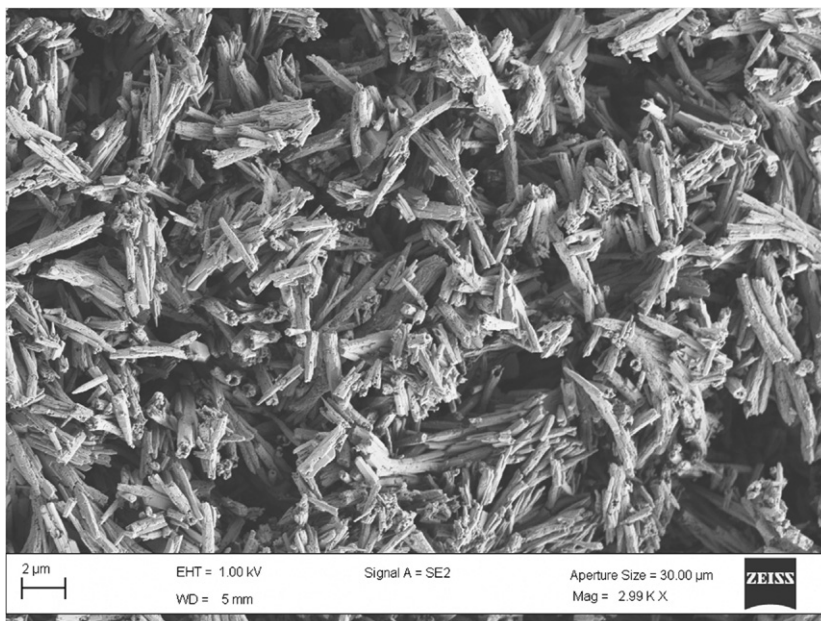


Fig. 6. SEM backscattered images of CaCO_3 particles synthesized at 80 °C in the presence of PAA. Only aragonite needles are observed.

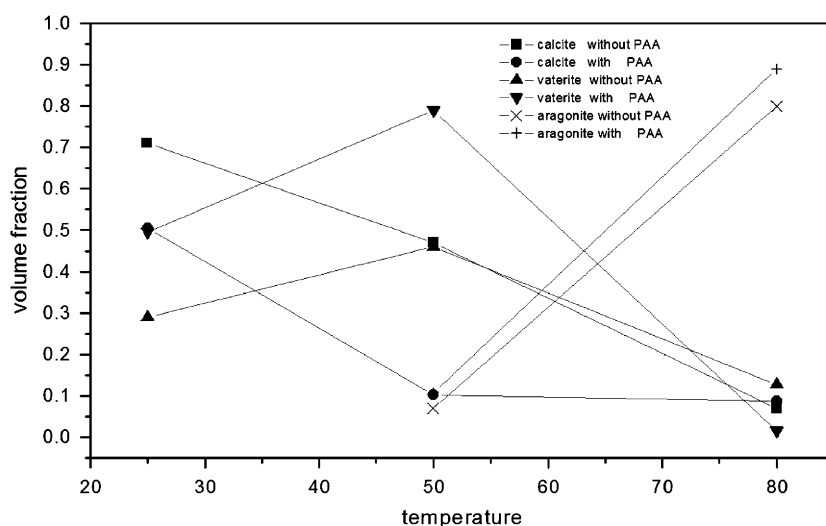


Fig. 7. Volume fraction of CaCO_3 polymorphs in the presence or not of PAA versus temperature.

also occur along faces parallel to the c -axes, and this phase is by far the less thermodynamically stable over the three polymorphs. It is then coherent in the energetic considerations of the previous paragraph that PAA complexes adsorb preferentially on vaterite as far as it is nucleated for a given temperature. At low temperatures (25 °C), the porosities of the sphere-like vaterite particles (Fig. 1b) are filled by further vaterite growing under PAA complexes, giving rise to the raspberry shapes by aggregation of several spheres. At intermediate temperatures (50 °C) for which vaterite is favored, the initial rounded conglomerates (without PAA, Fig. 3c) develop further under PAA influence. At larger temperatures vaterite is destabilized.

When PAA is used, the roughness of the calcite faces increases. This can be explained by the fact that the formation of the polyelectrolyte complexes decreases the Ca^{+2} -free ions in the solution. Pan et al. [37] observed a similar erosion behaviour of calcite rhombs when only PAA is used, giving rise to rough rhombs with uneven surfaces due to strong interactions between PAA carboxyl acid groups and CaCO_3 . Their experiments resulted in similar mean diameters of the calcite grains, even if the latter were transformed into hollow spheres with addition of surfactants. In our conditions, calcite dissolves under acidic conditions, at the benefit of the complex and aragonite and vaterite formations, depending on the temperature.

3.5. Volume fractions variation in the presence or not of PAA

The volume fraction of the different polymorphs versus temperature, in the presence or not of PAA, is shown in Fig. 7. Without PAA, the volume fraction of calcite

decreases linearly with temperature, varying from 71% at 25 °C to practically less than 10% at 80 °C. The presence of PAA decreases even more the volume fraction of this most stable phase from less than 50% at 25 °C to 10% at 50 °C. Concerning vaterite, one can observe a strong increase of this phase fraction from 25 to 50 °C, but an even more

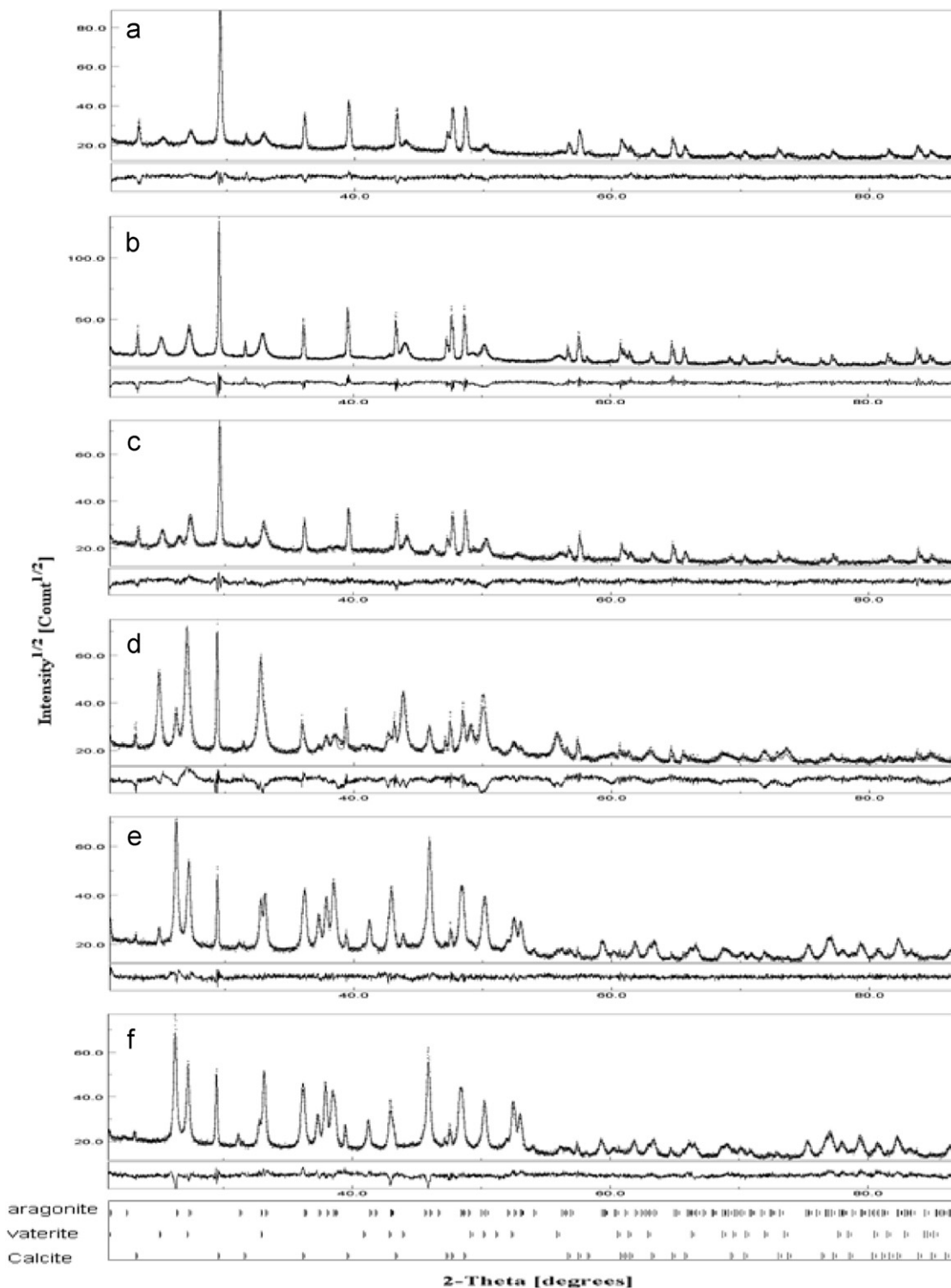


Fig. 8. Calculated (lines), observed (dots), and difference curves after the last cycle of Rietveld refinement for quantitative phase analysis: (a) 25 °C without PAA; (b) 25 °C with PAA; (c) 50 °C without PAA; (d) 50 °C with PAA; (e) 80 °C without PAA; and (f) 80 °C with PAA.

abrupt decrease from 50 to 80 °C than for calcite, a decrease amplified by the presence of PAA. Vaterite is then favoured by PAA incorporation at middle temperatures, but this PAA effect is reverse at temperatures larger than typically 70 °C. The aragonite phase also benefits from PAA incorporation, as soon as the phase can form in large enough volumes to be detected (50 °C), and the effect of PAA accentuates at the largest temperatures probed (Fig. 8).

4. Conclusion

The PAA and the temperature have been used as templates to induce CaCO₃ crystal growth. Various morphologies of CaCO₃ particles, such as rhombohedral, spherical, cauliflower, needles- and sponge-like, have been elaborated in the 25–80 °C temperature range by a simple method, which provides an easy route to the monitoring of CaCO₃ morphologies. Our results indicate that PAA can shift the chemical equilibrium between the allotropic forms of CaCO₃, thereby increasing vaterite and aragonite fractions depending on the temperature used. This result could be used in places where calcite is undesired. PAA can also control crystal sizes, quality, and shapes, via processes that modify unit-cell parameters of the respective phases. There is then a strong interaction of PAA with CaCO₃ that could help understanding the growth of natural biominerals.

References

- [1] J.D. Currey, J.D. Talor, *J. Zool. London* 173 (1974) 395.
- [2] J.D. Currey, A.J. Kohn, *J. Mater. Sci.* 11 (1976) 1615.
- [3] J.D. Currey, *J. Zool. London* 180 (1976) 445.
- [4] K. Naka, Y. Chujo, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3245.
- [5] W. Murphy, D.J. Mooney, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 1990.
- [6] B. Pokroy, E. Zolotoyabko, N. Adir, *Biomacromolecules* 7 (2006) 550.
- [7] C.M. Zaremba, A.M. Belcher, M. Fritz, Y. Li, S. Mann, P.K. Hansma, D.E. Morse, J.S. Speck, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 8 (1996) 679.
- [8] S. Weiner, L. Addadi, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 689.
- [9] A. Sugawara, T. Kato, *Chem. Commun.* (2000) 487.
- [10] A.W. Xu, M. Antonietti, H. Gölfen, Y.P. Fang, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 903.
- [11] T. Hirai, S. Hariguchi, I. Komassawa, *Langmuir* 13 (1997) 6650.
- [12] N. Gehrke, H. Gölfen, N. Pinna, M. Antonietti, N. Nassif, *Cryst. Growth Des.* 5 (2005) 1317.
- [13] M. Lei, W.H. Tang, J.G. Yu, *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 656.
- [14] S. Paria, K.C. Khilar, *Adv. Colloid Interf. Sci.* 110 (2004) 75.
- [15] N. Hosoda, A. Sugawara, T. Kato, *Macromolecules* 36 (2003) 6449.
- [16] S. Zhang, K.E. Gonsalves, *Langmuir* 14 (1998) 676.
- [17] Q. Shen, Y. Chen, H. Wei, Y. Zhao, D. Wang, D. Xu, *Cryst. Growth Des.* 5 (2005) 1387.
- [18] Y. Guo, L. Yang, X. Yang, X. Zhang, S. Zhu, K. Jiang, *Macromol. Biosci.* 3 (2003) 163.
- [19] A. Sugawara, T. Ishii, T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 5299.
- [20] J.P. Canselier, *J. Dispers. Sci. Technol.* 14 (1993) 625.
- [21] D. Stitic, N. Filipovic-Vincekovic, H. Füredi-Milhofer, *J. Crystal Growth* 114 (1991) 118.
- [22] D. Stitic, N. Filipovic-Vincekovic, R. Babić-Ivancic, L. Tusek-Bozic, *J. Crystal Growth* 133 (1993) 189.
- [23] M.J.J.M. Van Kemenade, P.L. De Bruyn, *Colloids Surf. A* 36 (1989) 359.
- [24] H. Füredi-Milhofer, A. Kamyshyn, N. Garti, *J. Crystal Growth* 198/199 (1999) 1365.
- [25] J. Yano, H. Furedi-Milhofer, E. Wachtel, N. Garti, *Langmuir* 16 (2000) 9996.
- [26] J. Yu, M. Lei, B. Cheng, X. Zhao, *J. Crystal Growth* 261 (2004) 566.
- [27] X. Zhang, Z. Zhang, Y. Yan, *J. Crystal Growth* 274 (2005) 550.
- [28] H.M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* 22 (1967) 151.
- [29] R.A. Young, *The Rietveld Method*, IUCr, Oxford University Press, Oxford, UK, 1993.
- [30] Program MAUD. Available from: <<http://www.ing.unitn.it/~luttero/maud>>.
- [31] M. Takiguchi, K. Igarashi, M. Azuma, H. Ooshima, *Cryst. Growth and Des.* 6 (12) (2006) 2754.
- [32] S.R. Kamhi, *Acta Crystallogr.* 16 (1963) 770.
- [33] B. Pokroy, J.S. Fieramosca, R.B. Von Dreele, A.N. Fitch, E.N. Caspi, E. Zolotoyabko, *Chem. Mater.* 19 (2007) 3244.
- [34] Y. Pan, X. Zhao, Y. Sheng, C. Wang, Y. Deng, X. Ma, Y. Liu, Z. Wang, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 297 (2007) 198.
- [35] A. Schwartz, D. Eckart, J.O. Connel, K. Francis, *Mater. Res. Bull.* 6 (1971) 1341.
- [36] Y. Ota, S. Inui, T. Iwashita, T. Kusaga, Y. Abe, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 1983.
- [37] Y. Pan, X. Zhao, Y. Guo, X. Lv, S. Ren, M. Yuan, Z. Wang, *Mater. Lett.* 61 (2007) 2810.

Résumé

Le développement considérable réalisé ces dix dernières années dans les techniques de diffraction sur des échantillons sous forme de poudre même très texturés (temps d'enregistrement raisonnable et très bonne résolution) et les progrès fascinants des moyens de calcul sur des machines individuelles rendent possible l'accès à des informations précises et avec des temps de calcul raisonnablement courts. Dans ce travail, nous avons appliqué l'analyse combinée basée sur la méthode de Rietveld pour étudier des échantillons de carbonates de calcium naturels de coquilles de certaines espèces de mollusques (structure, texture, tailles anisotropes...etc.) et synthétiques par biomimétisme dans le but de comprendre l'influence des différents facteurs intervenants dans la croissance et la forme des grains des différents polymorphes de CaCO_3 . Dans les échantillons naturels, nous avons clairement mis en évidence l'existence de déformations de mailles cristallines dues à la présence des macromolécules intra-cristallines et extra-cristallines, en complément d'études du même genre réalisées sur des échantillons broyés. Dans les échantillons synthétiques obtenus par une méthode de synthèse simple, nous avons analysé l'effet de l'ajout d'acide polyacrylique, en termes de modulateur de croissance des polymorphes de CaCO_3 . La simulation des diagrammes de diffraction anisotropes réalisée sur ces deux types d'échantillons nous a permis d'accéder aux informations pertinentes de façon précise (tailles anisotropes des cristallites, structure, texture, proportion volumique des polymorphes).

Title: Simulation of X-ray diffraction diagrams using the combined Analysis method: Application to the CaCO_3 system.

Abstract

The tremendous development of powder diffraction techniques achieved over the last ten years even operational on strongly textured samples within good resolutions, together with the fascinating development of individual calculating capabilities, make it possible to access precise information in reasonably short times. In this work, we apply the combined analysis based on the Rietveld method to study samples of natural calcium carbonates from two living species of molluscan shells and of synthetic CaCO_3 in order to understand the influence of the different parameters in the growth and shape of the crystallites of the different polymorphs of CaCO_3 . In natural species we clearly put into evidence the existence of distortions of crystalline cells due to the presence of the intra- and extra-crystalline macromolecules, in opposition with similar studies operated on powderised samples. In synthetic samples we studied, using a simple synthesis method and taking as a model the polyacrylic acid, the role of the soluble macromolecules in the growth of the CaCO_3 polymorphs. The simulation of the anisotropic diffraction diagrams on both sample types allowed us to reach pertaining information within good precision (anisotropic sizes of the crystallites, structure, texture, volume fraction of the polymorphs).

Mots-clefs: Minéralisation (Biologie), Carbonate de Calcium, Méthode de Rietveld, Analyse de texture, Diffraction rayons-X, Aragonite, Analyse Combinée, *Charonia lampas lampas*, *Pinctada maxima*.

Spécialité : Milieux Denses et Matériaux

Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux, CRISMAT-UMR 6508 (France).
Laboratoire de Physique Théorique Université de Bejaia (Algérie).