Zeitschrift: Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie

Band: 62 (1982)

Heft: 3

Artikel: Etudes cristallochimiques de l'apatite d'une fente alpine, La Fibbia, Massif du St-Gothard

Autor: Baumer, Alain / Klee, Wilfrid / Lapraz, Dominique

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-47976

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 11.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 62, 353-363, 1982

Etudes cristallochimiques de l'apatite d'une fente alpine, La Fibbia, Massif du St-Gothard

par *Alain Baumer*[1], *Wilfrid Klee*[2], *Dominique Lapraz*[3], *Josef Mullis*[4] et *Roland Oberhänsli*[5]

Abstract

An apatite from an alpine cavity at La Fibbia (St. Gothard, Switzerland) was examined by microthermometry, with an electron microprobe, by X-ray diffraction and by infrared spectroscopy. The mineral is a fluorapatite with some replacement of fluoride by hydroxyl and of phosphate by carbonate ions. The apatite is thermoluminescent, the effect being mainly due to the presence of Mn^{2+}. An consideration of the parageneses and a study of the fluid inclusions showed that the mineral was formed at temperatures between 380 and 420°C and at pressures between 1.5 and $2.0 \cdot 10^8$ N/m^2. From the crystal form and other observations it can be deduced that the growth rate was low. It appears that the supersaturation was the result of a steady decrease in pressure.

Résumé

L'apatite d'une cavité alpine de La Fibbia (St-Gothard, Suisse) est examinée par microthermométrie, analyses à la microsonde, diffraction RX et spectroscopie infra-rouge. Le minéral est une fluorapatite avec quelques remplacements du fluor par des ions hydroxyles et des phosphates par des ions carbonates. L'apatite est thermoluminescente, l'effet étant dû principalement à la présence de Mn^{2+}. Une détermination des paragenèses et une étude des inclusions fluides montrent que le minéral s'est formé à des températures comprises entre 380 et 420°C, et à des pressions comprises entre 1,5 et $2{,}0 \cdot 10^8$ N/m^2. On peut déduire d'après les formes cristallines et d'autres observations que la vitesse de croissance a été lente. Il apparaît que la sursaturation résulte de la diminution régulière de la pression.

---

[1] Laboratoire de Géologie et Géochimie, E.R.A. 888 Transfert de Matière, Parc Valrose, F-06034 Nice Cedex.

[2] Institut für Kristallographie der Universität, Kaiserstrasse 12, D-75 Karlsruhe 1.

[3] Laboratoire de Physique Expérimentale, Parc Valrose, F-06034 Nice Cedex.

[4] Institut de Minéralogie et de Pétrographie, Université de Fribourg, Pérolles, CH-1700 Fribourg.

[5] Labor für Mikroröntgenspektroskopie, Universität Bern, Baltzerstrasse 1, CH-3012 Bern.

INTRODUCTION

Les apatites et plus particulièrement la fluorapatite $Ca_5(PO_4)_3F$, sont des minéraux fréquents dans la nature; on les trouve dans les roches intrusives, dans les pegmatites, dans les roches métamorphiques, dans les veines hydrothermales et dans les roches sédimentaires.

La structure de l'apatite a de nombreuses possibilités de remplacement partiel d'atomes qui sont avec les inclusions des indicateurs géochimiques intéressants du milieu de croissance.

Ce minéral a, suivant les conditions de croissance, un faciès particulier: trapu si la croissance a été lente, et aciculaire si la croissance a été relativement rapide (WYLLIE et al., 1962; ARGIOLAS et BAUMER, 1978).

Dans le cadre général d'une recherche systématique sur les apatites de synthèse et naturelles, nous présentons ici un ensemble de données obtenues par microthermométrie des inclusions, diffraction RX, spectroscopie IR, analyses chimiques par microsonde et thermoluminescence, sur les cristaux des apatites d'une fente alpine de La Fibbia (sud du massif du St-Gothard) qui ont poussé lors du métamorphisme alpin rétrograde.

GÉOLOGIE ET MINÉRALOGIE

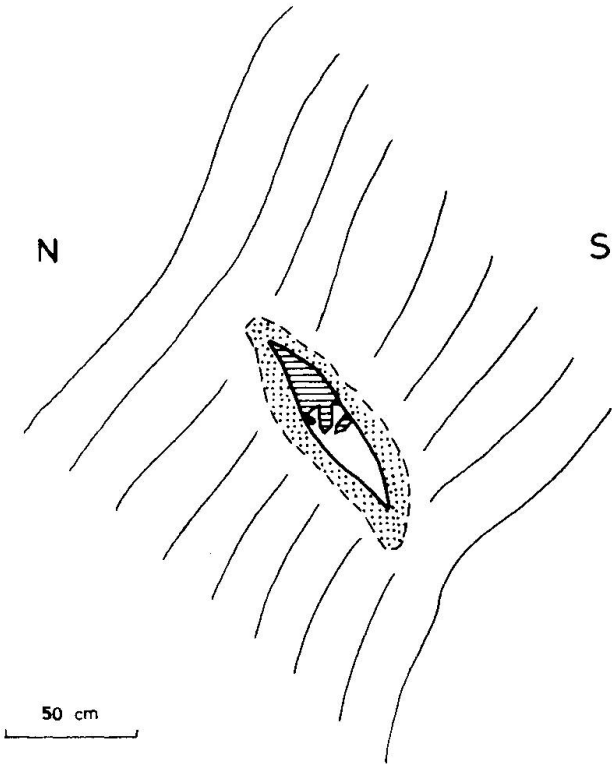
La cavité alpine à apatite est située dans la série de Cavanna dans le massif du St-Gothard, décrite par HAFNER en 1958.

La roche encaissante est un gneiss à mica et feldspath alcalin alternant avec des schistes à hornblende (coord. 685,8/154,7). A proximité de la cavité, la roche a été fortement altérée par action hydrothermale latérale et recimentée essentiellement par de la muscovite et de l'orthose adulaire. Ces derniers font partie de la paragenèse minérale qui cristallisa dans la cavité alpine (fig. 1) durant le métamorphisme rétrograde selon la succession: muscovite, quartz, apatite, orthose adulaire, chlorite, brookite, titanite et limonite (tableau 1).

DESCRIPTION DES CRISTAUX

Les cristaux ont le faciès trapu avec $L/1<1$, ils sont translucides et la taille moyenne est de quelques millimètres.

Les formes associées les plus fréquentes sont les suivantes: le prisme {10.0}, le pinacoïde {00.1} et les dipyramides {10.1}, {20.1} et {11.1}. A l'exception du prisme {11.0} qui est absent, les autres associations sont en bon accord avec les travaux de DONNAY et HARKER (1937) à propos de l'ordre d'apparition des formes cristallines.



Roche encaissante: Gneiss à mica et feldspath alcalin.
Zone altérée et recimentée essentiellement par la phengite et l'orthose adulaire.
Paragenèse minérale, cristallisée essentiellement dans la partie supérieure de la cavité.

Fig. 1 Cavité alpine à apatite de La Fibbia.

MICROTHERMOMÉTRIE

L'étude des inclusions fluides faite dans les quartz par microthermométrie permet de mesurer sous le microscope les températures de changement de phase qui s'effectuent dans les inclusions entre -180 et +600 °C. L'appareil utilisé est une platine CHAIXMECA avec microscope optique à lumière transmise décrit par POTY et al. (1976). Cette méthode met en évidence des variations de composants dans les différentes générations de fluides qui ont contribué à cristalliser la paragenèse minérale de la cavité (tableau 1).

Détermination de l'isochore pour les inclusions de la deuxième génération.

La détermination de l'isochore peut s'obtenir à partir des données de la microthermométrie (T fusion H_2O et T homogénéisation H_2O) et en appliquant les tables de correction de pression publiées par POTTER (1977).

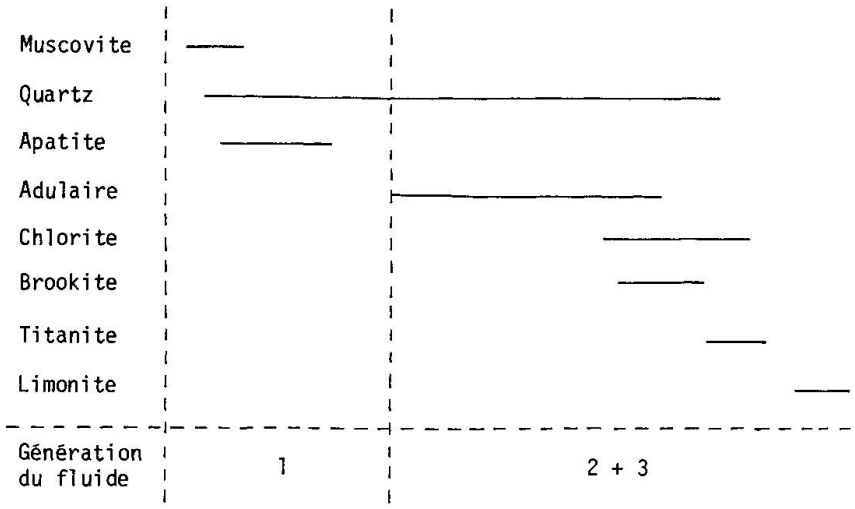
Les résultats présentés sont des moyennes faites à partir de l'étude de 9 inclusions. La température d'homogénéisation des fluides dans les inclusions est de

Tableau 1 Composition des fluides dans les inclusions des cristaux de quartz: évaluation approximative au moyen de la microthermométrie et corrélation avec la paragenèse dans la cavité.

a) Evaluation approximative de la composition des fluides dans les inclusions

Génération du fluide	Mole. % CO_2	Mole. % H_2O	Mole. % NaCl
1	4,8	92,6	2,6
2	1,3	96,0	2,7
3	0,6	97,0	2,4

b) Paragenèse et succession des minéraux



251 ± 1 °C, cette température est le point de départ de l'isochore (figure 2). La température de fusion de la glace est de -5,4 ± 0,1 °C et elle permet de déterminer la salinité en équivalent NaCl de 8,5% (tables de LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1960). En intrapolant les températures d'équilibre des solutions à 5 et 10% en poids NaCl pour différentes pressions selon POTTER (1977) on obtient la pente de l'isochore pour la solution à 8,5% en poids équivalent NaCl (figure 2).

Remarque: La construction de cet isochore ne tient pas compte de faibles teneurs en CO_2 et de la présence de cations autres que Na^+ dans la solution, ce qui pourrait modifier légèrement l'inclinaison de l'isochore.

ANALYSES CHIMIQUES PAR MICROSONDE

Les analyses chimiques ont été effectuées à l'aide d'une microsonde SEMQ combinant les méthodes de dispersion en énergie (EDS) et de dispersion en longueur d'onde (WDS). Les témoins utilisés sont des apatites de synthèse et des

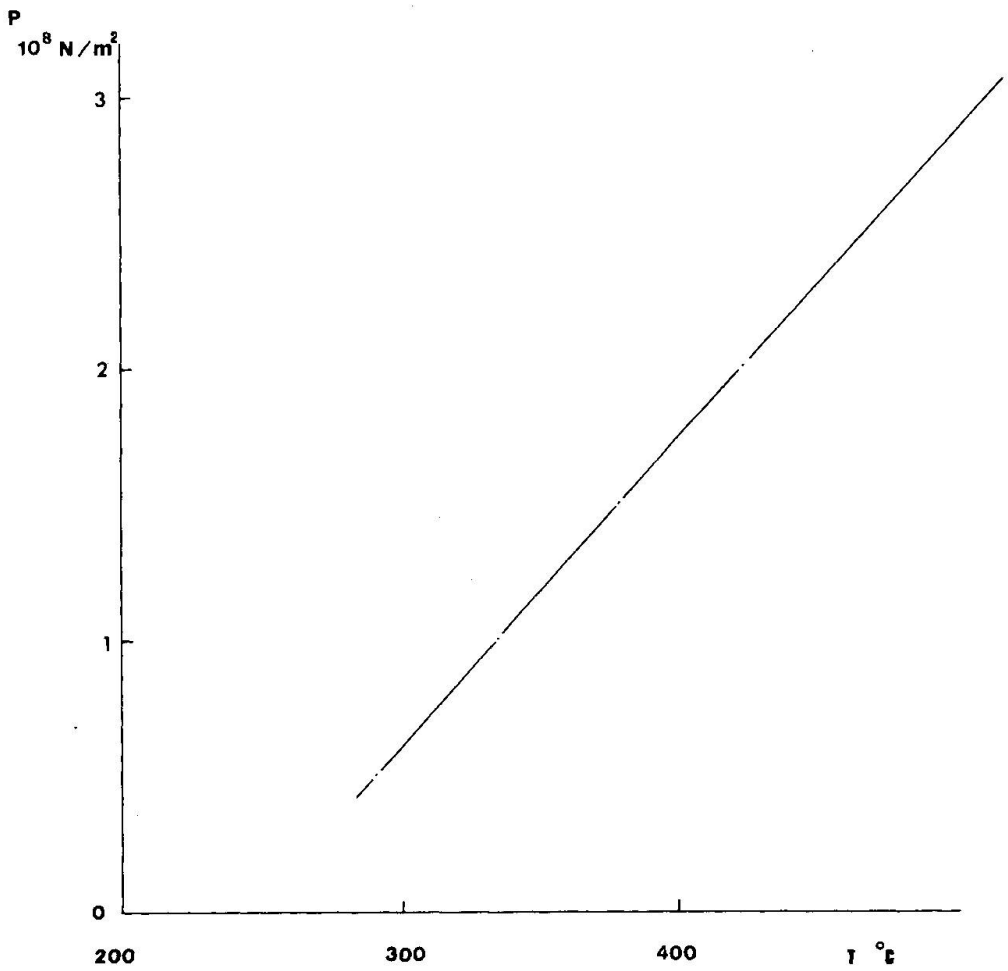


Fig. 2 Détermination de l'isochore pour les inclusions fluides de la 2e génération dans les quartz de La Fibbia.

apatites naturelles. Les analyses ont été traitées par le programme EMMA (GUBSER, 1975) qui effectue une correction physique complète (ZAF). Les données correspondent à la moyenne de 14 analyses:

$$CaO = 56{,}05\%,\ P_2O_5 = 42{,}38\% \text{ et } F = 3{,}37\%$$

Cette apatite est une fluorohydroxyapatite avec F = 3,37% et une teneur en Cl très faible (Cl à la limite de détection de la sonde < 0,02%). En tenant compte des données IR et de la microsonde on peut calculer que cette apatite contient 1 (OH) pour 9 F. Pour le éléments en traces le manganèse est présent avec 0,04%, par contre la teneur en cérium est inférieure à 0,01%. Cette apatite, au point de vue chimique a de grandes similitudes avec d'autres apatites et en particulier les apatites de Llallagua Bolivie, de Haddarn Connecticut USA, de Panasquiera Portugal et de Pulsifer Quarry Maine USA (DUNN, 1977).

DÉTERMINATION DE PARAMÈTRES CRISTALLINS

La mesure de paramètres a et c est effectuée avec une chambre de Guinier en utilisant la radiation Cu $K\alpha_1$.

L'étalon interne est le silicium. Un affinement selon la méthode de moindres carrés a donné les résultats suivants:

$$a = 9{,}375(1)\text{Å} \quad \text{et} \quad c = 6{,}884(1)\text{Å}$$

qui sont typiques d'un fluorapatite assez pure (SUDARSANAN et YOUNG, 1978)

SPECTRES D'ABSORPTION INFRAROUGE

Les spectres I.R. ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Beckman 4250 entre 4000 et 200 cm^{-1}. L'échantillon, en poudre, est dispersé dans le RbI. Voir Fig. 3.

Outre les bandes dues aux vibrations des composants principaux on voit des bandes d'OH^- et de CO_3^{2-}. Selon les travaux de YOUNG et al. (1969) et de FREUND et KNOBEL (1977) les bandes à 3540 et 746 cm^{-1} sont typiques des ions OH^- entourés par des ions F^- dans les canaux de la structure de l'apatite. Une détermination approximative de la teneur en OH^- à partir d'un spectre d'un monocristal selon la méthode utilisée par KLEE (1974) a montré que 1 à 2% des ions dans les canaux sont des ions OH^-. Cette teneur est supérieure à celle trouvée pour

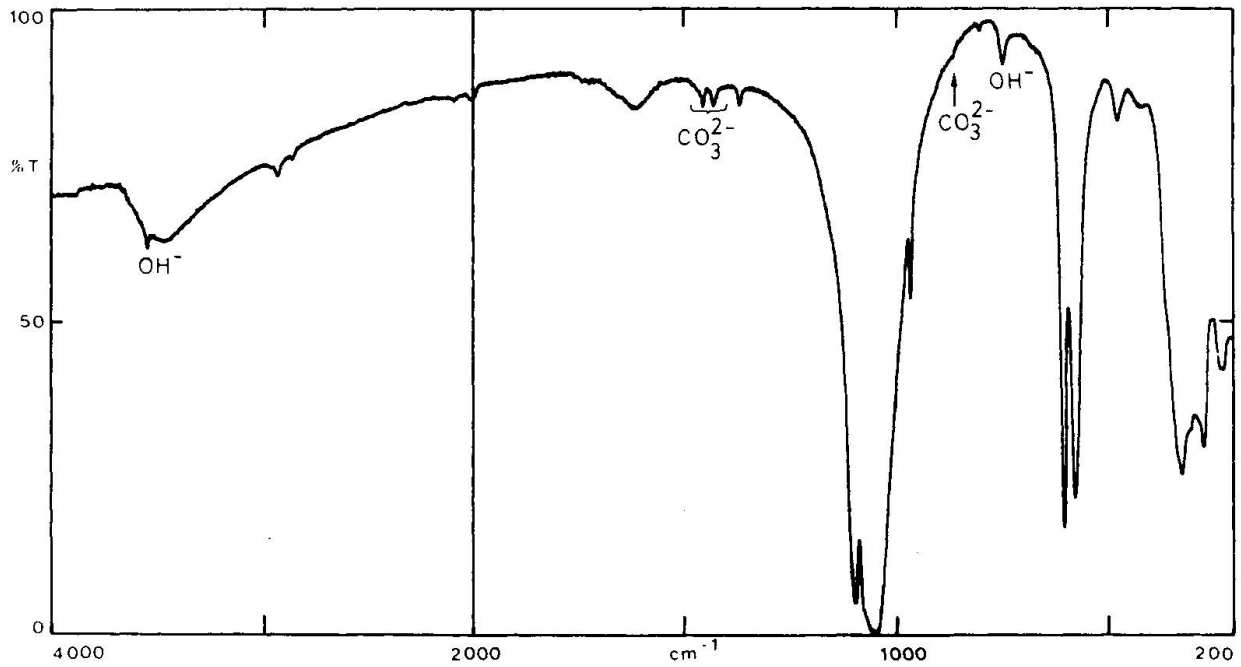


Fig. 3 Spectre infra-rouge de l'apatite de La Fibbia dans des pastilles de Rb I.

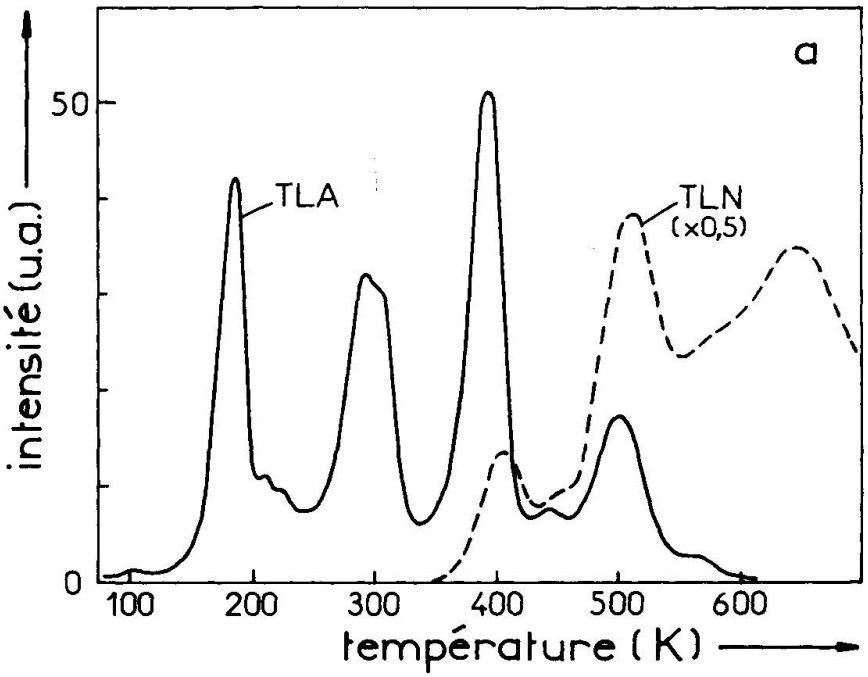


Fig. 4a Courbes de thermoluminescence naturelle (TLN) et artificielle (TLA) après irradiation X à 77 K de l'apatite.

l'apatite de Durango (KLEE, 1974). Quant aux carbonates, les bandes à 1452 et 1428 ainsi que la bande à 865 cm^{-1} sont typiques des ions CO_3^{2-} remplaçant des ions PO_4^{3-} dans la structure de l'apatite (BONEL, 1972). Une comparaison avec les résultats de STADLER (1981) qui a analysé quelques hydroxyapatites carbonatées par spectroscopie infrarouge ainsi que par voie chimique permet d'estimer que moins de 1 % des ions de phosphate sont remplacés par les ions de carbonate.

PROPRIÉTÉS THERMOLUMINESCENTES DE LA FLUORAPATITE (FAP) DE LA FIBBIA

En thermoluminescence naturelle (TLN) cinq pics sont observés, les plus intenses se situant autour de 510 et 645 K (figure 4a).

Après une faible dose (~ 10^4 μC/kg d'irradiation X (~ 25 keV) à 77 K de 2 mg d'échantillon, plusieurs pics intenses de TL (TLA) apparaissent entre 77 et 650 K lors d'un réchauffement constant à 0,5 $K \cdot s^{-1}$ sous vide secondaire (figure 4a). Le pic à 182 K caractérise un niveau métastable de la fluorapatite phosphocalcique, la profondeur énergétique E du piège étant égale à 0,37 eV à 15 % près.

L'étude spectrale des émissions thermoluminescentes réalisées entre 250 et 750 nm, à l'aide de photomultiplicateurs à photocathode type S 13 et S 20 R et

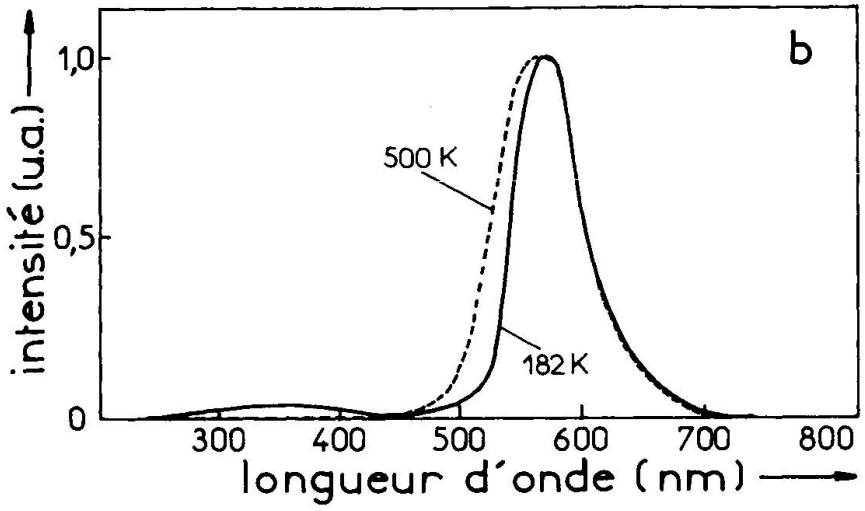


Fig. 4b Etude spectrale du pic 182 et 500 K de thermoluminescence de l'apatite de La Fibbia.

de filtres interférentiels à faibles largeurs de bande (10 à 15 nm), révèle un seul centre d'émission pour la TL de ce cristal: l'ion manganeux Mn^{2+}. Cette émission (figure 4b) est caractérisée par une bande large jaune centrée à 570 nm pour le pic 182 K (562 nm pour 500 K) et de largeur à mi-hauteur de 0,23 eV (0,31 eV). Elle est à attribuer à la transition radiative $^4G(^4T_1) \rightarrow {}^6S(^6A_1)$ de l'ion Mn^{2+} qui se trouve en général dans le site Ca_I.

Notons la présence à 182 K d'une très faible bande d'émission entre 300 et 400 nm: elle peut être due soit au groupement PO_4, soit à l'ion Ce^{3+} dont l'émission prédomine en général, avec celle de l'ion Mn^{2+}, dans la plupart des fluorapatites naturelles, ce qui n'est donc par le cas ici.

En conclusion, nous pouvons dire que les caractéristiques thermoluminescentes de la fluorapatite de La Fibbia sont semblables à celles d'une fluorapatite synthétique ne contenant que du manganèse (> 200 ppm) (LAPRAZ, 1980) et sont proches de celles de la fluorapatite Pulsifier Quarry (Auburn-Maine, USA) où seule l'émission de Mn^{2+} est observée. En effet, le cérium n'a pu être détecté par analyse à la microsonde dans cet échantillon de Pulsifier Quarry lors de nos études.

DISCUSSION ET CONCLUSION

Le quartz et l'apatite, minéraux importants de la paragenèse de cette fente alpine, peuvent apporter des informations utiles quant à l'interprétation des observations géologiques en utilisant les données analytiques (inclusions fluides et cristaux) et morphologiques.

La microthermométrie des inclusions fluides des quartz a permis de définir l'isochore et l'on peut alors, si l'on connaît la température de formation, en déduire la pression, ou inversement.

La température de formation des quartz dans les fissures alpines des Alpes occidentales et centrales a été étudiée par POTY et al. (1974) à partir des rapports K/Na dans les solutions des inclusions fluides. La température de la formation de la partie précoce des quartz du Massif de l'Aar et du St-Gothard est située entre 400–450 °C. En tenant compte de la succession de l'apatite dans la paragenèse par rapport au quartz, on peut envisager pour l'apatite de La Fibbia un intervalle de T de formation compris entre 380–420 °C. Les pressions correspondantes à ces températures sont situées entre 1,5 et $2 \cdot 10^8$ N/m^2.

Durant le métamorphisme rétrograde, une évolution stricte des fluides se manifeste dans les cavités et dans l'ensemble de la roche. Pour la région de La Fibbia, on observe un appauvrissement du CO_2 dans la phase fluide depuis le début jusqu'à la fin de la cristallisation de la paragenèse (tableau I). La variation de composition de cette phase fluide influence l'équilibre d'un minéral avec sa solution et peut ainsi modifier sa cristallisation. Le faciès du minéral pourrait dépendre alors de la vitesse de variation de composition de la solution (la présence de OH^- et de CO_3^{2-} est à noter pour cette apatite).

A part le changement de composition de la phase fluide, l'abaissement de température et de pression durant le métamorphisme rétrograde est le facteur principal qui entraîne la cristallisation des minéraux dans les cavités.

- En ce qui concerne la température, quelques auteurs dont ROUFOSSE et al. (1973) pour la chlorapatite et MENGEOT et al (1973) pour l'hydroxyapatite, ont mesuré des solubilités inverses (diminution avec l'augmentation de la température) pour des milieux HCl-H_2O et H_2O entre 300 et 600 °C à $3–4 \cdot 10^8$ N/m^2. ARGIOLAS (1978) a obtenu la croissance de cristaux de chlorapatite à pression constante par élévation lente de la température, cette expérience vérifie la solubilité inverse de la chlorapatite dans ces conditions expérimentales.
- En revanche, en fonction de la pression, toujours d'après ARGIOLAS (1978) et ARGIOLAS et BAUMER (1978), la solubilité de la chlorapatite est normale: des cristaux de chlorapatite de 3 mm de long sur 2 mm de large ont été obtenus à 600 °C par chute lente de pression (3 jusqu'à $1,3 \cdot 10^8$ N/m^2 en 5 h 30 min).

Pour la fluorapatite, on ne trouve pas de données sur la solubilité pour le domaine P-T qui nous intéresse, mais quelques expériences de synthèse hydrothermale de F apatite (ARGIOLAS, 1978) réalisées à 600 °C et $0,75 \cdot 10^8$ N/m^2 à partir d'un mélange de CaF_2 + P_2O_5 ont permis d'obtenir des cristaux trapus avec les formes suivante: {10.0}, {00.1}, {10.1}, {20.1} et {11.1}. Il y a une bonne similitude de morphologie par rapport aux cristaux d'apatite de La Fibbia. Si l'on se reporte aux taux de surrection du Massif du St-Gothard qui est de 0,6 mm/an dans les derniers 18 millions d'années (WAGNER et al., 1977) on pourrait s'imaginer que la pression lithostatique décroît plus rapidement (en fonction de

l'érosion) que celle dépendant strictement de la température. En considérant que la pression lithostatique est sensiblement égale à la pression du fluide, en tenant compte de la sursaturation de l'apatite par rapport à la phase fluide, et en admettant que dans ces conditions la solubilité de l'apatite est normale par rapport à la pression, on peut penser que la cristallisation de l'apatite est contrôlée plutôt par la baisse de pression. D'autres observations faites dans les Alpes suisses (MULLIS, 1976) montrent que la démixtion des fluides à l'intérieur des cavités est la conséquence d'une chute de pression.

L'ensemble des données montre que l'apatite de La Fibbia est une fluorapatite contenant peu d'ions OH^-. Certains remplacements partiels de PO_4^{3-} par CO_3^{2-} sont mis en évidence par spectrométrie infrarouge. L'étude par thermoluminescence confirme que l'on est bien en présence d'une fluorapatite calcique caractérisée par un pic intense à 180 K, l'activateur principal étant l'ion Mn^{2+}; la présence de cet élément est confirmée par des analyses à la microsonde.

En conclusion, on peut dire que l'apatite de La Fibbia est une apatite hydrothermale dont la croissance s'est effectuée lentement. Cette croissance est la résultante de différents facteurs: composition chimique de la solution dans la cavité, pression et température.

Bibliographie

ARGIOLAS, R. (1978): Morphologie des cristaux d'apatite: influence des conditions expérimentales et implication sur la pétrogenèse. Thèse de doctorat 3e cycle. Nice (120 pages).

ARGIOLAS, R. et BAUMER, A. (1978): Synthèse de chlorapatite par voie hydrothermale: étude de l'influence de la sursaturation sur l'évolution des faciès des cristaux. Can. Minéral. 16. 285–290.

BONEL, G. (1972): Contribution à l'étude de la carbonatation des apatites. Ann. Chim. 7. 127–144.

DONNAY, J. D. H. et HARKER, D. (1937): A new law crystal morphology extending the law of Bravais. Amer. Mineral. 22. 446–467.

DUNN, J. D. (1977): Apatite a guide to species nomenclature. The Mineralogical Record 78–82.

FREUND, F. et KNOBEL, R. M. (1977): Distribution of fluorine in hydroxy-apatite studied by infrared spectroscopy. J. Chem. Soc. Trans. 1136–1140.

GUBSER, R. (1975): Programm EMMA. Computerbibliothek, Petrographie, ETH-Zürich.

HAFNER, ST. (1958): Petrographie des südwestlichen Gotthardmassivs (zwischen St-Gotthard-Pass und Nufenenpass). Schweiz. Petrogr. Mitt. 38. 255–362.

KLEE, W. E. (1974): OH-Ionen in natürlichen Fluorapatiten. N. Jb. Miner. Mh. 3/4 127–143.

LANDOLT-BÖRNSTEIN (1960): Gleichgewichte Dampf-Kondensat und osmotische Phänomene (6. Aufl., 2 Bd., 2. Teil, Bandteil a). Springer Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg.

LAPRAZ, D. (1980): Etude des propriétés thermoluminescentes des apatites $Ca_5(PO_4)_3(OH, Cl$ ou $F)$ et de la calcite; importance des groupements oxygènes et de l'activateur Mn^{2+} (Thèse doctorat d'Etat. Université de Nice, 292 pages).

MENGEOT, M., HARVILL, M. L. et GILLIAN, O. R. (1973): Hydrothermal growth of calcium hydroxyapatite single crystals. J. Crystal Growth 19. 199–203.

MULLIS, J. (1975): Growth conditions of Quartz Crystals from Val d'Illiez (Valais Switzerland). Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 55. 419–430.

MULLIS, J. (1976): Das Wachstumsmilieu der Quarzkristalle im Val d'Illiez (Wallis, Schweiz). Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 56. 219–268.

POTY, B., LEROY, J. et JACHIMOWICZ, L. (1976): Un nouvel appareil pour mesurer des températures sous le microscope: l'installation de microthermomètre Chaixmeca. Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr. 99. 182–186.

POTY, B., STALDER, H.A. et WEISBROD, A.M. (1974): Fluid inclusions studies in quartz form fissures of western and central Alps. Schweiz. Mineral. petrogr. Mitt. 54. 23. 717–752.

POTTER, R.W. (1977): Pressure corrections for fluid-inclusions homogenization temperatures based on the volumetric properties of the system NaCl-H_2O. J. Res. U.S. Geol. Surv. Vol. 5/5. 603-607.

ROUFOSSE, A., HARVILL, M.L., GILLIAN, O.R. et KOSTINER, E. (1973): The hydrothermal crystal growth of chlorapatite. J. Crystal Growth 19. 211–212.

STADLER, H.J. (1981): Beiträge zur Kenntnis der Carbonat-Apatite. Thèse Université de Karlsruhe.

SUDARSANAN, K. et YOUNG, R.A. (1978): Structural interactions of F, Cl and OH in apatites Acta Cryst. *B34*, 1401–1407.

YOUNG, R.A., VAN DER LUGT, W. et ELLIOTT, J.C. (1969): Mechanism for fluorine inhibition of diffusion in hydroxyapatite, Nature *223*, 729–730.

WAGNER, G.A., REIMER, G.M. and JÄGER, E. (1967): Cooling ages derived by apatite fission-track, mica Rb-Sr and K-Ar dating: the uplift and cooling history of the Central Alps. Soc. coop. tipografica, Padova.

WYLLIE, P.J., COX, K.G. et BIGGAR, G.M. (1962): The habit of apatite in synthetic system and igneous rocks.

Manuscrit reçu le 30 octobre 1982.