Données analytiques et géochimiques de cristaux de chlorapatite de synthèse

Autor(en): **Baumer, Alain / Peckett, Andrew / Argiolas, Robert**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **59 (1979)**

Heft 3

PDF erstellt am: **28.03.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-46063

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 59, 239–244, 1979

Données analytiques et géochimiques de cristaux de chlorapatite de synthèse

par *Alain Baumer**, *Andrew Peckett*** et *Robert Argiolas**

Abstract

It is possible to incorporate Mn^{2+} or Ce^{3+} into chlorapatite crystals synthetized by hydrothermal technique. The experimental conditions are: 550–650 °C, 1200 bars.

The analytical data determined by electron - probe microanalysis show that under our experimental conditions the cerium partly takes the place of calcium in a higher proportion than the place taken by manganese in chlorapatite crystals.

Resumé

Il est possible d'incorporer Mn^{2+} ou le Ce^{3+} dans les cristaux de chlorapatite synthétisés par voie hydrothermale. Les conditions expérimentales sont: 550–650 °C, 1200 bars.

Les données analytiques déterminées par microsonde indiquent que dans nos conditions expérimentales le cérium se substitue partiellement au calcium en proportion plus élevée que le manganèse dans les cristaux de chlorapatite.

INTRODUCTION

L'apatite, minéral accessoire significatif des roches, a fait l'objet de nombreuses déterminations analytiques et principalement pour les teneurs en OH, F, Cl EKSTROM (1973), ROEGGE et al. (1974), LATIL (1975), BROWN et PECKETT (1977). Certains auteurs se sont intéressés davantage à la répartition des éléments en trace YOUNG et al. (1969), NASH (1972) et à leur signification par rapport aux phénomènes de différenciation. Nous présentons ici les premiers résultats expérimentaux relatifs à la géochimie de la chlorapatite synthétisée par voie hydrothermale en présence d'ions Mn^{2+} ou Ce^{3+}. Ces éléments ont été choisis parce qu'ils sont fréquemment rencontrés dans les apatites naturelles et

* Laboratoire de Géologie Structurale - Parc Valrose, 06034 Nice, Cédex, France.

** Department of Geological Sciences, University of Durham, Durham DHA 3LE, England.

que leur présence peut conférer à ces cristaux des propriétés thermoluminescentes particulières qui permettent de les déceler même à de très faibles concentrations.

PREPARATIONS ET CONDITIONS EXPERMIMENTALES

Les cristaux de chlorapatite ont été synthétisés dans un domaine température - pression déterminé: $400\,°C < T < 850\,°C$, $P < 3000$ bars, et à partir de trois solutions liquides S_1, S_2 et S_3 qui ont les caractéristiques chimiques suivantes:

$$S_1 = 10\,CaCl_2 - 6\,H_3PO_4 - 143\,H_2O$$
$$S_2 = S_1 + (10^5 \text{ ppm } MnCl_2, 4\,H_2O)$$
$$S_3 = S_1 + (10^4 \text{ ppm } CeCl_3, 6\,H_2O)$$

Pour le mélange S_1 le rapport Ca/P = 1,666 correspond au rapport stoechiométrique rencontré dans la formule idéale des chlorapatites calciques $Ca_5(PO_4)_3Cl$.
Des données antérieures relatives aux cristaux de chlorapatite obtenus avec la solution S_1 ont fait l'objet de quelques publications ARGIOLAS (1978), ARGIOLAS et BAUMER (1978), BAUMER et ARGIOLAS (1978).

RESULTATS ET DISCUSSION

L'introduction du manganèse sous forme de $MnCl_2$, $4\,H_2O$ ou de cérium ($CeCl_3$, $6\,H_2O$) dans le mélange initial S_1 ne produit pas de modifications majeures quant à la morphologie des cristaux ({100}et {110}), ni de modifications de faciès. On retrouve en effet un domaine où les cristaux sont trapus pour les pressions élevées et un domaine où les cristaux sont aciculaires pour les pressions plus faibles. Il est également possible d'obtenir des cristaux aciculaires dans le domaine des cristaux trapus par abaissement rapide de la pression à température constante, et l'on note que la présence de Mn ou Ce ne perturbe pas ce phénomène.

Dans des travaux antérieurs nous avions montré ARGIOLAS et al. (1979) que les cristaux S_1 présentent des signes optiques différents suivant les domaines de formation: les cristaux trapus sont en général de signe positif alors que les cristaux aciculaires sont de signe négatif. L'introduction du manganèse dans le milieu de synthèse ne modifie pas cette anomalie optique observée sur les cristaux, à l'inverse du cérium où l'on constate que la birefringence des cristaux ainsi dopés a toujours une valeur négative qui paraît plus importante que celle qui est observée sur les cristaux non dopés.

RESULTATS ANALYTIQUES OBTENUS PAR MICROSONDE

Les analyses chimiques ont été faites sur des cristaux trapus de quelques centaines de µm de longueur et de quelques dizaines de µm de largeur. La procédure analytique est identique à celle qui a été décrite dans une note précédente BROWN et PECKETT (1977). Les résultats analytiques sont donnés dans le tableau 1.

Tab. 1

CaO	54,11	54,00	53,64	53,84	53,87
P_2O_5	41,02	40,90	40,86	40,78	40,89
Cl	6,78	6,81	6,84	6,74	6,76
MnO	0,0	0,0	0,04	0,02	0,0
CeO_2	0,0	0,002 (?)	0,0	0,001 (?)	0,028
Correction					
O = Cl	1,53	1,54	1,54	1,52	1,53
	100,38	100,17	99,84	99,86	100,02
	non dopés		dopés Mn		dopé Ce-

Les conditions expérimentales ainsi que les formules structurales calculées par la méthode que préconisent Aubouin, Brousse et Lehman (1968, page 232) en prenant O + Cl = 26, sont présentées dans le tableau 2.

Tab. 2

Echantillon		Conditions expérimentales	Formule structurale calculée
S_1	I	550°C - 1000 b - 5 h	$Ca_{10,024}\ P_{5,994}\ Cl_{1,990}\ O_{24}$
	II	650°C - 1200 b - 24 h	$Ca_{10,027}\ P_{5,990}\ Cl_{1,995}\ O_{24}$
S_2	III	650°C - 1200 b - 5 h	$Ca_{9,984}\ Mn_{0,006}\ P_{6,001}\ Cl_{2,009}\ O_{24}$
	IV	650°C - 1200 b - 5 h	$Ca_{10,028}\ M,_{0,003}\ P_{5,991}\ Cl_{1,980}\ O_{24}$
S_3	V	650°C - 1200 b - 5 h	$Ca_{10,015}\ Ce^{3+}{}_{0,002}\ P_{5,996}\ Cl_{1,983}\ O_{24}$

Les formules structurales ont été établies pour la maille élémentaire $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$ qui correspond aux pourcentages théoriques suivants:

$$CaO = 53,79\%,\ P_2O_5 = 40,92 +\ \text{et}\ Cl = 6,82\%.$$

- *Chlorapatites non dopées:* leurs formules sont proches des formules des chlorapatites stoechiométriques. Les très faibles écarts observés par rapport à la formule idéale sont de l'ordre de grandeur de la précision analytique.

- *Chlorapatites dopées au Mn:* on constate un écart important de la concentration de Mn dans le cristal par rapport à celle de la solution. En effet suivant les conditions expérimentales, le rapport est 25 ou 50 fois plus faible dans le cristal que dans la solution. Il semble que le manganèse remplace difficilement le calcium dans l'apatite quand il est introduit en supplément au calcium (S_2). La différence de rayon ionique du Mn^{2+} r = 0,80 Å par rapport à celui du calcium Ca^{2+} r = 0,96 Å paraît responsable de ce faible pourcentage, bien que l'apatite de synthèse totalement manganifère existe ENGEL et al. (1975).

Des études de R.P.E. sur des fluoroapatites de synthèse HEUGHEBERT et al. (1975), et BARATOLI et al. (1976) ont montré que le manganèse remplace d'abord le calcium dans le site Ca I. Les teneurs en MnO dans les apatites naturelles sont rarement très élevées de l'ordre de 0,1%: NASH (1972), PECKETT et BROWN (1977), pourtant, certains échantillons appelés manganapatite ont des teneurs en MnO comprises entre 4,7 et 7,6% PEHRMAN (1939) et VOLBORTH (1954).

- *Chlorapatite dopée au Ce:* La teneur en cérium dans les cristaux est 10 fois moins élevée que dans la solution, pour nos conditions expérimentales. Ces premiers résultats analytiques obtenus par microsonde sur des cristaux de chlorapatite synthétiques permettent d'envisager des développements ultérieurs sur la valeur du coefficient de partage du cérium (cristal/solution).

MONTEL (1969) dans une courte note indique que le cérium a deux possibilités pour se substituer au calcium:

a) $3\,Ca^{2+} \rightleftharpoons 2\,Ce^{3+} + \square$
b) $2\,Ca^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + \text{alcalins}^{+}$

L'absence d'alcalins dans notre milieu de formation indique que la substitution est plutôt de type a), mais on pourrait aussi envisager de rétablir la neutralité par un proton en milieu acide: $2\,Ca^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + (H)^{+}$.

Il semble que le cérium Ce^{3+} remplace plus facilement le calcium que le manganèse dans nos synthèses. Cela est peut être dû à un écart plus faible entre les rayons ioniques: r Ce^{3+} = 1,05 Å et r Ca^{2+} = 0,96 Å YAGODA (1961). Les teneurs assez élevées en cérium et en terres rares observées dans des apatites naturelles GIRAULT (1966), NAGASAWA (1970), KHOMYAKOV et FRANTSESSON (1971), NASH (1972) sont en accord avec nos données expérimentales.

En conclusion, nous avons pu montrer que le manganèse et le cérium remplacent partiellement le calcium. Ces remplacements sont répartis de façon homogène, et nous n'avons pas mis en évidence d'inclusions solides (Mn ou Ce) ni d'autres phases cristallisées pour nos conditions expérimentales. Nous pouvons

donc supposer que l'excès de Mn ou de Ce se retrouve dans la solution acide résiduelle.

Certains cristaux comportent des inclusions fluides en présence de manganèse ou de cérium. Il est vraisemblable que de nouvelles déterminations analytiques des inclusions fluides et du cristal hôte devraient permettre de mieux connaître les mécanismes d'incorporation de ces éléments en trace.

Bibliographie

ARGIOLAS R. (1978). - Morphologie des cristaux d'apatite: influence des conditions expérimentales et implication sur la pétrogenèse. Thèse de doctorat 3ème 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.

ARGIOLAS R., BAUMER A. et LAPRAZ D. (1979). - Caractérisation des cristaux de chlorapatite synthétisés par voie hydrothermale: discussion à propos d'anomalies optiques. Can. Mineral. *17*. 573-77.

AUBOUIN J., BROUSSE R. et LEHMAN J. P. (1968). - Précis de Géologie, Tome I Pétrologie p. 232, Dunod. Paris.

BARATALI T., HEUGHEBAERT J. C., SERIOT J. et MONTEL G. (1976). - Localisation des ions Mn^{2+} dans des fluorapatites calciques synthétiques, préparées par différentes réactions chimiques. C.R. Acad. Sc. Paris, t. 282, Série C, p. 31-33.

BAUMER A. et ARGIOLAS R. (1978). - Etude descriptive des inclusions fluides dans les chlorapatites synthétisées par voie hydrothermale; corrélations avec les conditions expérimentales. Bull. Suisse Minéral. Pétrogr. *58*, 101-110.

BROWN G. M. et PECKETT A. (1977). - Fluorapatites from the Skaergaard instrusion East Greenland. Minéral. mag. *41*, 227-232.

EKSTROM T. K. (1973). - Synthétic and natural chlorine-bearing apatite. Contr. Mineral. and Petrol. *38*, 329-338.

ENGEL G., PRETZSCH J., GRAMLICH V., and BAUR W. H. (1975). - The crystal structure of hydrothermally grown manganese chlorapatite, $Mn_5(PO_4)_3Cl_{0,9}(OH)_{0,1}$. Acta Cryst. B 31, Part 7, p. 1854-1860.

GIRAULT J. (1966). - Contribution à l'étude paragénétique et géochimique des apatites et des pérowskites de la région d'Oka (Canada). Thèse de Doct. Etat, Grenoble, 126 pages.

HEUGHEBAERT J. C., SERIOT J., JOUKOFF B., GAUME-MAHN F. et MONTEL G. (1975). - Synthèse et étude par luminescence et RPE de monocristaux de fluorapatite calcitique à faible concentration en défauts, dopés par des ions Mn^{2+}. C. R. Acad. Sc. Paris, t. 281, Série C, p. 615-618.

KHOMYAKOV A. P., FRANTSESSON E. V. (1971). - Composition of apatite from carbonatites of the Yakutia diamond province and the distribution of rare earth elements in apatites. Geol. Geofiz *(12)* 121-125.

LATIL C. (1975). - Contribution à l'étude des substitutions F^-, Cl^-, OH^- dans l'apatite. Application aux granites calédoniens d'Ecosse. Thèse Doct. 3ème cycle Univ. Pierre et Marie Curie. Paris.

MONTEL G. (1969). - Relations entre structure et réactivité des phosphates apatites. Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. L I - L II.

NAGASAWA H. (1970). - Rare earth concentration in zircons and apatites and their host dacites and granites. Earth Planet. Sci. Letters *9*, 359-64.

NASH W. P. (1972). - Apatite chemistry and phosphorus fugacity in differentiated igneous intrusion. Amer. Mineral., *57*, 877-886.

PEHRMAN G. (1939). - Über Phosphate aus dem Pegmatit von Lemnâs. Acta Acad. Abcensis Math-Physica 12, n° 6, p. 7-417.

ROEGGE J. S., LOGSDONN H. J., YOUNG H. S., BARR H. B., BORCSIK M., HOLLAND H. D. (1974). - Halogens in apatites from Providencia area, Mexico. Econ. Geol. *69*, 229-240.

VOLBORTH A. (1954). - Phosphatminerale aus dem Lithiumpegmatit von Vitaniemi, Eräjärvi Zentral-Finnland. Ann. Acad. Sci. Fennicae. Ser. A. 3, n° 39.

YAGODA M. (1961). - Relation between the radius of positives ions and the periodic system. Handbook of physico chemical properties of the elements. I.F.I. Plenum press New York. Washington. 1968

YOUNG, E. J., MYERS A. T., MUNSON E. L. and CONKLIN N. M. (1969). - Mineralogy and geochemistry of fluorapatite from Cerro de Mercado, Durango, Mexico. Geol. Survey, paper 650-D, 84-93.

Manuscrit reçu le 14 septembre 1979