

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

**Band:** 59 (1979)

**Heft:** 3

**Artikel:** Données analytiques et géochimiques de cristaux de chlorapatite de  
synthèse

**Autor:** Baumer, Alain / Peckett, Andrew / Argiolas, Robert

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-46063>

### **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:** 24.07.2025

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

## **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 synthesized 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

---

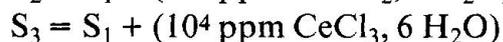
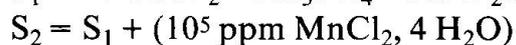
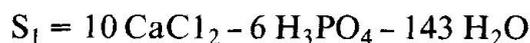
\* Laboratoire de Géologie Structurale – Parc Valrose, 06034 Nice, Cédex, France.

\*\* 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 détecter même à de très faibles concentrations.

#### PREPARATIONS ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

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



Pour le mélange  $S_1$  le rapport  $\text{Ca}/\text{P} = 1,666$  correspond au rapport stoechiométrique rencontré dans la formule idéale des chlorapatites calciques  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ .

Des données antérieures relatives aux cristaux de chlorapatite obtenus avec la solution  $S_1$  ont fait l'objet de quelques publications ARGIOLOS (1978), ARGIOLOS et BAUMER (1978), BAUMER et ARGIOLOS (1978).

#### RESULTATS ET DISCUSSION

L'introduction du manganèse sous forme de  $\text{MnCl}_2, 4 \text{ H}_2\text{O}$  ou de cérium ( $\text{CeCl}_3, 6 \text{ H}_2\text{O}$ ) 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 avons montré ARGIOLOS 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  $\mu\text{m}$  de longueur et de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  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 <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	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 <sub>2</sub>	0,0	0,002 (?)	0,0	0,001 (?)	0,028
Correction					
O = Cl	$\frac{1,53}{100,38}$	$\frac{1,54}{100,17}$	$\frac{1,54}{99,84}$	$\frac{1,52}{99,86}$	$\frac{1,53}{100,02}$
	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 <sub>1</sub>	I	550°C - 1000 b - 5 h	Ca <sub>10,024</sub> P <sub>5,994</sub> Cl <sub>1,990</sub> O <sub>24</sub>
	II	650°C - 1200 b - 24 h	Ca <sub>10,027</sub> P <sub>5,990</sub> Cl <sub>1,995</sub> O <sub>24</sub>
S <sub>2</sub>	III	650°C - 1200 b - 5 h	Ca <sub>9,984</sub> Mn <sub>0,006</sub> P <sub>6,001</sub> Cl <sub>2,009</sub> O <sub>24</sub>
	IV	650°C - 1200 b - 5 h	Ca <sub>10,028</sub> M <sub>0,003</sub> P <sub>5,991</sub> Cl <sub>1,980</sub> O <sub>24</sub>
S <sub>3</sub>	V	650°C - 1200 b - 5 h	Ca <sub>10,015</sub> Ce <sup>3+</sup> <sub>0,002</sub> P <sub>5,996</sub> Cl <sub>1,983</sub> O <sub>24</sub>

Les formules structurales ont été établies pour la maille élémentaire Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> qui correspond aux pourcentages théoriques suivants:

$$\text{CaO} = 53,79\%, \text{P}_2\text{O}_5 = 40,92 + \text{ et } \text{Cl} = 6,82\%.$$

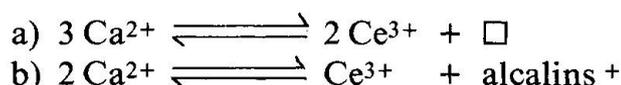
- *Chlorapatites non dopées*: leurs formules sont proches des formules des chlorapatites stoechiométriques. Les très faibles écarts observés par rapport à la formule idéale sont de l'ordre de grandeur de la précision analytique.

- *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  $Mn^{2+}$   $r = 0,80 \text{ \AA}$  par rapport à celui du calcium  $Ca^{2+}$   $r = 0,96 \text{ \AA}$  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:



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:  $r Ce^{3+} = 1,05 \text{ \AA}$  et  $r Ca^{2+} = 0,96 \text{ \AA}$  YAGODA (1961). Les teneurs assez élevées en cérium et en terres rares observées dans des apatites naturelles GIRAULT (1966), NAGASAWA (1970), KHOMYAKOV et FRANTSESON (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 intrusion 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 paragenétique et géochimique des apatites et des perowskites 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 Lemnås. *Acta Acad. Abensis 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