

CARACTÉRISATION DES CRISTAUX DE CHLORAPATITE SYNTHÉTISÉS PAR VOIE HYDROTHERMALE: DISCUSSION À PROPOS D'ANOMALIES OPTIQUES

ROBERT ARGIOLAS¹, ALAIN BAUMER¹ ET DOMINIQUE LAPRAZ²

*Laboratoires de Pétrologie-Minéralogie¹ et de Physique expérimentale,² Faculté des Sciences
et Techniques, Université de Nice, Parc Valrose, 06034 Nice Cedex, France*

SOMMAIRE

Les cristaux de chlorapatite synthétisés entre 400 et 850°C et de 1 à 3000 bars présentent des signes optiques différents. Les apatites de signe positif et celles de signe négatif se situent dans des domaines (P,T) bien individualisés. Ces cristaux ont été étudiés par diffractométrie X, spectrométrie IR, thermoluminescence et analyse thermique différentielle. L'anomalie optique est attribuée à la position de l'ion Cl⁻.

ABSTRACT

Synthetic chlorapatite crystals obtained between 400 and 850°C and from 1 to 3000 bars can be optically positive or negative. Crystals of the same sign are situated in a well-defined P-T region. These crystals have been studied by X-ray diffraction, IR spectrometry, thermoluminescence and differential thermal analysis. The optical anomaly is explained by the position of the Cl⁻ ion.

INTRODUCTION

Les apatites naturelles sont des minéraux uniaxes négatifs, en général, mais la grande complexité de la composition chimique dans la famille des apatites rend difficile la corrélation des données optiques. L'étude optique des cristaux de chlorapatite synthétisés par voie hydrothermale met en évidence une inversion du signe optique liée aux conditions expérimentales de formation, et nous nous proposons de discuter de ce phénomène particulier en nous appuyant sur la caractérisation des propriétés physico-chimiques de ces cristaux.

PRÉPARATION ET DESCRIPTION MORPHOLOGIQUE

Un milieu de départ liquide est obtenu à partir d'une solution aqueuse saturée de chlorure de calcium et d'acide orthophosphorique

correspondant à la composition $10\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 143\text{H}_2\text{O}$. Ce liquide soumis à des condi-

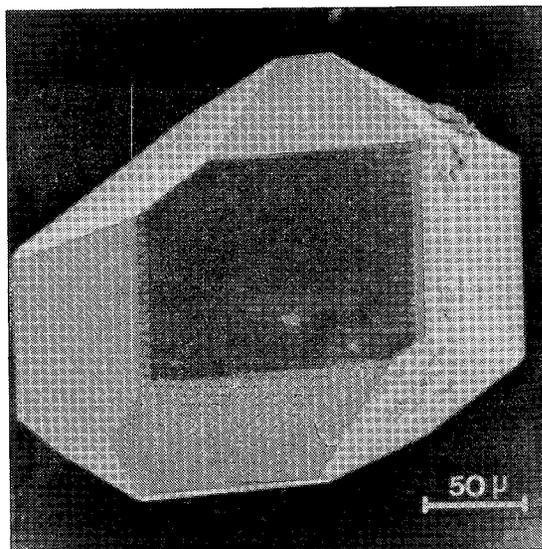


FIG. 1. Cristal trapu de chlorapatite.

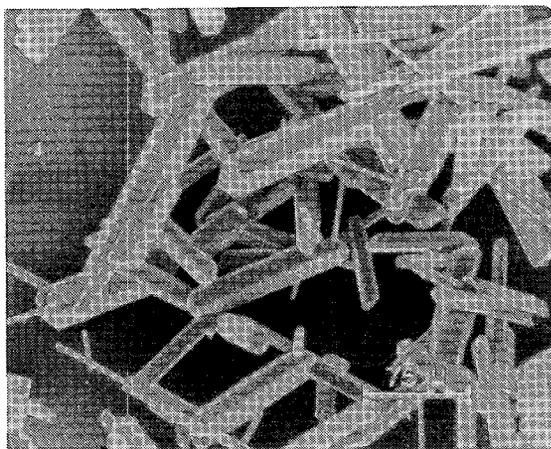


FIG. 2. Cristaux aciculaires de chlorapatite.

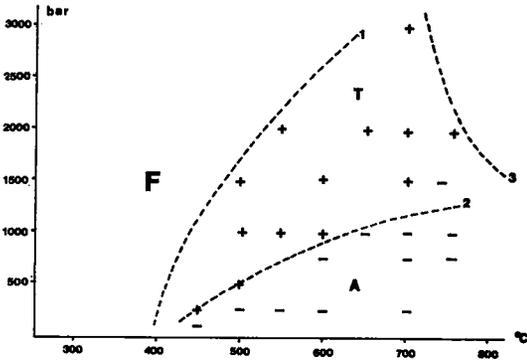


FIG. 3. Relation entre le signe optique des cristaux de chlorapatite par rapport aux conditions expérimentales. F = fluide, T = cristaux trapus, A = cristaux aciculaires.

tions de température et de pression dans les intervalles 250–850°C et 1–3000 bars, laisse apparaître des cristaux d'aspects différents (Argiolas 1978). L'appareillage utilisé pour la synthèse hydrothermale est du type Tem-Pres, modèle HR 1B. Les expériences ont déjà été décrites de façon détaillée dans une précédente note (Argiolas & Baumer 1978).

Deux types de cristaux (Figs. 1, 2) permettent d'individualiser deux domaines de cristallisation regroupant ceux qui ont un faciès trapu (élongation inférieure à 6), et ceux d'aspect aciculaire (élongation supérieure à 6; Argiolas & Baumer 1978). Les cristaux trapus se forment dans le domaine T (Fig. 3); ils correspondent à une vitesse de cristallisation assez lente. Les cristaux aciculaires apparaissent dans le domaine A; ils correspondent à une vitesse de cristallisation rapide. Les limites (1) et (2) dans la Figure 3 sont obtenus à partir des données d'élongation des cristaux et non des signes optiques.

Les vitesses de croissance sont liées aux taux de sursaturation de la solution et l'on observe systématiquement la présence d'inclusions fluides (Baumer & Argiolas 1978).

DONNÉES OPTIQUES

Les cristaux d'apatite de synthèse sont montés entre lame et lamelle dans du baume du Canada et étudiés systématiquement au microscope polarisant. L'indice de réfraction moyen est mesuré à l'aide de liqueurs d'indice (Cargille); la valeur obtenue, $1,663 < n < 1,664$, correspond aux valeurs élevées connues pour la chlorapatite. Les principales valeurs de l'indice

TABLEAU 1. INDICES DE REFRACTION DES CHLORAPATITES SYNTHETIQUES

Auteurs	Indice de réfraction moyen (biréfringence $n_e - n_o$)	Signe optique
Borgström 1932	$n = 1,6684$ (-0,0009)	(-)
Biggar 1966	$n = 1,666$	
Young <i>et al.</i> 1968	$n_o = 1,668, n_e = 1,669$ (+0,001)	(+)
Mackie <i>et al.</i> 1972	$n = 1,670$	
McConnell 1974	$n = 1,668$	
cette étude	$1,663 < n < 1,664$	(+) ou (-)

de réfraction données dans la littérature sont indiquées dans le Tableau 1. Il faut noter que la biréfringence des chlorapatites est toujours très faible (de l'ordre de 0.001). Cette propriété ne se retrouve pas pour les hydroxy et fluorapatites, qui ont des biréfringences négatives plus élevées, de l'ordre de 0.007 et 0.004, respectivement.

OBSERVATIONS ET RÉSULTATS

Des études morphologiques antérieures permettent de partager le domaine P-T en deux zones distinctes: une zone T comprise entre la limite 1 et 2 où les cristaux sont plutôt trapus, et une zone A comprise entre la limite 2 et l'axe des températures où les cristaux sont aciculaires (Argiolas & Baumer 1978). L'observation de la biréfringence montre que les cristaux de la zone T sont optiquement positifs tandis que ceux de la zone A sont négatifs; autour de la limite 2 les cristaux ont le plus souvent les deux signes suivant le domaine observé du cristal (Fig. 3).

Les observations, dans leur ensemble, font ressortir qu'à température constante un cristal de chlorapatite montre un signe optique positif pour une pression élevée alors qu'il est négatif à basse pression; de même, à pression constante, le signe optique est positif pour les températures les plus basses, et il devient négatif quand les températures s'élèvent. Entre ces deux domaines de signe distinct se trouve une zone dans laquelle les cristaux s'éclaircissent imparfaitement par plages, le signe variant selon les plages considérées que ne limite aucun tracé géométrique. Certains cristaux sont pratiquement isotropes, ce qui rejoint les observations de Young *et al.* (1968).

Une étude thermique a été faite sur des cristaux de chlorapatite synthétisés à 550°C, 1000 bars (durée: 5 heures), présentant un signe optique positif. Ces cristaux sont chauffés pendant

5 heures à différentes températures de 100° en 100°C. On constate alors que les cristaux acquièrent le signe optique négatif à partir de 700°C. Aucun pic thermique n'est décelé par ATD (microanalyseur thermique B.D.L.). Ces mêmes propriétés optiques sont observées pour les cristaux de chlorapatite dopés au manganèse (10⁴ ppm); ainsi, ces cristaux sont de signe (+) ou (-) suivant les conditions expérimentales. Par contre, les cristaux dopés au cérium (10⁴ ppm) sont toujours de signe négatif quelles que soient les conditions expérimentales; la chlorapatite au strontium, elle, a toujours un signe positif, ce qui est en accord avec les travaux de Sudarsanan & Young (1974).

CARACTÉRISATION AUX RAYONS X

L'enregistrement sur film en utilisant une chambre Seemans-Bohling (montage dissymétrique) avec modification du porte-échantillon (Baumer *et al.* 1977) permet de définir les paramètres: *a* 9.635(6), *c* 6.762(4) Å. On n'observe pas de variations significatives des paramètres pour les différentes chlorapatites: CIAP (+), CIAP (-); CIAP (Mn²⁺), CIAP (Ce³⁺).

Le relevé de *d*_{hkl} montre deux raies (152 et 212: *d* = 2.538 et 2.482Å) qui ne peuvent être indexées qu'en système monoclinique avec un groupe spatial *P*_{2₁}/*b* par doublement du paramètre *a*, avec *b* = 2*a* et γ 120° (Young & Elliott 1966, Elliott & Mackie 1975).

CARACTÉRISATION INFRA-ROUGE

La spectrométrie dans l'I.R. ne montre pas de différence entre les spectres des chlorapatites de signes optiques différents. La Figure 4 permet de comparer une chlorapatite et une hydroxyapatite synthétiques grâce à leurs bandes d'absorption caractéristiques, cela afin de s'assurer de l'absence de groupements OH.

CARACTÉRISATION PAR THERMOLUMINESCENCE

Conditions expérimentales

Deux mg de cristaux broyés sont déposés uniformément dans une coupelle de 10 mm de diamètre. Les mesures de thermoluminescence (TL) sont réalisées à l'aide d'un appareillage qui permet de travailler sous un vide de 10⁻³ Torr entre 77 et 750 K (Lapraz *et al.* 1977). Après refroidissement à 77 K, l'échantillon subit un rayonnement X (tube à anticathode W sous 45 kV) de 100 mR, puis il est réchauffé à une vitesse constante de 0.5 K s⁻¹.

Résultats expérimentaux

Les résultats concernent des cristaux de chlorapatite (CIAP) synthétisés à 600°C pendant 6 heures à une pression de 1500 bars. (A) CIAP non dopée: la courbe de TL est caractérisée par un pic intense à 118 K et des pics plus faibles de 103, 130, 153, 315, 398 et 430 K (Fig. 5a). (B) CIAP dopée à 10⁴ ppm de

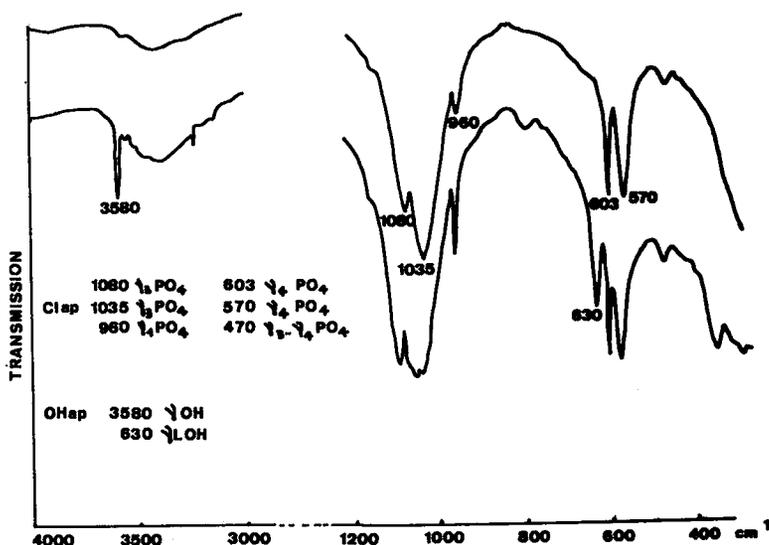


FIG. 4. Spectres I.R. d'hydroxyapatite et chlorapatite synthétiques.

Mn: la plupart des pics de TL de la CIAP non dopée sont retrouvés mais avec des intensités relatives différentes (Fig. 5b); en particulier, le pic à 118 K est plus faible, celui à 398 K est décalé à 407 K et a une intensité élevée; en outre, de nouveaux pics apparaissent à 204 et 488 K. (C) CIAP dopée à 10^4 ppm de Ce: là encore, les principaux pics de TL de la CIAP non dopée sont présents mais avec des intensités différentes; en particulier le pic 118 K diminue, et celui à 398 K est décalé à 373 K et devient le plus intense; d'autres pics à 251, 498 et 533 K sont notés (Fig. 5c).

Un recuit préalable des CIAP dopées ou non à $T > 700^\circ\text{C}$ pendant 24 heures sous air avant l'irradiation X fait disparaître la thermoluminescence. Nous avons déjà observé ce phénomène sur les hydroxyapatites (Baumer & Lapraz 1978).

DISCUSSION

La chlorapatite est, par rapport aux autres apatites calciques (F ou OH) celle qui a la plus petite biréfringence, c'est-à-dire que l'ellipsoïde des indices est quasi-sphérique; ceci explique qu'une petite variation peut produire une inversion de signe optique. Cette hypothèse est confirmée par l'expérimentation. En effet les cristaux de synthèse hydrothermale préparés dans nos conditions expérimentales sont dans certains cas uniaxes (-) et dans d'autres, uniaxes (+).

Avant de discuter de ce changement de signe optique, il faut rappeler que la CIAP peut exis-

ter sous deux formes, l'une monoclinique pseudo-hexagonale et l'autre hexagonale. La transformation CIAP monoclinique \rightleftharpoons hexagonale a lieu vers 200°C à la pression atmosphérique (Prener 1967). Le volume molaire des mailles hexagonale et monoclinique étant identique, l'augmentation de la pression ne doit pas intervenir sur la température de cette transformation polymorphique.

Les cristaux synthétiques ont tous été obtenus au delà des 400°C , ce qui correspond au domaine de stabilité des chlorapatites stoechiométriques hexagonales, et les formes observées sur les cristaux appartiennent donc bien au système hexagonal (prisme et pyramide). Mackie *et al.* (1972) donnent comme caractéristiques pour une CIAP de synthèse $P2_1/b$: $Z = 4$, $a = 9.628\text{\AA}$; $b = 2a$; $c = 6.764\text{\AA}$; $\gamma = 120^\circ$. Pour eux, la différence la plus significative entre les structures monoclinique et hexagonale réside dans l'arrangement ordonné des atomes de chlore un peu en dessus et en dessous de $z = \frac{1}{2}$ pour la structure pseudo-hexagonale. Ces auteurs observent souvent des cristaux maclés. La macle s'obtient par une rotation de 120° autour de l'axe optique c . On peut donc admettre qu'un cristal hexagonal pourrait être constitué d'une macle multiple des cristaux monocliniques.

Lors du refroidissement des autoclaves il y a passage de la structure hexagonale à la structure monoclinique; ceci correspond à une transformation polymorphique sans changement d'aspect des formes des cristaux. On pourrait penser que ce réarrangement est responsable de l'ano-

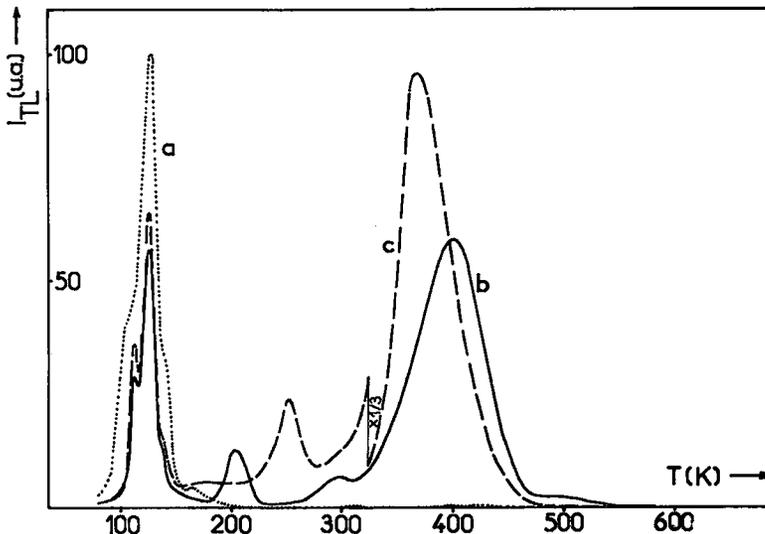


FIG. 5. Courbes de thermoluminescence de chlorapatite; a) non dopée, b) dopée à 10^4 ppm Mn^{2+} , et c) dopée à 10^4 ppm Ce^{3+} .

malie optique constatée, mais cela est peu probable car la trempe des autoclaves (< 2 minutes) est réalisée de la même façon pour les cristaux optiquement positifs et pour ceux optiquement négatifs. L'étude par ATD ne permet pas de déceler de phénomène thermique mais par contre on constate par une étude au microscope polarisant que les cristaux qui étaient préalablement de signe optique (+) redeviennent (—) après chauffage au delà de 700°C. Ce changement de signe peut s'expliquer par un repositionnement de l'atome de chlore qui est l'atome le plus mobile dans la structure. Un décalage du chlore par rapport à ses coordonnées dans la structure monoclinique peut produire des contraintes et des déformations au niveau des atomes d'oxygène ou de calcium et donc modifier la vitesse de propagation dans l'une des directions, ce qui entraîne une variation d'indice de réfraction. De plus, il y a corrélation entre le changement de signe optique et la disparition des pièges responsables de la thermoluminescence qui se produit vers 700°C. Nous pensons que ces pièges peuvent s'expliquer par un défaut de localisation des atomes Cl⁻, type défaut de Frenkel.

Les apatites dopées à 10⁴ ppm de Mn ont aussi une inversion de signe optique suivant les conditions expérimentales: il semble que la présence de Mn²⁺ ($r = 0.80\text{Å}$) à la place de Ca²⁺ ($r = 0.99\text{Å}$) ne produise pas de perturbation du réseau. Le cérium ($r = 1.07\text{Å}$) lui, se retrouve sous forme de Ce³⁺ et l'on peut supposer un remplacement de type $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Ce}^{3+} + \square$, la ClAP-Ce pouvant s'écrire sous la forme $\text{Ca}_{10-x}\text{Ce}_{2x/3}\square_{x/3}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$. La présence de Ce³⁺ n'entraîne pas de modification dans le signe optique des cristaux qui demeurent uniaxes négatifs.

Quand le Mn²⁺ est présent sa charge et sa taille ne perturbent pas les déplacements possibles des atomes de Cl⁻. Par contre on peut imaginer que l'encombrement plus important du Ce³⁺ ainsi que sa charge augmentent la biréfringence négative de telle manière que l'observation d'un changement de signe ne puisse plus être mis en évidence.

En conclusion on a pu montrer que les conditions de synthèse (pression, température) lors de la croissance des cristaux sont responsables de l'anomalie optique observée. L'étude de la thermoluminescence permet de proposer une interprétation du changement de signe des cristaux de chlorapatite; par contre, la diffraction X et l'analyse thermique différentielle se sont révélées moins sensibles dans nos conditions expérimentales.

RÉFÉRENCES

- ARGIOLAS, R. (1978): *Morphologie de Cristaux d'Apatite: Influence des Conditions Expérimentales et Implication sur la Pétrogénèse*. Thèse de 3e cycle, Univ. Nice, France.
- & BAUMER, A. (1978): Synthèse de chlorapatite par voie hydrothermale: étude de l'influence de la saturation sur l'évolution des faciès des cristaux. *Can. Mineral.* 16, 285-290.
- BAUMER, A. & ARGIOLAS, R. (1978): Etude descriptive des inclusions fluides dans les chlorapatites synthétisées par voie hydrothermale; corrélations avec les conditions expérimentales. *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt.* 58, 101-110.
- , CARUBA, R. & TURCO, G. (1977): Chambre à focalisation (S.B. type C.G.R.): mise au point d'un porte échantillon de précision. *4ème Colloque int. C.G.R. Strasbourg*, 303-307.
- & LAPRAZ, D. (1978): Influence du mélange réactionnel sur les hydroxyapatites obtenues par voie hydrothermale dans le système CaO-P₂O₅-H₂O: étude par thermoluminescence. *Bull. Minéral.* 101, 53-56.
- BIGGAR, G. M. (1968): Apatites: the correlation of refractive index with substitution. *Indian Mineral.* 1-2, 35-45.
- BORGSTRÖM, L. H. (1932): Syntetisk NaCl-apatite. *Finska Kem. Meddel.* 2, 51.
- ELLIOTT, J. C. & MACKIE, P. E. (1975): Monoclinic hydroxyapatite. *Coll. Int. C.N.R.S.* N° 230, 69-76.
- LAPRAZ, D., BAUMER, A., KELLER, P. & TURCO, G. (1977): Propriétés thermoluminescentes de l'hydroxyapatite Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂:Mn. *C.R. Acad. Sci. Paris* 285(B), 291-294.
- MACKIE, P. E., ELLIOTT, J. C. et YOUNG, R. A. (1972): Monoclinic structure of synthetic Ca₅(PO₄)₃Cl, chlorapatite. *Acta Cryst.* B28, 1840-1848.
- MCCONNELL, D. (1974): The crystal chemistry of apatite. *Soc. Franç. Minéral. Crist. Bull.* 97, 237-240.
- PRENER, J. S. (1967): The growth and crystallographic properties of calcium fluor- and chlorapatite crystals. *J. Electrochem. Soc.* 114, 77-83.
- SUDARSANAN, K. & YOUNG, R. A. (1974): Structure refinement and random error analysis for strontium 'chlorapatite', Sr₅(PO₄)₃Cl. *Acta Cryst.* B30, 1381-1386.
- YOUNG, R. A. & ELLIOTT, J. C. (1966): Apatite scale bases for several properties of apatite. *Arch. Oral Biol.* 11, 699-707.
- , SUDARSANAN, K. & MACKIE, P. E. (1968): Structural origin of some physical property differences among three apatites. *Bull. Soc. Chim. France NS*, 1760-1763.

Reçu décembre 1978; révision acceptée février 1979.