

SYNTHÈSE DE CHLORAPATITE PAR VOIE HYDROTHERMALE: ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA SURSATURATION SUR L'ÉVOLUTION DES FACIÈS DES CRISTAUX

ROBERT ARGIOLAS ET ALAIN BAUMER

Laboratoire de Pétrologie-Minéralogie, Faculté des Sciences et Techniques,
Université de Nice, Parc Valrose, 06034 Nice Cedex, France*

SOMMAIRE

Des cristaux de chlorapatite ont été synthétisés par voie hydrothermale à partir d'une solution aqueuse saturée de chlorure de calcium et d'acide orthophosphorique, dans un intervalle température–pression de 200 à 850°C et 1 à 3000 bars. Ces cristaux montrent une évolution de leur rapport d'allongement ainsi que du nombre des formes, en relation étroite avec la sursaturation de la solution.

cristaux de chlorapatite pure, dont la taille permet une étude morphologique détaillée.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

L'appareillage utilisé pour la synthèse hydrothermale est du type Tem-Pres, modèle HR 1B. Les expériences sont faites dans des tubes en or de 2.2 mm de section et 30 mm de longueur,

ABSTRACT

Chlorapatite crystals have been hydrothermally synthesized from a saturated aqueous solution of calcium chloride and phosphoric acid, in the temperature–pressure range of 200 to 850°C and 1 to 3000 bars. The elongation ratio and the number of forms observed on these crystals are functions of the supersaturation of the solution.

INTRODUCTION

La chlorapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, appartient à une famille de composés isomorphes dans laquelle le chlore peut être totalement ou partiellement remplacé par les ions F^- ou OH^- , comme le montrent les travaux expérimentaux récents (Ekström 1973, Latil 1975, Latil & Maury 1977). Les variations de faciès des cristaux d'apatite sont souvent utilisées comme apport complémentaire pour l'interprétation des données de terrain. Biggar (1962) et Wyllie *et al.* (1962) montrent notamment que le faciès aciculaire est obtenu lors de la trempe du liquide qui cristallise avec l'apatite. Dans cette note, nous apportons des résultats expérimentaux montrant l'évolution du faciès de la chlorapatite, ainsi qu'un mode de synthèse original de

TABLEAU 1. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES DE SYNTHÈSE DE CHLORAPATITE

Température (°C)	Pression (bars)	Durée (h)	Taille suivant (µm)	Allongement σ	Formes autres que {10·0} et {10·1}
400	250	20	-	-	L
	500	20	-	-	L
	1100	20	-	-	L
450	100	20	400	10	-
	250	20	250	2	{00·1}
	500	20	200	1	R
	1000	20	250	2	R
	1500	20	-	-	L
500	2000	20	-	-	L
	250	2	200	4 à 12	-
	350	20	250	3	-
	400	24	300	3	-
	500	18	400	3 à 9	-
	1000	24	350	2	R
	1500	20	750	1	R
2000	20	-	-	L	
550	350	120	600	10	-
	1000	24	450	2	{00·1}, {11·0} {11·1}, {20·1}
600	2000	20	700	1	{00·1}, {11·0} {11·1}
	350	30	500	10	-
	750	18	550	3	-
650	1000	24	500	2	{11·0}
	2000	3	350	2	-
700	1000	20	200	2	-
	2000	3	350	2	R
	350	72	600	10	-
	750	190	300	6	-
	1000	24	250	2	-
730	1500	5	750	3	{00·1}, {11·0}
	2000	5	700	2	R
	3000	20	1000	2	R
	750	190	1000	15	-
750	1500	20	500	2	-
	1000	24	300	3	-
800	2000	3	350	1	-
	750	70	750	10	L

L: milieu liquide à l'ouverture des tubes; R: cristaux redissous partiellement. Le milieu de départ a la composition S (Fig. 1). Le refroidissement est toujours fait de la même manière: trempe à l'eau en moins de deux minutes. L'observation des formes se fait au microscope polarisant (entre lame et lamelle dans le baume du Canada) et au microscope électronique à balayage.

*E.R.A. n° 450: "Stabilité et réactivité des minéraux", C.N.R.S.

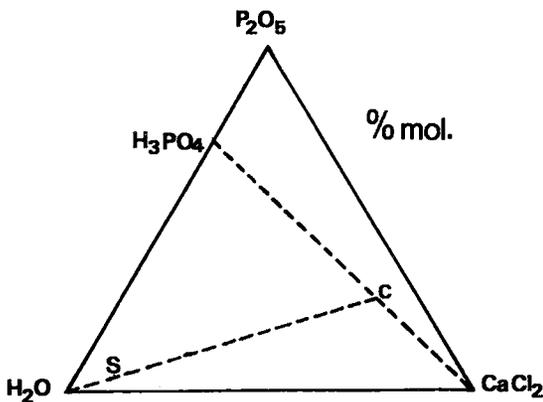


FIG. 1. Composition de la solution de départ (base moléculaire) C: $10 \text{ CaCl}_2 + 6 \text{ H}_3\text{PO}_4$; S: $10 \text{ CaCl}_2 + 6 \text{ H}_3\text{PO}_4 + 143 \text{ H}_2\text{O}$.

scellés hermétiquement aux extrémités. Le domaine expérimental couvert est compris entre 200 et 850°C et entre 1 et 3000 bars. Pour une expérience donnée, la pression est maintenue constante lors de la montée en température, le temps de montée étant compris entre 30 et 45 minutes. Après une durée moyenne de 20 heures, l'autoclave est trempé à l'eau en un temps n'excédant pas deux minutes. L'ensemble des conditions expérimentales de chaque manipulation est décrit dans le Tableau 1.

La chlorapatite est synthétisée à partir d'une solution aqueuse saturée de chlorure de calcium $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Prolabo) et d'acide orthophosphorique H_3PO_4 (Normapur Prolabo), en respectant la stoechiométrie pour l'apatite. Les proportions $10 \text{ CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 6 \text{ H}_3\text{PO}_4 + 123 \text{ H}_2\text{O}$ (point S, Fig. 1) sont les premières qui permettent d'avoir un milieu de départ entièrement liquide, et les 123 moles d'eau correspondent à la quantité nécessaire pour solubiliser $10 \text{ CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 6 \text{ H}_3\text{PO}_4$ à la température du laboratoire, ce qui est une condition particulièrement favorable pour des études de croissance cristalline. Différents mélanges réalisés à partir de $\text{P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$ ont également été étudiés, l'ensemble de ces mélanges étant représenté par la droite C-S (Fig. 1).

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

La Figure 2 met en évidence le plan de rapport $\text{Ca/P} = 5/3$ dans le diagramme quaternaire $\text{CaCl}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ et dans lequel il est possible d'obtenir l'apatite totalement chlorée comme seule phase solide. Pour la solution de composition S, la chlorapatite est la seule pha-

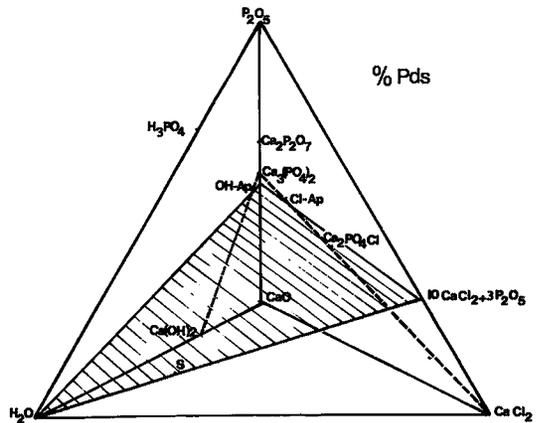


FIG. 2. Le plan hachuré correspond au rapport $\text{Ca/P} = 5/3$; seule la proportion du chlore par rapport aux autres constituants varie dans ce plan. Les points correspondent à des pourcentages pondéraux, et seules les principales phases sont représentées.

se qui cristallise dans le domaine température-pression expérimenté; il est possible de proposer le schéma réactionnel suivant: $10 \text{ CaCl}_2 + 6 \text{ H}_3\text{PO}_4 + 143 \text{ H}_2\text{O} = \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 + 18 \text{ HCl} + 143 \text{ H}_2\text{O}$. Comme l'ont fait Roufosse *et al.* (1973) pour éviter la réaction du type $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2 + 2 \text{ HCl}$, l'excès de chlore introduit garantit la formation d'apatite totalement chlorée; les déterminations radiocristallographiques de la maille ainsi que l'étude des spectres d'absorption infrarouge confirment l'absence de groupes OH^- .

La Figure 3 résume les résultats obtenus à partir de la solution de composition S: elle définit trois domaines bien particuliers. Le premier (F) est constitué par une phase fluide; le second (T) correspond au domaine où se forment des cristaux trapus, et le troisième (A) est celui où apparaissent et se développent des cristaux aciculaires. Dans le domaine F la solution de départ n'est, dans les conditions thermodynamiques correspondantes, qu'un fluide soussaturé qui ne permet aucune cristallisation. Le passage au domaine T se fait par une étroite zone métastable où les cristaux qui se forment ont tendance à se redissoudre; en effet, il suffit de laisser refroidir l'autoclave à la température ambiante, cela en 1 heure environ, au lieu de pratiquer la trempe habituelle; il ne reste, à l'ouverture des tubes, que quelques cristaux difformes baignant dans un liquide de composition proche de celle du milieu de départ. Ces cristaux globulaires sont caractéristiques

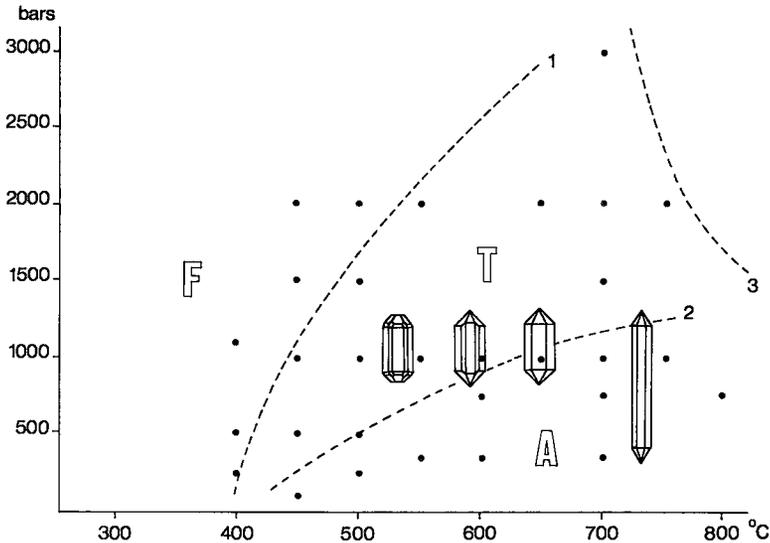


FIG. 3. F: le milieu fluide ne permet pas de cristallisation; T: les cristaux sont trapus, avec un allongement suivant c inférieur à 6; A: les cristaux sont aciculaires, avec un allongement supérieur à 6; courbe 1: limite au delà de laquelle apparaissent les cristaux trapus; courbe 2: limite marquant l'apparition des premières aiguilles; courbe 3: limite d'utilisation de l'appareillage. ●: points expérimentaux. Les dessins de cristaux illustrent la tendance de l'évolution de faciès.

d'une croissance à trop faible sursaturation et ne sont observables que grâce à une trempe en quelques dizaines de secondes tout au plus.

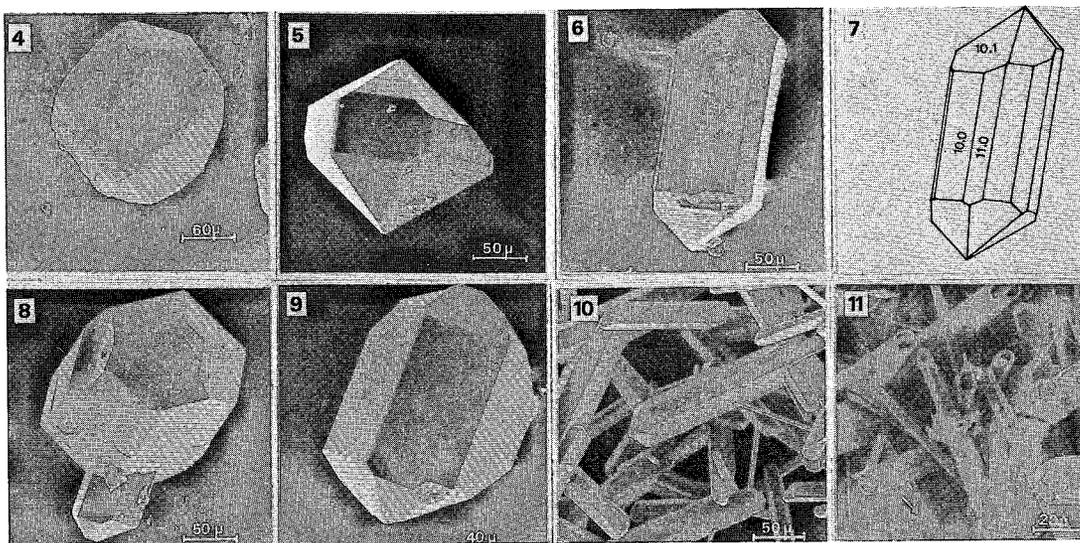
Le domaine T est celui où la solution de départ est instable et permet la formation de cristaux dits trapus, d'allongement compris entre 1 et 6 dans la direction de l'axe c . Les faces sont lisses et les arêtes bien marquées; ces faciès, qui croissent à des sursaturations faibles ou moyennes, montrent des formes nombreuses qui sont: le pinacoïde $\{00\cdot1\}$, les prismes $\{10\cdot0\}$ et $\{11\cdot0\}$, les dipyramides $\{10\cdot1\}$, $\{20\cdot1\}$ et $\{11\cdot1\}$. La limite entre les domaines T et A marque l'apparition de cristaux aciculaires. A proximité de cette limite, les deux faciès trapu et aciculaire coexistent dans une même expérience, le dernier devenant progressivement dominant quand on s'en éloigne, par élévation de température à pression constante ou diminution de pression à température constante. Les formes observées sont $\{10\cdot0\}$ et $\{10\cdot1\}$, rarement $\{11\cdot0\}$. Les cristaux trapus peuvent se former pendant la montée en température au travers de la zone T et les aiguilles peuvent apparaître pour un certain taux de sursaturation pour lequel se produisent des phénomènes de croissance anormale tels que des cristaux très aciculaires en gerbes ou des cristaux tubulaires.

DISCUSSION

La chlorapatite appartient au type axial de la classification de Kostov (1968), avec un rapport $c/a = 0.7$, et doit se transformer de prismes trapus en prismes très allongés quand la vitesse de cristallisation augmente progressivement. Les cristaux naturels présentant une élongation comprise entre 1 et 4 sont dits "trapus" (Girault 1966); au delà, le faciès est dit "aciculaire".

D'après Donnay & Harker (1937), l'ordre d'apparition des formes les plus courantes est: $\{10\cdot0\}$, $\{10\cdot1\}$, $\{11\cdot0\}$, $\{11\cdot1\}$, $\{20\cdot1\}$, $\{00\cdot1\}$, $\{21\cdot0\}$ et $\{10\cdot2\}$. Les résultats de nos expériences font ressortir que la solution est d'autant plus concentrée à pression constante que la température est élevée. Cette observation est en accord avec Roufosse *et al.* (1973) qui montrent que la chlorapatite a une solubilité rétrograde dans le système chlorapatite-HCl-H₂O.

Quand la température s'élève, pour une pression maintenue constante, le milieu laisse apparaître successivement à l'ouverture des tubes des cristaux d'aspect globulaire et peu nombreux, puis trapus avec des arêtes nettes et enfin des aiguilles qui deviennent progressivement le faciès dominant. De même, dans nos conditions



FIGS. 4-11. Faciès divers des cristaux de chlorapatite synthétique. 4. Le milieu de fin d'expérience montre des cristaux difformes sans arêtes nettes qui coexistent avec un liquide proche de la solution de départ et dans lequel ils ont tendance à se redissoudre. Conditions expérimentales: T 450°C, P 500 bars. 5. Cristal très trapu (allongement inférieur à 1) montrant le prisme $\{11\cdot0\}$ très étroit. Conditions expérimentales: T 700°C, P 1500 bars. 6. Cristal trapu à deux prismes; le développement des prismes $\{10\cdot0\}$ et $\{11\cdot0\}$ peut être comparable. 7. L'indexation des faces du même cristal. Conditions expérimentales: T 550°C, P 1000 bars. 8. Association de deux cristaux montrant le pinacoïde $\{00\cdot1\}$ et le deuxième prisme $\{11\cdot0\}$ très étroit. Conditions expérimentales: T 550°C, P 1000 bars. 9. Il ne reste que deux formes sur ce faciès; leur développement relatif déterminera le passage au faciès aciculaire. Conditions expérimentales: T 550°C, P 1000 bars. 10. Les aiguilles sont ici le faciès de croissance rapide, montrant un allongement supérieur à 5 et pouvant atteindre 20. Conditions expérimentales: T 700°C, P 1000 bars. 11. La pyramide est pratiquement absente sur ces cristaux creux qui illustrent le phénomène de croissance anormale. Conditions expérimentales: T 850°C, P 750 bars.

expérimentales, la diminution de la pression à température constante produit une évolution morphologique comparable, c'est-à-dire passage du faciès trapu à aciculaire.

Les combinaisons des formes constituent des faciès de croissance qui témoignent des conditions dans lesquelles se développent les cristaux: aux très faibles sursaturations, les cristaux ne se prêtent pas à une étude morphologique détaillée (Fig. 4). Aux sursaturations faibles à moyennes (Figs. 5, 6, 7, 8) les cristaux présentent le maximum de formes: le pinacoïde $\{00\cdot1\}$, les prismes $\{10\cdot0\}$ et $\{11\cdot0\}$, les pyramides $\{10\cdot1\}$, $\{20\cdot1\}$, $\{11\cdot1\}$. Aux sursaturations élevées, les formes moins nombreuses sont le prisme $\{10\cdot0\}$ et la dipyramide $\{10\cdot1\}$ (Fig. 9); le deuxième prisme $\{11\cdot0\}$ est parfois présent mais toujours très étroit. Le faciès de croissance rapide est illustré par les cristaux aciculaires (Fig. 10) pouvant être creux, ne comportant que deux formes $\{10\cdot0\}$ et $\{10\cdot1\}$; parfois une seule forme subsiste dans le cas d'aiguilles creuses sans terminaisons (Fig. 11).

Ces données résultent d'un ensemble d'observations, mais dans une même expérience coexistent des faciès différents par le nombre de formes; sur les cristaux se trouvant à des stades de croissance différents, certaines formes peuvent être encore présentes ou avoir disparu, car le faciès du cristal dépend de phénomènes cinétiques et ne comporte à son terme que les faces dont la vitesse normale de croissance est la plus lente.

L'évolution vers une simplification de la morphologie confirme dans le cas de la chlorapatite qu'une cristallisation rapide aux fortes sursaturations favorise le développement des cristaux les plus simples (moins de formes) alors qu'une cristallisation lente ou une faible sursaturation produit des formes plus nombreuses conduisant à des combinaisons variables. Si nous considérons le changement de faciès entre un cristal trapu et une aiguille, présentant tous deux les seules formes $\{10\cdot0\}$ et $\{10\cdot1\}$, on observe pour la chlorapatite une modification des aires relatives de ces formes. C'est un fait bien connu que ces aires relatives dépendent,

pour la forme de croissance, de la sursaturation (Kern 1968), et il résulte d'observations faites sur de nombreux minéraux que les changements de faciès peuvent être dus à la différence des vitesses de croissance. Boistelle (1976) a regroupé les facteurs susceptibles d'intervenir sur l'évolution des faciès. On peut supposer que les faces de la forme $\{10\cdot0\}$ ont une vitesse de croissance supérieure à celles de $\{10\cdot1\}$ aux faibles sursaturations, alors que les fortes sursaturations provoquent le phénomène inverse, ce qui explique qu'aux faibles et fortes sursaturations dominant respectivement les formes $\{10\cdot1\}$ puis $\{10\cdot0\}$.

Wyllie *et al.* (1962) ont montré que les cristaux d'apatite obtenus lors de la trempe d'un liquide se présentent sous forme de prismes aciculaires montrant diverses figures de croissance telles que cristaux creux ou squelettiques. Ces apatites de trempe sont souvent creuses avec une cavité orientée parallèlement à l'allongement du cristal, mais pas toujours centrale. Dans de nombreux cas, cette cavité aurait la forme d'un entonnoir dont le diamètre intérieur augmente vers les extrémités du cristal pour ne laisser qu'une couronne d'apatite. Nous avons obtenu des cristaux d'aspect comparable: des aiguilles montrant des cavités ou pouvant être totalement creuses sont rencontrées aux très fortes sursaturations; ces cristaux creux sont actuellement reconnus comme des formes de croissance anormale apparaissant lorsque la sursaturation dépasse une certaine valeur. Dans nos expériences, les aiguilles du domaine A (Fig. 3) ne sont pas dues à un refroidissement rapide; elles apparaissent lorsque la sursaturation est trop élevée, soit par élévation de température à pression constante, soit par diminution de pression à température constante.

Cependant, des facteurs autres que les modifications de température ou de pression peuvent être responsables de la variation de la sursaturation; les changements de faciès observés dans la nature ne sauraient ainsi être ramenés à ces seules causes. Par exemple, il n'est pas nécessaire d'invoquer des températures de cristallisation différentes pour expliquer la coexistence dans certaines roches d'apatites présentant des faciès différents; toutefois, il faut en présence de telles observations rechercher les causes de variation de la sursaturation.

CONCLUSIONS

Les résultats présentés dans cette note soulignent l'influence et le rôle de la sursaturation du milieu de croissance sur le faciès des cristaux

de chlorapatite. Ils permettent d'expliquer la présence simultanée de cristaux d'allongement variable dans les roches, sans que la variation de la température de cristallisation soit invoquée comme cause principale. Cela reste cependant en accord avec les travaux antérieurs dûs notamment à Wyllie *et al.* (1962) et Biggar (1962), car le refroidissement rapide est un phénomène évidemment essentiel en pétrogenèse volcanique; nous mettons toutefois ici en évidence d'une manière plus générale l'évolution morphologique continue des faciès. Le fait important résultant de ces données expérimentales réside en un modèle de croissance et d'évolution des faciès de la chlorapatite en milieu hydrothermal. Ce travail a été étendu à la chlorapatite au strontium et nous développons actuellement des études pour les variétés fluorées et hydroxylées. Ce modèle devrait pouvoir être élargi à d'autres minéraux pour des mécanismes de formation et de croissance semblables.

REMERCIEMENTS

Les résultats qui sont présentés ici ont fait l'objet de discussions constructives au sein de l'Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. n° 450 et en particulier avec G. Turco, son directeur, que nous remercions. Une mention spéciale est adressée à M. Etienne de Vautibault pour la réalisation des photographies au microscope électronique à balayage.

RÉFÉRENCES

- BIGGAR, G. M. (1962): *High Pressure-High Temperature Phase Equilibrium Studies in the System CaO-CaF₂-P₂O₅-H₂O-CO₂ with Special Reference to the Apatites*. Ph.D. thesis, Univ. Leeds, England.
- BOISTELLE, R. (1976): Survey of crystal habit modification in solution. *In* Industrial crystallization (J. W. Mullin, ed.), Plenum Press, New York.
- DONNAY, J. D. H. & HARKER, D. (1937): A new law of crystal morphology extending the law of Bravais. *Amer. Mineral.* 22, 446-467.
- EKSTRÖM, T. K. (1973): Synthetic and natural chlorine-bearing apatite. *Contr. Mineral. Petrology* 38, 329-338.
- GIRAULT, J. (1966): Genèse et géochimie de l'apatite et de la calcite dans les roches liées au complexe carbonatitique et hyperalcalin d'Oka (Canada). *Soc. franç. Minéral. Crist. Bull.* 89, 496-513.
- KERN, R. (1968): Croissance cristalline et adsorption. *Soc. Franç. Minéral. Crist. Bull.* 91, 247-266.

- KOSTOV, I. (1968): Notation and genetic significance of crystal habits. *Proc. 5th Ann. Meet., Int. Mineral. Assoc.*, 100-109.
- LATIL, C. (1975): *Contribution à l'Etude des Substitutions F^- , Cl^- , OH^- dans l'Apatite. Application aux Granites Calédoniens d'Ecosse.* Thèse Doct. Spécialité, Univ. Pierre et Marie Curie, Paris.
- & MAURY, R. (1977): Contribution à l'étude des échanges d'ions OH^- , Cl^- , F^- et de leur fixation dans les apatites hydrothermales. *Soc. franç. Minéral. Crist. Bull.* **100**, 246-250.
- ROUFOSSE, A., HARVILL, M. L., GILLIAN, O. R. & KOSTINER, E. (1973): The hydrothermal crystal growth of chlorapatite. *J. Crystal Growth* **19**, 211-212.
- WYLLIE, P. J., COX, K. G. & BIGGAR, G. M. (1962): The habit of apatite in synthetic systems and igneous rocks. *J. Petrology* **3**, 238-243.

Reçu février 1978; revision acceptée avril 1978.