

CHLORAPATITE DE SYNTHÈSE: SUBSTITUTION ET INCLUSIONS DE Mn, Ce, U ET Th EN TRACES

A. BAUMER ET R. CARUBA

Laboratoire de Géologie-Géochimie, Université de Nice, Parc Valrose, 06034 Nice Cedex, France

H. BIZOUARD

Laboratoire de Microanalyse électronique, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay, France

A. PECKETT

Department of Geological Sciences, University of Durham, Durham DH1 3LE, England

SOMMAIRE

Le rôle des éléments Mn, Ce, U et Th présents en traces, ajoutés à un milieu chimique qui permet de cristalliser en "monophasé" la chlorapatite, fait l'objet de cette étude. L'incorporation de ces éléments se fait de deux façons différentes: soit en substitution dans le réseau cristallin (quelques centaines de ppm détectés par analyse à la microsonde électronique), soit en inclusions solides correspondant à des phases cristallines bien individualisées. L'introduction de ces impuretés ne modifie pas le faciès des cristaux de chlorapatite: en effet, le prisme {10.0} et la dipyramide {10.1} restent les formes les plus couramment observées.

Mots-clés: chlorapatite, synthèse, Mn, Ce, U, et Th en traces, substitution, inclusions.

ABSTRACT

The role of the trace elements Mn, Ce, U and Th added to a chemical environment that allows chlorapatite to crystallize as a single phase is the subject of this study. The incorporation of these elements occurs in two different ways: either by substitution in the crystal (a few hundred ppm are detected by electron-probe microanalysis) or as solid inclusions of crystalline phases. The presence of these impurities does not alter the morphological aspect of the chlorapatite crystals: the prism {10.0} and the dipyramid {10.1} are the most frequently observed forms.

Keywords: chlorapatite, synthesis, trace elements Mn, Ce, U and Th, substitution, inclusions.

INTRODUCTION

L'apatite, minéral accessoire, est fréquente dans de nombreux types de roches: ignées, métamorphiques, hydrothermales et sédimentaires. Une détermination de sa composition chimique montre que de nombreux éléments en traces (en particulier manganèse, terres rares, uranium et thorium) sont piégés à l'intérieur de la structure. Son abondance relative,

ainsi que sa capacité à piéger les éléments mineurs, en font un bon outil pour les études de géochimie et de pétrologie quantitative.

Les cristaux d'apatite naturelle contiennent très souvent des inclusions fluides et solides; ils possèdent aussi des propriétés de thermoluminescence. Les éléments en traces peuvent donc se trouver distribués de façon hétérogène (inclusions solides) ou de façon homogène (substitution isomorphique).

Les résultats présentés dans le présent article concernent la répartition de Mn, Ce, U et Th à l'intérieur de cristaux de chlorapatite préparés par synthèse hydrothermale.

PRÉPARATION ET CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Les cristaux de chlorapatite sont obtenus à partir des solutions aqueuses de compositions chimiques reportées au Tableau 1. Les éléments introduits sont ajoutés en excès par rapport au mélange S, sous forme de sels solubles aux conditions normales de température et pression. L'avantage de disposer d'une solution homogène au départ réside en un contrôle des conditions de cristallisation, dont les vitesses peuvent être plus ou moins rapides.

La solution est renfermée dans un tube en or de 30 mm de long et 2.2 mm de diamètre. L'autoclave dans lequel sont placés les tubes expérimentaux est soumis à la pression choisie puis introduit dans un four préalablement chauffé à la température expérimentale. Le temps de montée en température est de l'ordre de 45 minutes, et l'arrêt s'obtient par une trempe à l'air comprimé puis dans l'eau; ce temps est, en général, inférieur à 2 minutes. Certaines expériences ont été effectuées dans des fours verticaux et d'autres dans des fours horizontaux, comme cela est indiqué dans le Tableau 2.

Les conditions de synthèse sont: T compris entre 650 et 700°C, P < 1200 bars et t < 24 heures. La durée des expériences est souvent de 6 heures, car

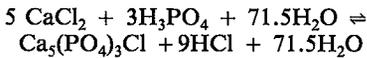
TABLEAU 1. COMPOSITION DES MELANGES EXPERIMENTAUX ET VALEURS DES RAPPORTS ATOMIQUES ELEMENT DOPANT/CALCIUM

Numérotation	Composition chimique	Rapports atomiques
	S: 5 CaCl ₂ + 3 H ₃ PO ₄ + 71.5H ₂ O	
1	S + 0.01 MnCl ₂ , 4H ₂ O	Mn/Ca = 2.10 ⁻³
2	S + 0.1 MnCl ₂ , 4H ₂ O	Mn/Ca = 2.10 ⁻²
3	S + 0.01 CeCl ₃ , 6H ₂ O	Ce/Ca = 2.10 ⁻³
4	S + 0.1 CeCl ₃ , 6H ₂ O	Ce/Ca = 2.10 ⁻²
5	S + 0.001 UO ₂ Cl ₂ , H ₂ O	U/Ca = 2.10 ⁻⁴
6	S + 0.01 UO ₂ Cl ₂ , H ₂ O	U/Ca = 2.10 ⁻³
7	S + 0.05 UO ₂ Cl ₂ , H ₂ O	U/Ca = 10 ⁻²
8	S + 0.01 Th(NO ₃) ₄ , 4H ₂ O	Th/Ca = 2.10 ⁻³
9	S + 0.05 Th(NO ₃) ₄ , 4H ₂ O	Th/Ca = 10 ⁻²
10	S + 0.01 Th(NO ₃) ₄ , 4H ₂ O + 0.01 UO ₂ Cl ₂ , H ₂ O	Th/Ca = U/Ca = 2.10 ⁻³

on constate des dégradations de matériels (fuite du raccord) dans les expériences de plus longue durée; dans certaines conditions, il y a même réaction avec le tube en or. Les expériences douteuses ont été écartées.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Des travaux antérieurs (Argiolas 1978, Argiolas & Baumer 1978, Baumer & Argiolas 1978) nous ont permis de définir deux domaines (température–pression) bien distincts pour le mélange S; le premier correspond à une région de basse température (T < 400°C) où l'on obtient aucune phase cristallisée, le deuxième correspond à une région où seuls sont synthétisés des cristaux de chlorapatite, trapus ou aciculaires selon les conditions expérimentales. Le schéma réactionnel s'écrit:



Les cristaux trapus présentent en général une anomalie optique: leur biréfringence est positive au lieu d'être négative (Argiolas *et al.* 1979).

Apatites cériques et manganifères

Les cristaux dopés au cérium ne présentent pas

TABLEAU 2. CONDITIONS EXPERIMENTALES ET DONNEES ANALYTIQUES

Solution n°	Température °C	Pression bars	Teneur en élément ppm	Durée h	Four (Position)
1	700	1000	non analysé(Mn)	6	vertical
2	650	1200	200-500(Mn)	5	"
3	650	1200	300-1300(Ce)	5	"
4	600	1000	3600(Ce)	6	"
5	700	1000	non détecté	6	horizontal
6	700	1000	1250(U)	6	vertical
7	600	1000	470(U)	6	horizontal
8	700	1000	450(U)	6	"
9	700	1000	non détecté	6	"
10	700	1000	non détecté	6	"

Limite inférieure de détection: Ce 160 ppm, Mn 100 ppm, U 250 ppm, Th 350 ppm.

d'inclusion solide (observation au microscope optique). La biréfringence, négative, est plus importante que celle des cristaux non dopés.

Au cours des essais de dopage, les inclusions solides sont absentes dans les cristaux d'apatite formés à partir de la solution de rapport atomique Mn/Ca = 2 × 10⁻³, et elles sont présentes pour les cristaux des solutions de rapport atomique Mn/Ca ≥ 2 × 10⁻². Elles correspondent à des cristaux opaques qui présentent au microscope optique une symétrie d'ordre quatre (Fig. 1A) et, au microscope électronique à balayage, un faciès octaédrique (Fig. 1B). Les caractéristiques morphologiques et optiques de ces cristaux rappellent la manganosite MnO, qui appartient au système cubique *Fm3m* et qui cristallise à l'état naturel sous forme d'octaèdre de couleur foncée.

Comme pour les cristaux non dopés, ces apatites présentent l'anomalie optique pour le domaine des pressions > 1000 bars, et les cristaux de signe (+) redeviennent (-) après un chauffage prolongé au-dessus de 700°C.

Dans un premier temps, la présence de Mn et de Ce dans les cristaux d'apatite a été mise en évidence par l'étude des propriétés de thermoluminescence (Baumer & Lapraz 1978, Lapraz *et al.* 1977, 1979, Argiolas *et al.* 1979). Cette méthode, bien que sensible, ne permet pas de faire des déterminations quantitatives, d'où l'intérêt de la microsonde. Quelques données analytiques préliminaires portant sur ces cristaux de chlorapatite ont été publiées (Baumer *et al.* 1979).

Les déterminations analytiques pour Mn et Ce ont été faites à Durham selon le processus suivant: les analyses sont réalisées au microanalyseur "Geoscan" à 15 kV avec un courant de 40 nA. Les témoins sont des oxydes stoechiométriques ou des minéraux "bien analysés", et les résultats (Tableau 2) sont corrigés par la méthode ZAF indiquée par Sweatman & Long (1969).

Les résultats obtenus appellent quelques commentaires. 1) Les cristaux analysés sont une chlorapatite pure avec des teneurs en Cl correspondant à la valeur théorique de 6.8%. 2) La répartition de ces éléments en traces n'est pas toujours très homogène (variations importantes des teneurs pour des cristaux d'une même préparation, en particulier pour les cristaux d'apatite dopés au cérium (300-1300 ppm). 3) La présence d'inclusions solides est observée pour les cristaux dopés au Mn mais pas pour ceux dopés au cérium. 4) Dans nos conditions expérimentales, la substitution du calcium par le manganèse se fait dans de très faibles proportions (< 500 ppm). 5) Le cérium remplace facilement le calcium dans l'apatite, et cela jusqu'à 3600 ppm, ce qui correspond aux observations faites sur des échantillons d'apatite naturelle (Girault 1966, Nagasawa 1970, Eby 1975, Puchelt & Emmermann 1976).

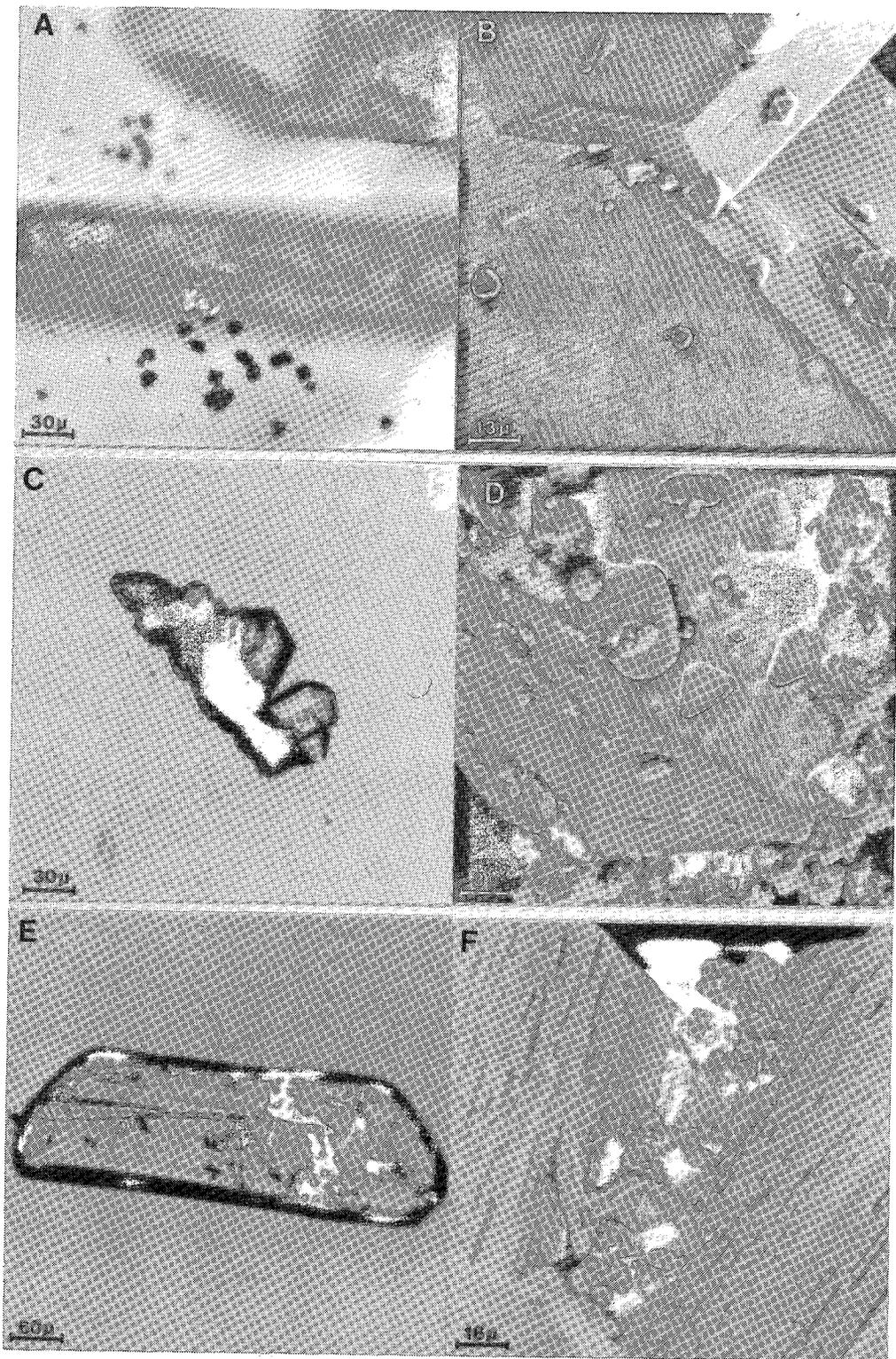


FIG. 1. Cristaux d'apatite (microscopie photonique: A, C et E; microscopie à balayage: B, D et F). A et B: apatite dopée au manganèse et inclusions de MnO ?. C et D: apatite dopée au thorium et inclusions de $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$ et ThO_2 ?. E et F: apatite dopée à l'uranium et inclusions de $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2$.

TABLEAU 3. CONCENTRATIONS EN U ET Th DES CRISTAUX DE CHLORAPATITE

	C en ppm	Précision en ppm		Test X ²
		20 %	5 %	
Echantillon A (solution 6)				
individu 1	□ 1360	150	230	bon
individu 2	□ 1190	"	"	médiocre
	*1100	"	"	bon
individu 3	□ 360	160	250	bon
	+ 760	"	"	moyen
Echantillon B (solution 6)				
individu 1	+ 1180	150	230	mauvais
	*1010	"	"	bon
individu 2	+ 910	170	250	bon
Echantillon C (solution 6)				
	+ 1250	150	230	mauvais
Echantillon D (solution 7)				
	+ 470	150	230	bon
Echantillon E (solution 5)				
	non détecté			
Echantillon F (solution 8)				
	+ *450 Th	160	330	bon

A, B, C: même échantillon, mais trois préparations différentes. D, E, F: trois échantillons différents. + Analyses avec une sonde fixe. □ Analyse en mode balayage; surface balayée: 5 µm × 5 µm.
* Après tri des valeurs visiblement aberrantes. Calcul de la précision en seuil 20% ou 5% et test de X² suivant Ancey *et al.* (1980).

Pour les différents milieux naturels, plusieurs types de substitutions sont possibles: $\text{Ca}^{2+} + \text{P}^{5+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{Si}^{4+}$, $3\text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Ce}^{3+} + \square$, $2\text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{alcalins}$ ou encore $2\text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{H}^+$; ces différentes possibilités permettent de mieux comprendre l'abondance des terres rares dans ce phosphate de calcium. Dans les apatites naturelles le silicium et les alcalins sont souvent présents, et les schémas 1 et 3 sont les plus probables.

Apatites uranifères et thorifères

L'uranium, comme le thorium, sont des éléments qui sont à la base des méthodes de datation, en particulier pour les traces de fission. Il est donc intéressant de connaître les mécanismes d'insertion de ces éléments (inclusion ou substitution) dans les cristaux d'apatite, afin de maîtriser les techniques de datation.

Un problème particulier se pose quant à la répartition de ces deux éléments dans l'apatite. En effet, Hutton (1947) se demandait si la radioactivité des apatites était due à l'uranium ou au thorium en remplacement du calcium ou bien à la présence d'inclusions de minéraux uranifères. Clark & Altschuler (1958) et Carobbi & Mazzi (1959) pensent que l'uranium remplace le calcium. Plus récemment, Komarov (1977) écrit que l'uranium peut apparaître à la fois en remplacement isomorphique et en micro-inclusions, et Berzina *et al.* (1979) ont observé pour des apatites de roches carbonatées métamorphiques

que l'uranium est concentré dans les grains d'une première génération et se localise le long de fissures, avec les terres rares et le thorium. Zhmodik (1981) constate que pour les apatites des carbonatites, le centre du cristal contient davantage d'uranium qu'à périphérie, et il conclut que l'uranium n'est pas en remplacement isomorphique mais plutôt en micro-inclusion qui se situeraient dans les défauts cristallins.

Les cristaux synthétisés à partir des mélanges 5 à 10 (Tableau 1) sont semblables aux cristaux de chlorapatite pure préparés dans les mêmes conditions expérimentales (mélange S), à l'exception des inclusions solides qu'ils contiennent. L'anomalie optique existe pour les cristaux d'apatite thorifère mais disparaît pour les cristaux d'apatite uranifère.

On constate que les cristaux qui ont été synthétisés dans des fours horizontaux présentent une imperfection: ils sont rarement biterminés (Fig. 1C) car ils se sont développés sur un support (face du tube en or); dans certains cas, ils forment des cristaux comparables à ceux des géodes. Le nombre d'inclusions observées augmente avec la concentration de l'élément dopant.

Dans nos expériences, pour l'uranium comme pour le thorium, on observe deux types de cristaux en inclusion: 1) des cristaux d'aspect octaédrique de couleur foncée, opaques à la lumière. Bien que l'identification par diffraction X n'ait pas aboutie, leurs caractéristiques laissent penser que ce sont les oxydes UO_2 ou ThO_2 (Fig. 1D), des cristaux en forme de rosaces pouvant atteindre 10–20 µm (Fig. 1E, 1F), de couleur vert clair à la lumière naturelle (pour la phase à l'uranium) et qui possèdent une extinction oblique. Ces phases ont pu être identifiées par diffraction X: ce sont des composés isostructuraux de la monazite: ningyoite anhydre $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2$ (fiche 12–279), avec a 6.70, b 6.91, c 6.41 Å, β 104°02' et $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$ (fiche 8–302), avec a 6.69, b 6.93, c 6.38 Å, β 104°24'.

L'absence de phosphates calciques uranifères ou thorifères, à l'exception de la ningyoite qui a été découverte pour la première fois dans les roches sédimentaires du Japon (Muto *et al.* 1959), peut s'expliquer par le fait que l'uranium et le thorium rentrent dans le réseau de la monazite CePO_4 pour former des solutions solides partielles dans les minéraux naturels. On peut remarquer que l'uranium, dans ces composés, a toujours la valence 4.

Les premiers essais analytiques de l'uranium et du thorium dans les cristaux de chlorapatite ont été faits à Durham, mais devant les fluctuations trop importantes des résultats pour un même échantillon (elles étaient dues en partie à un mauvais rapport signal/bruit de fond), il a été décidé d'approfondir ces déterminations, qui ont alors été réalisées à Orsay à l'aide d'une autre microsonde électronique (CAMEBAX). Les conditions d'utilisation corres-

pondent à une tension de 15 kV et à un débit du faisceau de 20 nA; les témoins sont des minéraux de synthèse $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2$ et ThSiO_4 , et les raies sélectionnées sont $M\beta$ pour l'uranium et $M\alpha$ pour le thorium. Le temps de comptage est de 20 s, et l'on fait 20 à 25 analyses par groupe de minéraux. Les concentrations sont calculées par la méthode ZAF.

Les résultats analytiques sont présentés dans le Tableau 3. Pour un même échantillon, les analyses ont été faites dans la même journée sur deux préparations différentes (A et B), ou à 3 mois d'intervalle (préparation C). On constate alors que les résultats sont reproductibles, mais que le signal a une dispersion supérieure à celle d'une distribution poissonnienne, et ceci même à l'intérieur d'un même cristal. D'un cristal à l'autre les concentrations sont voisines, à l'exception de l'individu 3 de l'échantillon A; en effet la concentration y est nettement plus faible, et l'on note aussi pour ce cristal des variations du simple au double entre deux plages analysées, l'une en mode fixe, l'autre en mode balayage.

Ces résultats analytiques sont compatibles au moins avec deux hypothèses: 1) mélange intime de plusieurs phases de très petite dimension, ou 2) existence d'une seule phase qui est hors d'équilibre; les concentrations varient suivant les conditions de cristallisation.

On a pu constater que ces cristaux contenaient des inclusions solides de quelques dizaines de μm , mais il n'est pas impossible que des inclusions de taille bien inférieure existent, ce qui contribuerait alors à produire des variations dans l'homogénéité.

D'une façon générale on constate que la teneur la plus élevée en U pour les cristaux d'apatite est observée pour les solutions de départ ayant un rapport U/Ca intermédiaire de 2×10^{-3} . Une expérience réalisée à 350°C et 1000 bars montre que préalablement à la précipitation d'apatite, il n'y a pas formation d'autres phases et, en particulier, de composés contenant de l'uranium tels que $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2$ ou UO_2 ; en revanche, il est probable qu'aux fortes concentrations en U, il y ait précipitation préalable de ces composés, ce qui entraîne alors un appauvrissement de la phase fluide, jusqu'à saturation vis-à-vis de ces phases, pendant la croissance de l'apatite.

Les valeurs en U pour les cristaux d'apatite naturelle sont en général assez faibles, de l'ordre de quelques centaines de ppm (Young *et al.* 1969, Bhatnagar 1970, Naeser & Fleischer 1975, Puchelt & Emmermann 1976, Bariatand *et al.* 1978), à l'exception de certaines apatites sédimentaires qui peuvent contenir des teneurs en uranium ou en thorium plus importantes: plus de 1000 ppm (Orgeval & Capus 1978). Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles que nous avons déterminées dans nos échantillons de synthèse (Tableau 2, sol. 6).

Pour les cristaux d'apatite thoriifère, la valeur moyenne est de 450 ppm pour les cristaux synthéti-

sés à partir de la solution dont le rapport Th/Ca est égal à 2×10^{-3} . On note que pour cet échantillon, le signal Th n'a un caractère poissonnien que si l'on exclut trois valeurs (sur 23), significativement plus hautes que l'ensemble des autres. Dans ce cas, on peut dire que la matrice est homogène, mais qu'elle possède en inclusions une ou plusieurs phases riches en Th. Ceci est en accord avec la présence déjà signalée de $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$ et probablement de ThO_2 .

Les teneurs en thorium sont plus faibles que celles de l'uranium dans nos cristaux de synthèse pour une même concentration de départ. Pour le mélange mixte U, Th (expérience 10), on peut conclure que ces éléments ne sont pas détectables de façon significatives par notre méthode. Par contre, des inclusions qui ont un même aspect que noté précédemment sont présentes; l'on peut raisonnablement penser que ce sont des composés isomorphes de types $(\text{Th,U})\text{O}_2$ et $\text{Ca}(\text{Th,U})(\text{PO}_4)_2$. En effet, pour ThO_2 et UO_2 , on sait qu'ils peuvent former une solution solide complète (Trzebiatowski & Selwood 1950).

DISCUSSION ET CONCLUSION

La synthèse d'apatite par voie hydrothermale montre que les éléments en traces Mn, Ce, U et Th, introduits dans le milieu de croissance, se répartissent dans les cristaux soit en substitution dans le réseau, soit en inclusion solide.

Dans les conditions expérimentales décrites, les teneurs en manganèse, substitué au calcium, restent faibles (quelques centaines de ppm) par rapport à la concentration des solutions de départ (pour les échantillons naturels, la teneur en Mn peut varier de 0.1% (Nash 1972, Brown & Peckett 1977) à quelques pourcents (Volborth 1954). Par contre, le cérium remplace le calcium en proportions plus élevées, par rapport aux éléments déjà cités. Les causes explicitant ces concentrations sont probablement différentes d'un élément à l'autre. La différence de rayon ionique entre Mn^{2+} (r 0.80 Å) et Ca^{2+} (r 0.96 Å) laisse supposer l'existence de solutions solides limitées. En revanche, pour le cérium, les rayons ioniques sont proches, et plusieurs types de remplacement existent. Quant à l'uranium et au thorium, le remplacement du type: $2 \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons (\text{U,Th})^{4+} + \square$ reste limité dans nos conditions expérimentales.

Quand il n'y a plus remplacement isomorphique, les éléments chimiques peuvent alors former d'autres phases qui sont susceptibles d'être incorporées sous forme d'inclusions solides dans les cristaux. Pour les cristaux d'apatite naturelle, la présence d'inclusions fluides et solides a souvent été décrite (Klerkx 1966, Bhatnagar 1970, Rankin 1975, 1977).

En accord avec les études de radiologie de Komarov (1977) sur des échantillons naturels, nous avons pu montrer pour la chlorapatite synthétique que l'uranium est simultanément distribué dans le réseau

et sous forme d'inclusions solides. La présence probable des composés UO_2 et ThO_2 , et certaine de $CaU(PO_4)_2$ et $CaTh(PO_4)_2$ en inclusions dans les cristaux de synthèse, doit inciter la recherche de ces phases dans les cristaux d'apatite uranifère et thori-fère naturels.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à exprimer notre gratitude aux lecteurs et correcteurs anonymes de ce texte, ainsi qu'au Dr W.E. Klee, de l'Institut de Cristallographie de Karlsruhe, pour son aide et ses encouragements. Ce travail a été effectué dans le cadre de l'équipe de recherché associée au C.N.R.S., E.R.A. 888, Transfert de Matière.

REFERENCES

- ANCEY, M., BASTENAIRE, F. & TIXIER, R. (1979): *Applications des Méthodes Statistiques en Microanalyse et Microscopie Electronique à Balayage*. Ed. de Physique, Orsay, Univ. Paris-Sud, France.
- ARGIOLAS, R. (1978): *Morphologie de Cristaux d'Apatite: Influence des Conditions Expérimentales et Implication sur la Pétrogenèse*. Thèse de 3e cycle, Univ. Nice, France.
- _____ & BAUMER, A. (1978): Synthèse de chlorapatite par voie hydrothermale: étude de l'influence de la sursaturation sur l'évolution des faciés des cristaux. *Can. Mineral.* **16**, 285-290.
- _____, _____ & LAPRAZ, D. (1979): Caractérisation des cristaux de chlorapatite synthétisés par voie hydrothermale: discussion à propos d'anomalies optiques. *Can. Mineral.* **17**, 573-577.
- BARIAND, P., CESBRON, F. & GEOFFROY, J. (1978): *Les Minéraux, leurs Gisements, leurs Associations* 3. Editions Minéraux et Fossiles, Meung-sur-Loire, France.
- BAUMER, A. & ARGIOLAS, R. (1978): Etude descriptive des inclusions fluides dans les chlorapatites synthétisées par voie hydrothermale. Corrélation avec les conditions expérimentales. *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt.* **58**, 101-110.
- _____ & LAPRAZ, D. (1978): Influence du mélange réactionnel sur les hydroxyapatites obtenues par voie hydrothermale dans le système $CaO - P_2O_5 - H_2O$: étude par thermoluminescence. *Bull. minéral.* **101**, 53-56.
- _____, PECKETT, A. & ARGIOLAS, R. (1979): Données analytiques et géochimiques de cristaux de chlorapatite de synthèse. *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt.* **59**, 239-244.
- BERZINA, I.G., MAKSIMOVA, I.G. & TISHKIN, A.I. (1979): Rare and radioactive trace impurities in apatite from Archean carbonate rocks. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Geol.* **6**, 90-96 (in Russ.).
- BHATNAGAR, V.M. (1970): Apatites and inclusions. *Scientia (Milan)* **105** (695-696), 180-192.
- BROWN, G.M. & PECKETT, A. (1977): Fluorapatites from the Skaergaard intrusion, East Greenland. *Mineral. Mag.* **41**, 227-232.
- CAROBBI, G. & MAZZI, F. (1959): Possibility of partial substitution of calcium by uranium in the structure apatite. *Att. accad. Naz. Lincei, Mem. Cl. Sci. Fis., Mat. Nat.* **5**, 159-171.
- CLARKE, R.S. & ALTSCHULER, Z.S. (1958): Determination of the oxidation state of uranium in apatite and phosphorite deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta* **13**, 127-142.
- EBY, G.N. (1975): Abundance and distribution of rare-earth elements and yttrium in the rocks and minerals of the Oka carbonatite complex, Quebec. *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**, 597-620.
- GIRAULT, J. (1966): *Contribution à l'Étude Paragéné-tique et Géochimique des Apatites et des Perowskites de la Région d'Oka (Canada)*. Thèse Doct. ès Sci., Univ. Grenoble, France.
- HUTTON, C.O. (1947): The nuclei of pleochroic haloes. *Amer. J. Sci.* **245**, 154-157.
- KLERKX, J. (1966): La cristallisation de l'apatite dans les laves de l'Etna. *Soc. géol. Belg. Ann.* **89**, 1965-1966.
- KOMAROV, A.N. (1977): Form of occurrence of uranium in some minerals used for uranium-lead dating. In *Probl. Datirovaniya Dokembr. Obraz.* (Yu. A. Shukolyukov, ed.). Nauka, Leningrad (in Russ.).
- LAPRAZ, D., BAUMER, A. & IACCONI, P. (1979): On the thermoluminescent properties of hydroxyapatite $Ca_5(PO_4)_3OH$. *Phys. Stat. Sol.(a)* **54**, 605-613.
- _____, _____, KELLER, P. & TURCO, G. (1977): Propriétés thermoluminescentes de l'hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$; Mn. *C.R. Acad. Sci. Paris* **285B**, 291-294.
- MUTO, T., MEYROWITZ, R., POMMER, A. & MURANO, T. (1959): Ningyoite, a new uranous phosphate mineral from Japan. *Amer. Mineral.* **44**, 633-650.
- NAESER, C.W. & FLEISCHER, R.L. (1975): Age of the apatite at Cerro de Mercado, Mexico: a problem for fission-track annealing corrections. *Geophys. Res. Lett.* **2**, 67-70.

- NAGASAWA, H. (1970): Rare earth concentrations in zircons and apatites and their host dacites and granites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **9**, 359-364.
- NASH, W.P. (1972): Apatite chemistry and phosphorus fugacity in a differentiated igneous intrusion. *Amer. Mineral.* **57**, 877-886.
- ORGEVAL, J.-J. & CAPUS, G. (1978): Existence d'un horizon phosphaté uranifère et thorifère à la base des formations carbonatées cambriennes de la région de Vigan (Gard, France); son remaniement karstique. *C.R. somm., Soc. géol. Fr.* **3**, 115-117.
- PUCHELT, H. & EMMERMANN, R. (1976): Bearing of rare earth patterns of apatites from igneous and metamorphic rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.* **31**, 279-286.
- RANKIN, A.H. (1975): Fluid inclusion studies in apatite from carbonatites of the Wasaki area of western Kenya. *Lithos* **8**, 123-136.
- _____ (1977): Fluid-inclusion evidence for the formation conditions of apatite from the Tororo carbonatite complex of eastern Uganda. *Mineral. Mag.* **41**, 155-164.
- SWEATMAN, T.R. & LONG, J.V.P. (1969): Quantitative electron-probe microanalysis of rock-forming minerals. *J. Petrology* **10**, 332-379.
- TRZEBIATOWSKI, W. & SELWOOD, P.W. (1950): Magnetic susceptibilities of urania-thoria solid solutions. *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 4504-4506.
- VOLBORTH, A. (1954): Phosphatminerale aus dem Lithiumpegmatit von Viitaniemi, Eräjärvi, Zentral-Finnland. *Ann. Acad. Sci. Fennicae ser. A, III Geol. Geogr.*, **39**.
- YOUNG, E.J., MYERS, A.T., MUNSON, E.L. & CONKLIN, N.M. (1969): Mineralogy and geochemistry of fluorapatite from Cerro de Mercado, Durango, Mexico. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.* **650-D**, 84-93.
- ZHMODIK, S.M. (1981): Forms of uranium occurrence in apatite of carbonatite. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **256**, 687-689 (in Russ.).

Reçu le 30 juin, 1982, manuscrit révisé accepté le 24 octobre, 1982.