



HAL
open science

Propriétés thermochimiques et relations de phase des minéraux de terres rares : stabilité dans le milieu naturel et application au stockage des actinides en contexte géologique

Emilie Janots

► To cite this version:

Emilie Janots. Propriétés thermochimiques et relations de phase des minéraux de terres rares : stabilité dans le milieu naturel et application au stockage des actinides en contexte géologique. Sciences de la Terre. Université Paris Sud - Paris XI, 2004. Français. NNT: . tel-00477162

HAL Id: tel-00477162

<https://theses.hal.science/tel-00477162>

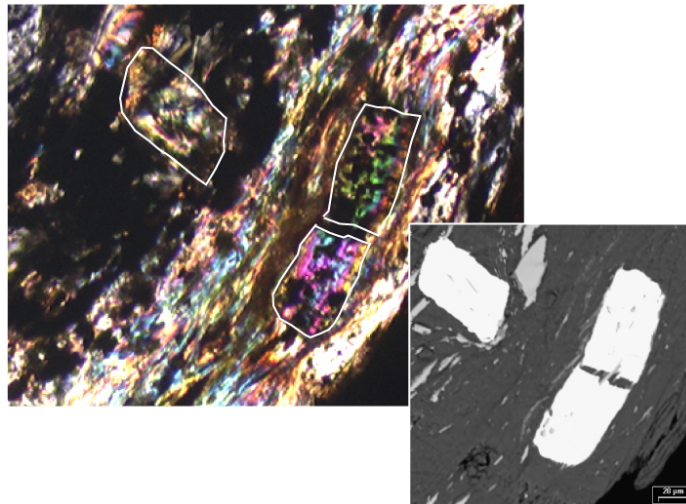
Submitted on 28 Apr 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Emilie JANOTS

*Propriétés thermochimiques et relations de phase des minéraux
 de terres rares : stabilité dans le milieu naturel et application au
 stockage des actinides en contexte géologique*



Soutenue le 20 décembre 2004 à l'Ecole Normale Supérieure (Paris)

devant le jury composé de :

Jean-Marc Montel	Rapporteur
William M. Murphy	Rapporteur
Martin Engi	Examineur
Maurice Pagel	Examineur
Jacques Rogez	Examineur
Bruno Goffé	Directeur de thèse
Fabrice Brunet	Invité en qualité de codirecteur de thèse
Christophe Poinssot	Invité en qualité de codirecteur de thèse

Résumé : La compréhension de la stabilité et des relations de phases des minéraux de terres rares est devenue indispensable dans des domaines aussi variés que le stockage des déchets nucléaires, la datation du métamorphisme ou encore la géochimie des terres rares. L'évaluation de la stabilité de ces minéraux sur une gamme de températures inférieures à 500 °C a été au centre de ce travail. Pour cela, nous avons combiné des études analogiques et expérimentales, et l'acquisition de propriétés calorimétriques.

Les occurrences naturelles ont été étudiées dans des roches métamorphiques dites de "basses températures". Les échantillons ont été collectés dans des schistes noirs du moyen pays himalayen et dans les métapélites du Rif (Maroc). Les minéraux, ont été identifiés à l'échelle micrométrique par une pétrologie fine combinant microscopie à balayage et microsonde électronique. Si dans des conditions de « très basse température » ($T < 300$ °C), les terres rares sont principalement incorporées dans des phases détritiques ou authigènes comme la florencite, la monazite apparaît pour des températures aussi faibles que 350 °C dans les échantillons rifains et himalayens. Avec l'augmentation du métamorphisme, les monazites réagissent pour former une épidote de terres rares, l'allanite. Les âges U-Th-Pb de la monazite, obtenus par microsonde ionique, démontrent que celle-ci peut cristalliser pour des conditions bien inférieures à celles qui sont admises communément et qu'elle présente un bon potentiel comme géochronomètre du métamorphisme de bas degré.

Les propriétés thermodynamiques ont été acquises pour les minéraux suivants : les pôles fuorés et hydroxylés de l'apatite silicatée au lanthane ou britholite, $\text{Ca}_2\text{La}_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH},\text{F})$, la monazite, LaPO_4 , et l'épidote-Mg lanthanée ou dissakisite $\text{CaLaMgAl}_2(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$. Les enthalpies de formation ont été obtenues par calorimétrie de dissolution à 973 K (Bochum, Allemagne). La chaleur spécifique (C_p) de la monazite à basses températures [20-300 K] et pression atmosphérique a été mesurée par calorimétrie adiabatique (LPC, Orsay). Les chaleurs spécifiques entre 143 et 723 K ont été déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (Perkin Elmer 7, Kiel, Allemagne). Ces données ont été introduites dans la base de données de Berman (1988), afin de calculer les équilibres entre minéraux de terres rares dans le système chimique $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$.

Les résultats calorimétriques nous ont permis également d'étudier la solubilité des minéraux proposés comme matrice de confinement des actinides mineurs : l'apatite silicatée de terres rares et la monazite. Les diagrammes de solubilité calculés montrent que ces deux minéraux sont très peu solubles pour certaines conditions de pH. Pour valider ces résultats, la résistance de ces minéraux a été évaluée dans un dispositif expérimental en présence de réactifs simulant le champ proche du concept de stockage (argiles, ciment). La faible solubilité de ces phases nous a poussé à choisir un dispositif expérimental sous gradient thermique (320 – 400 °C) afin d'obtenir des taux de réaction compatibles avec des durées d'expériences raisonnables. Après deux à huit mois, les deux minéraux de terres rares sont toujours présents et ont peu réagi, ce qui est cohérent avec leur grande stabilité thermochimique et naturelle. En comparaison, ces deux minéraux sont bien plus résistants que le phosphate di-phosphate de thorium, $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$, proposé également pour le conditionnement des radionucléides.

Cette étude montre que la monazite peut cristalliser à des températures inférieures à 350 °C. La florencite apparaît comme un bon candidat d'altération des minéraux de terres rares en conditions supergènes. Aux conditions de HP-BT, la monazite et la florencite réagissent pour former de l'allanite. La monazite présente d'excellentes qualités de matrice d'actinides en terme de durabilité chimique. La stabilité des apatites silicatées est favorisée par les conditions attendues en contexte d'enfouissement.

Mots-Clés : Eléments de Terres rares, Monazite, Britholite, Allanite, Florencite, Matrice de conditionnement des déchets nucléaires, Calorimétrie, Champ de stabilité, Géochronologie, Expériences sous gradient thermique

Abstract: The understanding of the stability and phase relations of the main rare earth minerals (REE) is required in various fields : nuclear waste storage, datation of metamorphic events, REE geochemistry.... We propose here to address the stability of these minerals at temperatures below 500 °C where it remains poorly known. REE paragenesis have been identified in natural samples. These observations have been completed with the collection of thermodynamic parameters of lanthanum bearing minerals by calorimetry and with experiments under thermal gradient.

Natural occurrences have been studied in low temperature metamorphic rocks. Samples were collected in black schists in the Lesser Himalaya of Nepal and in metapelites of the Rif (Morocco). Minerals were characterised at the micrometer scale with the scanning electron microscope and microprobe analyses. In the lower temperature conditions ($T < 300$ °C), REE are mostly incorporated in phases of detritic origin or in aluminophosphates such as florencite. Monazite is observed for temperature as low as 350 °C in rifian and himalayan samples. With increasing temperatures, monazite disappears and is replaced by REE-bearing epidote, the allanite. U-Th-Pb monazite ages obtained with ion microprobe (IMS, CRPG, Nancy) are consistent with retrograde growth at temperatures below 450 °C. Monazite has an interesting potential for dating low grade metamorphic events.

Thermochemical properties have been determined on phases of the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ system : monazite, LaPO_4 , britholite ($\text{Ca}_2\text{La}_3(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$), the La-bearing silicate apatite, and dissakisite ($\text{CaLaMgAl}_2(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$), the Mg-equivalent of allanite. Formation enthalpies were derived from high-temperature drop-solution calorimetry using lead borate at 975 K as solvent (Bochum, Germany). Third-law entropy value was retrieved from low-temperature heat capacities measured on monazite with an adiabatic calorimeter (LCP, Orsay) in the 30-300K range. Heat capacities (C_p) in the 143 - 723 K ranges were determined from differential scanning calorimetry (Perkin Elmer 7, Kiel, Germany). Data were input in Berman database (1988) and phase relations were calculated in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ system. The consistency between natural occurrences and phase diagrams are discussed.

Calorimetric results were combined to thermochemical data of REE aqueous species and minerals to study the solubility of monazite and silicate apatite. Solubility diagrams show that these minerals can be very little soluble under specific conditions of pH. But in comparison, the florencite is less soluble. To complete these results, resistance to alteration tests were undertaken by hydrothermal experiments in presence of clays and concrete simulating the near field. Because of the low solubility of the phases, experiments were performed under thermal gradient (320 – 400 °C). The role of the temperature profile is to force mass transfer through aqueous species diffusion. Monazite and silicate apatite are preserved with few evidence of partial destabilisation after two to eight months in experimental setting. Florencite was not found as destabilisation product. The results are in good agreement with their high thermochemical and natural stability. In comparison, these minerals are more resistant than another synthetic phase proposed as ceramic of radionuclides, the thorium phosphate diphosphate, $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$.

This study shows that monazite could crystallise for temperature as low as 350 °C. Florencite is a good candidate as host for REE in aluminous rocks in supergene conditions. Under HP-LT conditions (blueschist/eclogite facies), monazite and florencite react to form allanite. Monazite appears as an excellent ceramic for actinides in term of chemical durability. Silicate apatites stability could be favoured by conditions in storage environment.

Key-words : Rare earth Elements, Monazite, Britholite, Allanite, Florencite, Nuclear waste forms, Calorimetry, Stability fields, Geochronology, Thermal gradient experiments

Préambule

Cette thèse a été financée par une bourse d'ingénieur CEA-CNRS dans le cadre du GDR NOMADE ayant pour objet d'évaluer la stabilité de nouvelles matrices de confinement des actinides mineurs. Dans ce travail, nous nous sommes volontairement placés dans une recherche très en amont permettant d'obtenir des données prédictives sur la durabilité chimique des principaux minéraux retenus pour le conditionnement en contexte de stockage en formations géologiques : monazite, britholite et phosphate-diphosphate de thorium. Dans aucun cas, nous ne nous sommes limités à une quelconque solution technique liée à ce conditionnement. Le lecteur ne trouvera pas dans ce travail de références précises à ces solutions techniques mais trouvera des moyens de calculer ou d'estimer les durabilités chimiques relatives de ces minéraux. Nous espérons que ces résultats guideront les décisions relatives à ces solutions techniques pour un stockage en milieu géologique.

En conclusion, le lecteur trouvera notre appréciation sur la résistance relative à l'altération des trois matrices considérées qui ressort des résultats thermodynamiques, expérimentaux et de l'étude des analogues naturels obtenus dans cette étude.

J'espère que cette étude répondra à l'attente du CEA et du CNRS que je remercie vivement pour m'avoir soutenue.

A mamie Solange,

Remerciements

Cette thèse s'est initiée à l'occasion du pot de thèse de Fabien Trotet, où j'étais alors en DEA à la recherche d'un stage. J'y ai rencontré Bruno Goffé qui m'a rapidement, mais avec son enthousiasme caractéristique, présenté un sujet sur l'évaluation expérimentale de la résistance de matrices de conditionnement des déchets nucléaires qui était proposé dans ma filière Géochimie. Pour conclure cette discussion, il me conseillait de m'adresser à Fabrice Brunet pour de plus amples informations. Fabrice n'a pas eu de mal à me persuader puisque je m'intéressais déjà à la problématique du stockage des déchets nucléaires et tant il était convaincant sur l'intérêt de développer une approche expérimentale et thermodynamique pour aborder ce sujet. Peu de temps après, je rencontrai Christophe Poinssot qui intervenait dans un cours de mon DEA ; le trio de mes futurs encadrants étaient formés.

Je voudrais tout d'abord remercier mes trois encadrants pour m'avoir poussée à faire la demande de ma bourse d'ingénieur CEA-CNRS qui m'a permis de continuer en thèse sur mon sujet de DEA et pour la confiance qu'ils m'ont exprimée pendant toute la durée de ce travail. Plus spécifiquement, je remercierai Bruno pour son originalité et son recul scientifique, son enthousiasme et son soutien moral (surtout à l'issue d'un séjour malheureux à Bochum) et Christophe pour sa culture et son sens pédagogique pour une béotienne comme moi sur le stockage des déchets nucléaires. Comme il l'a été dit pendant ma soutenance, l'encadrement scientifique de cette thèse a été principalement pris en charge par Fabrice. Je tiens à le remercier d'avoir essayé de me transmettre sa rigueur et sa curiosité scientifique, d'avoir corrigé tous mes écrits et de manière plus générale pour ses qualités humaines et son humour (même si je l'ai un peu moins bien compris en fin de thèse).

La complémentarité de mes encadrants m'a permis d'aborder ce travail avec une approche multi-disciplinaire (analogie naturelle, thermodynamique, expérimentale) qui a nécessité quelques déplacements et surtout de nombreuses collaborations:

- L'étude des analogues naturels a porté sur deux séries d'échantillons: des métapélites rifaines (Maroc) et des schistes du moyen pays himalayen (Népal). L'échantillonnage dans le Rif interne s'est effectué grâce à Omar Sadiqqi (bien que malheureusement il ait fallu attendre le congrès des 3MA pour faire un peu de terrain avec lui) et Mohamed L. Bouybaouène qui était notre guide sur le terrain. Pour caractériser les minéraux de terres rares (dont la taille est souvent inférieure à 10 μm), il m'a fallu un fort soutien analytique. Les analyses microsonde ont été en partie réalisées à Jussieu avec M. Fialin et F. Couffignal mais c'est à l'université de Berne que la majorité des minéraux du Rif ont été identifiés avec A. Berger, M. Engi et E. Gnos (dommage que les résultats XRF n'aient pas non plus marché). Les monazites étant jeunes et réfractaires à la XRF, les datations ont été obtenues par analyse à la microsonde ionique au CRPG à Nancy avec M. Champenois, E. Deloule, L. Martin, D. Mangin. Pour les échantillons himalayens, la collaboration avec Laurent Bollinger fut (et reste) un vrai plaisir.

- L'acquisition de données thermodynamiques nécessitent une artillerie assez lourde qui m'a permis de visiter deux laboratoires allemands. Les enthalpies de formation ont pu être mesurées grâce W. Maresch qui m'a accueillie au laboratoire de Géologie, Minéralogie et Géophysique à l'Université de la Ruhr à Bochum. Les calorimètres pouvant être parfois capricieux, il a fallu s'y reprendre à quatre séjours pour obtenir un jeu de données complet. Les aides au cours de ces séjours (2 à 4 semaines) ont été nombreuses (Fidel et Zoé, Thomas, Udo, Frau Lüdtke...), mais je tiens à remercier particulièrement Klaus Dieter Grevel qui m'a initié à la calorimétrie de dissolution haute température et Michael Burchard, Mr No problem, qui m'a supportée dans son bureau avec ma minuterie qui sonne toutes les heures pour chaque nouveau cycle de dissolution et pour son soutien scientifique, pratique et moral face à mes déboires calorimétriques. Les capacités calorifiques à haute température ont été mesurées au laboratoire des Sciences de la Terre de l'université de Kiel. Je tiens à remercier L. Cemic pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour ses conseils sur les interprétations des mesures de signal, Peter Schmid-Beurmann et Katja pour leurs aides diverses et leurs gentillesse et enfin Petra Kluge dont l'aide pour toutes les mesures m'a été précieuse.

- Une partie des calculs de solubilité a été effectuée au CEA à Saclay grâce à Geneviève Périn, Noëlle Eglizaud et les conseils de Michael Descotes pour utiliser le logiciel DBW.

Je tiens maintenant à remercier vivement les personnes que j'ai pu côtoyer au laboratoire de géologie de l'ENS où s'est déroulée la plus grande majorité de ma thèse. Christian pour son savoir encyclopédique avec les discussions et les références bibliographiques qui en découlent, Guy pour ses conseils pratiques autant sur les autoclaves, que pour mon frigo, ma

fenêtre ou mon vélo, Julia pour ses conseils avisés pour la préparation de ma soutenance, Marie-Pierre pour l'administratif mais également pour son expérience de baroudeuse aux quatre coins du monde qu'elle sait si bien communiquer, Nicole pour les analyses chimiques et les gels qui ont servi ou serviront peut être et sa bonne humeur, Roland pour les lames et le polissage (du aux cycles de métallisation-démétallisation) et Hélène qui m'a permis de toucher un peu à l'enseignement. Mais aussi tous les autres qui ont pu m'aider d'une manière ou d'une autre à mener à bien ce travail: Christian, Dominik, Françoise L., Françoise V., Fred, Isabelle, Julie, Lina, Lucille, Manu, Mireille, Thierry... Je remercie les amis qui m'ont toujours épaulé au labo surtout moralement mais aussi pour tout un tas de broutilles que je n'osais demander qu'à eux (logiciels, CV, anglais, aide de fin de thèse) : François, le poulain qui m'a accompagnée pendant toutes mes sinusoides, Gaetan qui a toujours cherché à m'encourager et à me donner confiance en moi, Kiki le joli rossignol, Teddy pour notre amitié qui s'est développée sur un fond de thermodynamique, de solutions solides et de relations de phase, Catherine et Anne pour notre cobureautation. Enfin, j'en profite pour saluer tous les autres thésards passés, présents ou à venir que j'ai eu le plaisir de rencontrer: Abdelatif, Alex, Anne L., Anne S., Alain, Anthony, Charlotte, Corentin, Diane, Dimitri, Fabien, Francesco, Jean Marc, Jérôme, Joël, Olivier, Sylvain.

D'un point de vue professionnel, il me reste enfin à remercier les membres du Jury que j'ai eu plaisir à retrouver (M. Engi et M. Pagel) ou à rencontrer (J.M. Montel, W.M. Murphy et J. Rogez) pour l'évaluation de ce travail lors de ma soutenance.

J'en viens maintenant à tous les autres qui s'ils ne sont pas intervenus directement dans l'avancée de ma recherche ont fortement contribué à mon équilibre psychique qu'ils soient amis d'enfance ou de la fac, fidèles compagnons des apéros dans le 5^{ème} au Teddy's bar (formateur de docteurs) ou ailleurs, colocataires ou encore tous ceux qui à l'issue de ma soutenance croient peut être que je travaille sur les hépatites mais étaient là pour les festivités: Tom, Peg, Julio, Sam, Solène, Xavier, Ron, Ju, Antoine, Gwen, Nicoz, Yuna, Caroline, Nico, David, Clarysse, Cyril, Nabil, Hatice, Pierrot, Jeanne, Karine, la grande famille Savanier et les Fougerais.

Et Laure, Dom, Gaspard et mes parents pour leur soutien permanent et inconditionnel.

Sommaire

<i>Introduction</i>	1
<i>Chapitre 1 : Les minéraux de terres rares dans le métamorphisme basse température</i>	4
I Les minéraux de terres rares dans le métamorphisme	6
1) Les terres rares et les minéraux de terres rares	6
2) Distribution des terres rares dans les minéraux du métamorphisme	8
3) La datation U-Th-Pb sur monazite appliquée au métamorphisme	12
4) Les monazites dans le métamorphisme de bas degré	15
II Minéralogie des éléments de terres rares dans les métapélites du Rif	16
1) Datation U-Th-Pb sur monazite.....	16
2) Article 1 : Minéralogie des éléments de terres rares dans les métapélites de HP-BT du complexe Sebtime (Rif, Maroc): stabilité et géochronologie de la monazite.....	22
III Relations de phase entre monazite et allanite dans des schistes du moyen pays himalayen.....	52
Article 2 : Mise en évidence de monazites rétrogrades d'âge mio-pliocène dans le moyen-pays himalayen (Népal Occidental).....	52
IV Discussion et Conclusions	65
1) Distribution des terres rares dans les roches de plus bas degré métamorphique : implications pour le stockage.....	65
2) Stabilité de la monazite et de l'allanite.....	66
3) Implications géochronologiques.....	68

<i>Chapitre 2 : Les analogues synthétiques lanthanés</i>	70
I Choix des minéraux et des systèmes chimiques.....	70
II Structure des échantillons synthétiques	72
1) Monazite	73
2) Britholite.....	74
3) Allanite-Dissakisite	76
III Expérimental.....	77
1) Synthèse.....	78
2) Caractérisation.....	78
IV Résultats.....	79
1) Monazite	80
2) Synthèses haute température : britholites fluorées	82
3) Synthèses hydrothermales : britholite hydroxylée et la dissakisite	84
 <i>Chapitre 3 : Propriétés thermodynamiques d'analogues synthétiques au lanthane</i>	89
I Mesures calorimétriques.....	89
1) Enthalpies de formation par calorimétrie de dissolution haute température	91
2) Fonction Cp et Entropie par calorimétrie adiabatique.....	96
3) Fonction Cp par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	99
II Résultats	103
1) Article 3 : Propriétés thermodynamiques dans le système CaO-MgO-La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ -SiO ₂ -H ₂ O.....	103
2) Propriétés thermodynamiques des britholites fluorées.....	125
III Relations de phase	127
1) La base de données thermodynamiques	127
2) Les données thermodynamiques des minéraux lanthanés introduites dans la base de Berman (1988)	128
3) Relations de phase dans le système chimique La ₂ O ₃ -CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -P ₂ O ₅ -H ₂ O+/-CO ₂	135

<i>Chapitre 4 : Evaluation de la résistance des minéraux de terres rares comme matrice de confinement</i>	144
I Conditionnement des déchets nucléaires	144
1) La gestion des déchets nucléaires de haute activité en France	144
2) Vers un conditionnement spécifique ?	148
3) Les matrices cristallines spécifiques	150
II Solubilité des minéraux de terres rares	153
1) Les données thermodynamiques.....	153
2) Les conditions physico-chimiques	155
3) Solubilité des matrices phosphatées	157
4) Influence de systèmes chimiques plus complexes.....	164
5) Conclusions	169
III Expériences sous gradient thermique	170
1) Principe.....	170
2) Dispositif expérimental	171
3) Résultats	175
4) Article 4 : Déstabilisation du phosphate-diphosphate de thorium (PDT), $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$, entre 320 et 350 °C, porté à 50 MPa en milieu calcique, ou pourquoi le PDT n'a pas d'équivalent naturel	190
5) Interprétations-Discussions	197
 <i>Conclusions et Perspectives</i>	 209
 <i>Bibliographie</i>	 213
 <i>Annexes</i>	 226

Introduction

Introduction

Le comportement à long terme sous irradiation des matrices vitrifiées étant difficile à prévoir, l'idée d'utiliser des minéraux de terres rares comme hôte des radionucléides a vu le jour dans l'hypothèse d'un enfouissement en profondeur des déchets nucléaires de haute activité. Les matrices de conditionnement doivent être capables d'immobiliser l'élément radioactif sous la forme d'un composant solide, insoluble, stable et résistant aux radiations. La monazite, l'orthophosphate de terres rares légères, et la britholite, l'apatite silicatée de terres rares, sont deux minéraux qui présentent les qualités requises comme matrices de confinement des actinides mineurs (neptunium, curium, américium). Les minéraux de structure monazite ou apatite sont présents dans le milieu géologique où ils ont été exposés pendant plusieurs millions voire milliards d'années à une altération en milieu naturel. Ils ont la capacité d'intégrer des concentrations élevées en actinides et montrent le plus souvent dans la nature une bonne résistance à l'irradiation.

L'étude de la stabilité et des relations de phases de ces minéraux de terres rares en formation géologique à basse température est au centre de ce travail de thèse. Nous avons abordé ce travail avec une approche de géologue. En l'absence de données thermochimiques, l'étude des occurrences naturelles sont riches en informations puisqu'elles permettent de déduire les conditions de chimie, pression (P) et température (T) de stabilité des minéraux. Toutefois, la prédiction de leur résistance à l'altération à long terme nécessite d'en connaître les propriétés thermochimiques. C'est pourquoi, nous avons entrepris l'acquisition de ces données par mesures calorimétriques afin de modéliser la stabilité et la réactivité de ces phases en contexte d'enfouissement en formations géologiques.

Notre intérêt n'était pas restreint à l'application de ces minéraux comme matrices de confinement. Bien que minéral accessoire, la monazite est le minéral de terres rares le plus utilisé pour la datation U-Th-Pb. Ses teneurs élevées en actinides permettent qu'il soit daté par une large palette de méthodes analytiques dont la microsonde électronique (Montel et al., 1996). Dans le métamorphisme, la monazite est observée dans des roches formées dans une large gamme de pression et température ce qui implique un vaste champ de stabilité pour ce minéral. Toutefois, ses relations de phase et les conditions auxquelles ce minéral apparaît demeurent mal connues. La monazite est encore considérée comme ayant une origine

détritique et non métamorphique quand elle est trouvée à des conditions inférieures à celles du faciès schiste vert (températures inférieures à 400°C). Pourtant des travaux récents montrent qu'elle peut cristalliser durant la diagenèse (Evans et al., 1996 ; Evans et al., 2001) ou lors du métamorphisme de bas degré (températures inférieures à 300 °C, Rasmussen et al., 2001). Comprendre la stabilité de la monazite à des conditions métamorphiques de basse température (< 500 °C) paraissait donc important pour évaluer son potentiel comme géochronomètre dans ces conditions.

La première partie de ce travail a consisté à identifier les paragenèses de terres rares en fonction des conditions de pression et de température dans des roches métamorphiques. Les premiers échantillons étudiés correspondent à des métapélites de haute pression et basse température (HP-BT) collectées dans le Rif Interne (Maroc). Les seconds sont des schistes du moyen pays himalayen du Népal occidental, dont les températures maximales avoisinent 500 °C. Les minéraux ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage, microsonde électronique et microsonde ionique.

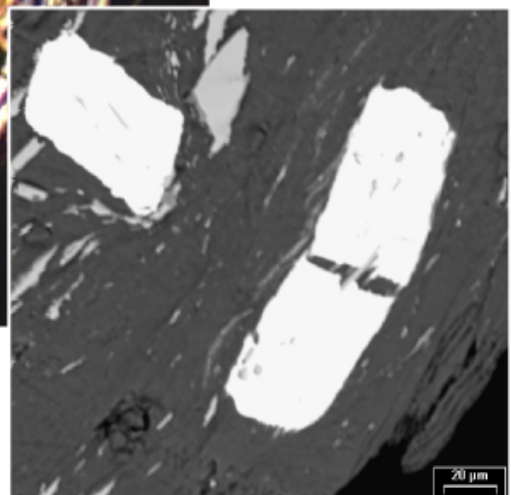
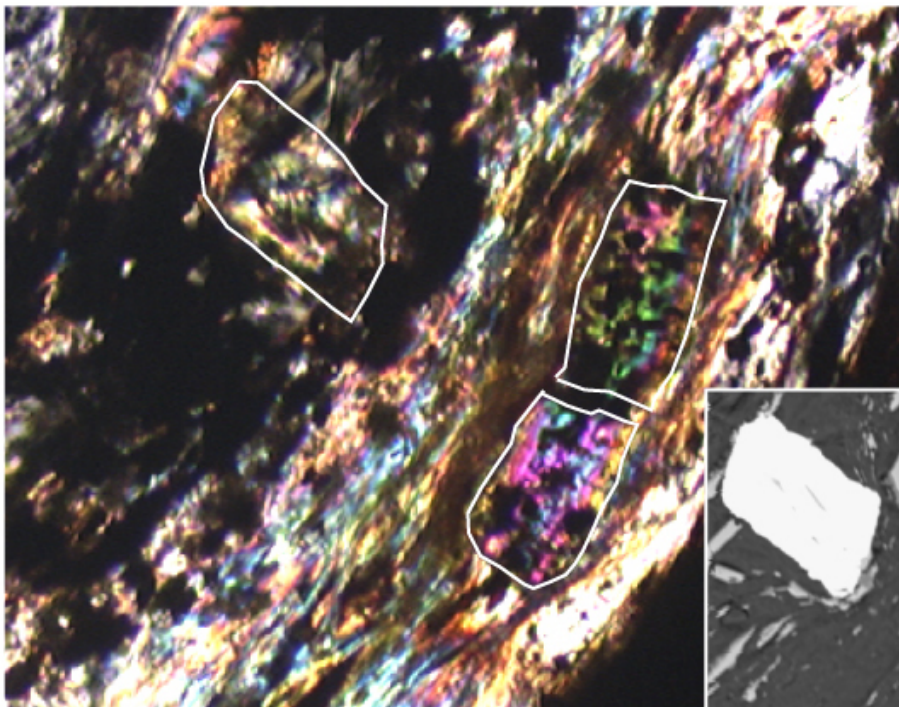
Le chapitre suivant est consacré à la description des échantillons synthétisés en vue de l'extraction de leurs propriétés thermodynamiques. Les minéraux suivants ont été synthétisés dans le système chimique $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$: la monazite (LaPO_4), l'apatite silicatée au lanthane, la britholite ($\text{Ca}_2\text{La}_3(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$) et l'équivalent magnésien de l'allanite, la dissakisite ($\text{CaLaMgAl}_2(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$). Ils ont été caractérisés par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, microsonde électronique, et spectrométries Raman et Infrarouge.

Le troisième chapitre porte sur l'acquisition des données calorimétriques. Les enthalpies de formation ont été obtenues par calorimétrie de dissolution à haute température (973 K) à l'université de Bochum (Allemagne). La chaleur spécifique (C_p) de la monazite à basses températures [20-300 K] et pression atmosphérique a été mesurée par calorimétrie adiabatique (LPC, Orsay). Les chaleurs spécifiques entre 143 et 723 K ont été déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (Perkin Elmer 7, Kiel, Allemagne). Afin de tenter de modéliser les équilibres naturels avec ces premières données thermodynamiques, nous avons tracé des diagrammes de phases préliminaires dans le système chimique $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$.

Le dernier chapitre traite de l'évaluation de la monazite et de l'apatite silicatée comme matrice de confinement des actinides mineurs en formation géologique. Ce chapitre est introduit par une brève présentation du devenir des déchets nucléaires et de l'intérêt des

matrices cristallines pour le conditionnement des déchets de haute activité. Les deux autres volets s'articulent autour de l'évaluation de la solubilité et de la résistance à l'altération de ces deux minéraux. La solubilité des monazites et des apatites silicatées a été calculée à partir des données thermodynamiques acquises au cours de cette thèse. Leur résistance à l'altération a été évaluée expérimentalement en présence de réactifs simulant le champ proche (argile, ciment). La faible solubilité de ces phases nous a poussé à choisir un dispositif expérimental sous gradient thermique afin d'obtenir des taux de réaction compatibles avec des durées d'expériences raisonnables (2 à 8 mois). Les réactivités respectives de la monazite et de l'apatite silicatée ont été comparées à celles d'un autre phosphate envisagé comme matrice de confinement, le phosphate-diphosphate de thorium, $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$.

*Chapitre 1: Les minéraux de terres rares
dans le métamorphisme basse température*



Chapitre 1 : Les minéraux de terres rares dans le métamorphisme basse température

En l'absence de propriétés thermodynamiques, la stabilité des minéraux de terres rares ne peut être prédite par le calcul mais peut être déduite des relations de phase en système naturel ou expérimental. Dans cette première partie, notre démarche a consisté en l'identification des paragenèses à terres rares avec l'évolution des conditions P, T dans des roches métamorphiques. Nous avons choisi d'étudier des roches métamorphiques dites de « basse température » (250-550 °C) de moyenne à haute pression (7-16 kbar). Ce choix de conditions physico-chimiques a semblé judicieux car ce sont celles où la stabilité des minéraux de terres rares, et plus particulièrement de la monazite, demeurent les moins bien connues. Si la stabilité de la monazite est admise à haute température de récents travaux ont montré que celles-ci pouvaient pourtant apparaître durant la diagenèse (Evans et al., 1996 ; Evans et al., 2002) ou le métamorphisme de très basse température (Rasmussen et al., 2001). Or, la compréhension des conditions de l'apparition de la monazite apparaît nécessaire pour l'interprétation des datations U-Th-Pb. De plus, ce choix de roches est également pertinent pour étudier les relations de phases en contexte d'enfouissement dans des formations argileuses où les températures maximales atteintes sont estimées à 100-150 °C. Bien que les températures enregistrées par les échantillons soient supérieures, l'évolution des assemblages observés ouvre des pistes sur les minéraux que l'on peut s'attendre à rencontrer dans un tel contexte.

Les échantillons étudiés correspondent à des métapélites du Rif Interne (Maroc) et des schistes du moyen pays himalayen du Nepal. La figure I-1 récapitule l'évolution des conditions P,T des échantillons du Rif. Les conditions des échantillons himalayens ne sont pas représentées sur cette figure car nous ne disposons que des températures maximales (350-550 °C). Cette figure nous permet également d'introduire les gammes P,T des grands faciès métamorphiques, utilisés classiquement en pétrologie, auxquels nous feront référence tout au long de ce chapitre.

Chapitre 1 : Les minéraux de terres rares dans le métamorphisme basse température

Notre approche a consisté en l'identification des minéraux qui intègrent majoritairement les terres rares de la roche en fonction des conditions de pression et température. L'évolution des assemblages observés, nous a permis alors d'esquisser des premiers champs de stabilité des minéraux de terres rares dans des conditions dites de « basses températures ». Enfin l'acquisition d'âges (microsonde ionique) nous ont permis de trancher sur l'origine métamorphique ou détritique des monazites dans les échantillons étudiés.

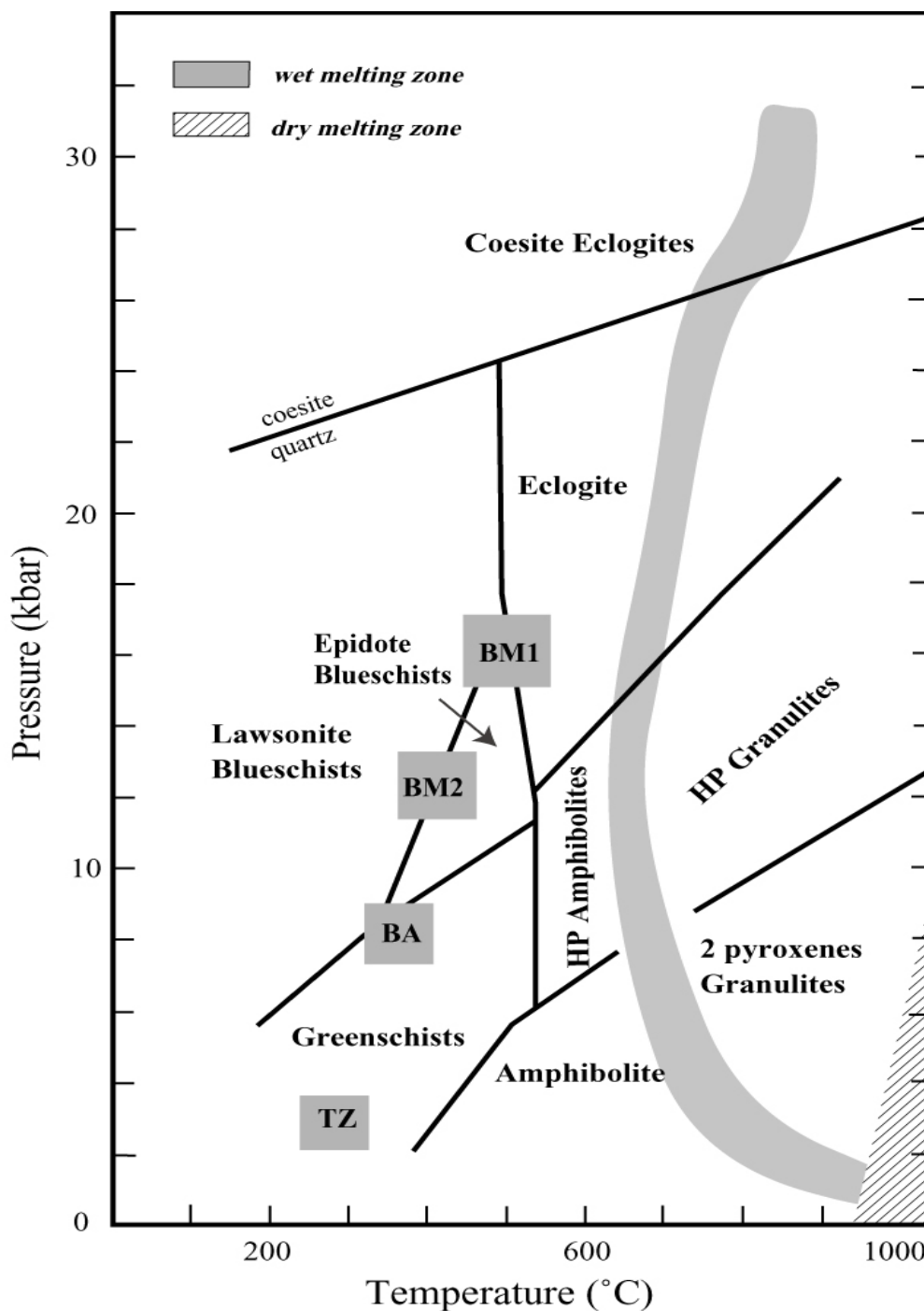


Figure I-1 : Projection dans le diagramme P, T des faciès métamorphiques d'après Goffé et al. (2003) et des conditions des unités tectoniques (Tz, BA, BM2, BM1) des échantillons du Rif marocain.

I Les minéraux de terres rares dans le métamorphisme

1) Les terres rares et les minéraux de terres rares

Ce texte s'est inspiré de «The rare earth elements : introduction and review» de Henderson, 1996.

Les terres rares représentent le groupe des lanthanides (Figure I-2) dont la configuration électronique est caractérisée par le remplissage de l'orbitale 4f (Tableau I-1). Les lanthanides comprennent les éléments allant du lanthane (La) au lutetium (Lu) auquel on ajoute, du fait des propriétés chimiques voisines, l'yttrium (Y) et le scandium (Sc). Le prometheum (Pm), un radionucléide de période de désintégration ^{147}Pm , $t_{1/2} = 3,7$ ans n'est jamais considéré implicitement car il n'existe pas dans la nature (radioactivité éteinte). Les terres rares sont caractérisées par leur large rayon ionique (Table I-1) qui décroît progressivement des terres rares légères vers les terres rares lourdes (Figure I-3, Shannon, 1976) et par les similitudes de leurs propriétés chimiques. Les actinides sont souvent associés aux lanthanides car ils ont des rayons ioniques et des propriétés physico-chimiques similaires (Tableau I-1). Les éléments de terres rares (Rare Earth elements : REE), contrairement à leur nom ne sont pas si exceptionnellement rares (Figure I-4). Les principales terres rares légères (LREE : du La à l'Eu) sont en quantité supérieure à celle du plomb tandis que le cérium dépasse le cuivre en abondance. Bien que les terres rares lourdes (HREE : Ho à Lu) soient moins abondantes, le thulium qui est l'élément le plus rare reste encore 4 fois plus abondant que l'argent. Dans la nature, les REE sont principalement intégrés à la structure des fluorocarbonates et des orthophosphates. Les fluorocarbonates de terres rares, représentés principalement par la bastnaesite (Figure I-4a), sont essentiellement présents dans des carbonatites qui constituent les plus grands gisements de REE (Mountain Pass en Californie et Bayan Obo en Mongolie intérieure). Les orthophosphates de terres rares, la monazite (phosphate de LREE, Figure I-5b) et le xenotime (phosphate de HREE, Figure I-5c) sont des minéraux ubiquistes mais concentrés dans les niveaux gréseux détritiques (gisement en Australie, Inde, Brésil et Malaisie) du fait de leur grande résistance à l'altération.

Chapitre 1 : Les minéraux de terres rares dans le métamorphisme basse température

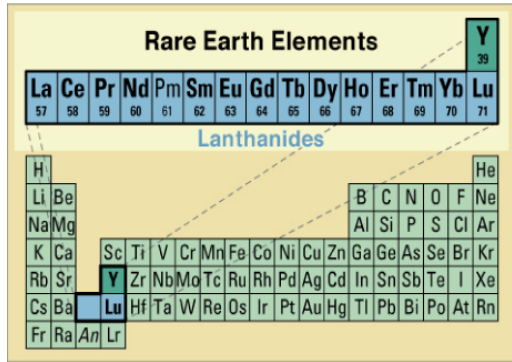


Figure I-2 : Les éléments de terres rares (<http://geopubs.wr.usgs.gov/fact-sheet/fs087-02/>)

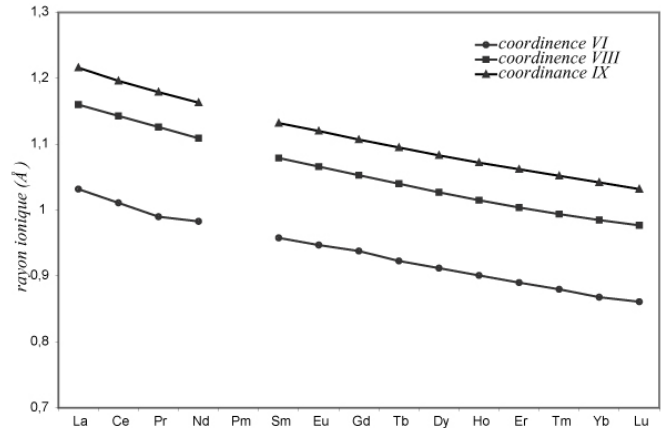


Figure I-3 : Rayon ionique des éléments de terres rares trivalents pour des coordinances VI, VIII, IX

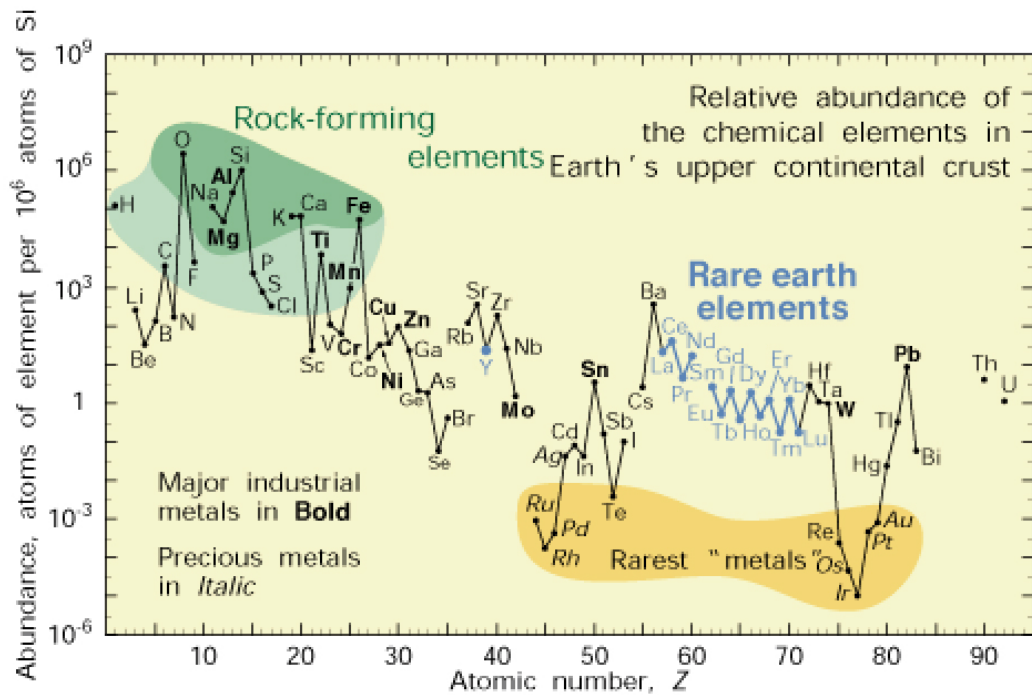


Figure I-4 : Abondance relative des éléments chimiques de la croûte supérieure (<http://geopubs.wr.usgs.gov/fact-sheet/fs087-02/>)

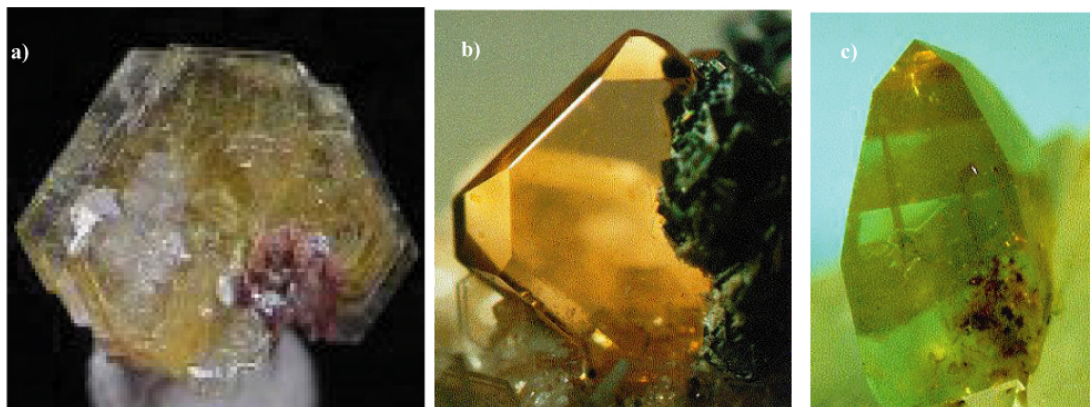


Figure I-5 : Macrophotographies de a) Bastnaesite (Trimouns, France, © John Veevaert), b) Monazite (Gerental, Suisse, E. Offermann), c) Xenotime (Trimouns, France, R. Vernet). sites : <http://un2sg4.unige.ch/athena> et <http://www.webmineral.com/>

Chapitre 1 : Les minéraux de terres rares dans le métamorphisme basse température

Tableau I-1 : Configuration électronique, rayon ionique trivalent en coordinance VI, VIII et IX (Shanon, 1976) et abondance modale par rapport à la chondrite (Anders et Grevesse, 1989) des lanthanides (Ln³⁺) et actinides (An³⁺)

Ln ³⁺	Configuration électronique	Rayon ionique (Å)	Abondance/Chondrite	An ³⁺	Configuration électronique	Rayon ionique(Å)	Abondance/Chondrite
Yttrium (Y)	[Kr]4d ¹ 5s ²	0.900	4.64				
Lanthane (La)	[Xe]5d ¹ 6s ²	1.032	0,45	Actinium (Ac)	[Rn]6d ¹ 7s ²	1.12	
Cerium (Ce)	[Xe]4f ² 6s ²	1.011	1,14	Thorium (Th)	[Rn]6d ² 7s ²	1.08	0.0335
Praseodyme (Pr)	[Xe]4f ³ 6s ²	0.990	0,17	Protactinium (Pa)	[Rn]5f ² 6d ¹ 7s ²	1.05	
Neodyme (Nd)	[Xe]4f ⁴ 6s ²	0.983	0,83	Uranium (U)	[Rn]5f ³ 6d ¹ 7s ²	1.028	0.0090
Promethium (Pm)	[Xe]4f ⁵ 6s ²	0.970		Neptunium (Np)	[Rn]5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	1.011	
Samarium (Sm)	[Xe]4f ⁶ 6s ²	0.958	0,26	Plutonium (Pu)	[Rn]5f ⁶ 7s ²	0.995	
Europium (Eu)	[Xe]4f ⁷ 6s ²	0.947	0,0973	Americium (Am)	[Rn]5f ⁷ 7s ²	0.980	
Gadolinium (Gd)	[Xe]4f ⁸ 6s ²	0.938	0,33	Curium (Cm)	[Rn]5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	0.97	
Terbium (Tb)	[Xe]4f ⁹ 6s ²	0.923	0,06	Berkelium (Bk)	[Rn]5f ⁹ 7s ²	0.955	
Dysprosium (Dy)	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	0.912	0,39	Californium (Cf)	[Rn]5f ¹⁰ 7s ²	0.945	
Holmium (Ho)	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	0.901	0,09	Einsteinium (Es)	[Rn]5f ¹¹ 7s ²	0.934	
Erbium (Er)	[Xe]4f ¹² 6s ²	0.890	0,25	Fermium (Fm)	[Rn]5f ¹² 7s ²	0.922	
Thulium (Tm)	[Xe]4f ¹³ 6s ²	0.880	0,04	Mendelevium (Md)	[Rn]5f ¹³ 7s ²	0.912	
Ytterbium (Yb)	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	0.868	0,2479	Nobelium (No)	[Rn]5f ¹⁴ 7s ²	0.902	
Lutetium (Lu)	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	0.861	0,0367	Lawrencium (Lr)	[Rn]5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	0.896	

2) Distribution des terres rares dans les minéraux du métamorphisme

Les minéraux accessoires jouent un rôle capital sur le contrôle des REE au cours du métamorphisme. En effet, le large rayon ionique des terres rares empêche leur incorporation dans la plupart des minéraux majeurs (ex : phengite et clinopyroxène, Figure I-6a, Hermann, 2002) et seuls ceux avec de larges sites cationiques tels que zircon, apatite et grenat vont pouvoir les intégrer en plus grande quantité (Figure I-6a). Toutefois ces quantités de terres rares demeurent bien plus faibles que celles incorporées par les minéraux accessoires de terres rares (Figure I-6b). La monazite, le xenotime et l'allanite (Figure I-7a) sont les principaux minéraux de terres rares dans le métamorphisme. Toutefois, la florencite (Figure I-7b), les fluorocarbonates de terres rares, la britholite (Figure I-7c) et le rhabdophane sont également décrits. Les occurrences de ces minéraux dans le métamorphisme décrites dans la littérature sont récapitulées ci-après.

Les deux principaux phosphates de terres rares, la **monazite (LREEPO₄)** et le **xenotime (HREEPO₄)** sont des minéraux ubiquistes des métapélites, peu abondants dans les roches de compositions mafiques ou calciques. On les retrouve dans approximativement tous les grades du métamorphisme, témoignant ainsi d'un large champ de stabilité en pression et en

température. Bien que des travaux récents aient montré que la stabilité de la monazite puisse s'étendre au domaine diagénétique (Evans and Zalasiewicz, 1996 ; Evans et al., 2002) ou au métamorphisme de très bas degré (Rasmussen et al., 2001 ; Cabella, et al., 2001), les monazites sont encore généralement considérées comme instables à ces conditions (Overstreet, 1967). En effet, les monazites observées dans les roches de basse températures sont le plus souvent des grains d'origine détritique (Ferry, 2000; Catlos et al., 2001; Rubatto et al., 2001; Wing et al., 2002). La monazite est admise comme stable sous certaines conditions de composition chimique à partir du faciès schiste vert. Elle est reportée dans des auréoles métamorphiques de basse pression (Ferry, 2000; Wing et al., 2002), des roches à cordierite et feldspath potassique (Franz, 1996), des granulites à faciès migmatites (Bea and Montero, 1999; Hawkins and Bowring, 1997; Pyle et al., 2001) et des pélites de ultra-haute pression (Terry et al., 2000). Les réactions de formation de la monazite, récapitulées par Catlos et al. (2000), sont nombreuses et témoignent des diverses conditions chimiques et de P, T auxquelles celles-ci ont lieu. Durant le métamorphisme prograde les principaux minéraux précurseurs observés sont l'allanite, (Figure I-8, Pan et al., 1993 ; Pan, 1997 ; Wing et al., 2002) et la florencite (Sawka et al., 1986), tandis que le long du chemin rétrograde la monazite est identifiée comme remplaçant l'allanite (Figure I-8, Pan, 1997; Finger, 1998) ou des monazites préexistantes (Ayers et al., 1999; Townsend et al., 2000). Le xenotime est observé depuis les conditions diagénétiques (Kositsin et al., 2003) jusque dans les roches à cordierite-K-Feldspath (Franz et al., 1996) ou cordierite-grenat (Pyle et al., 1999). Alors que les réactions de sa formation sont peu connues (e.g. zircon, Pan et al., 1997), il a été mis en évidence que le xenotime tendait à disparaître des roches riches en grenat qui incorporent les HREE. Des études menées sur la solution solide entre monazite et xenotime ont montré qu'il existe une réduction du gap de miscibilité entre ces deux minéraux avec l'augmentation en température. Ainsi, la composition chimique en terres rares de la monazite et du xenotime évolue avec le métamorphisme, la monazite intégrant de plus en plus de terres rares lourdes et d'yttrium avec le métamorphisme croissant.

L'allanite, une épidote de composition idéale $\text{CaLREE(Fe)(Al, Fe)}_2(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$, est le silicate de terres rares le plus fréquent dans le métamorphisme. Elle présente un champ de stabilité dont les limites restent encore mal définies en pression et température (Figure I-8). L'allanite semble apparaître aux dépens de la monazite pour des températures de l'ordre de 400 °C (Smith et Bareiro, 1990 ; Wing et al., 2002) et se déstabiliser pour former à nouveau de la monazite pour des températures communément admises autour de 525°C (Smith et Bareiro, 1990 ; Kingsbury et al., 1993 ; Wing et al., 2002) dans les métapélites.

Chapitre 1 : Les minéraux de terres rares dans le métamorphisme basse température

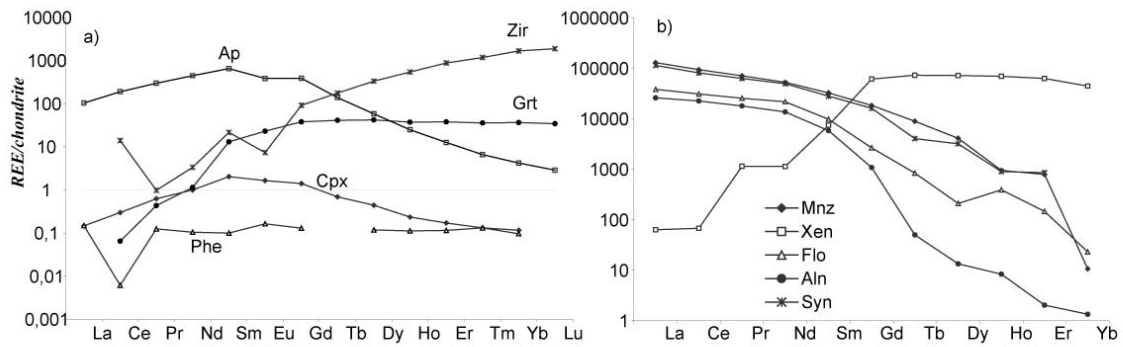


Figure I-6 : Spectres de terres rares (normalisation/chondrite, Anders et Grevesse, 1989) de a) minéraux d'une éclogite de Dora Maira (Hermann, 2002) et b) minéraux de terres rares du Rif interne (Maroc). Les abréviations correspondent à Ap:apatite, Zir:zircon, Grt:grenat, Cpx:clinopyroxène, Phe:phengite, Mnz:monazite, Xen:xenotime, Flo:florencite, Aln:allanite, Syn:synchisite



Figure I-7 : Macrophotographies de a) Allanite (www.dsuper.net/~marcouet), b) Florencite (Brumado, Brazil, © [John Veevaert](http://www.webmineral.com/), <http://www.webmineral.com/>) et c) Britholite (<http://homepage1.nifty.com/albedo-kobayashi/britholite-1.htm>)

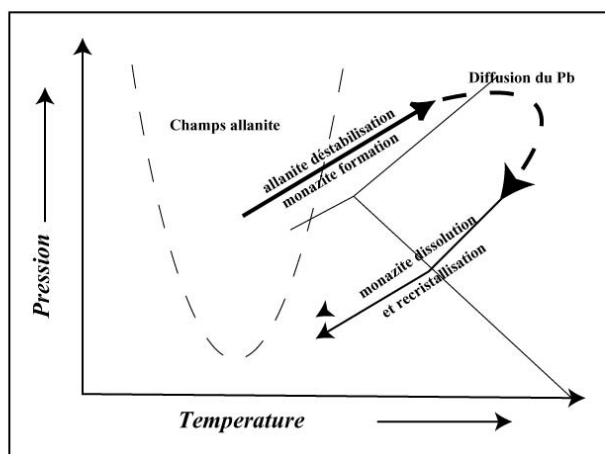


Figure I-8 : Diagramme P, T du champ de l'allanite dessiné à partir de données expérimentales sur épidoite et des observations des stabilités de l'allanite et de la monazite dans les roches métamorphiques (e.g. Overstreet, 1967). Ce diagramme a été reproduit à partir d'une figure de Catlos et al., (2002).

Chapitre 1 : Les minéraux de terres rares dans le métamorphisme basse température

Il semblerait toutefois que l'apparition d'allanite aux dépens de la monazite (et vice-versa) soit fortement influencée par la composition chimique et plus précisément par le rapport Ca/Al (Ferry, 2000 ; Wing et al., 2002 ; Foster et Parrish, 2003). Dans les roches riches en calcium (amphibolites et calcsilicates) la croissance d'allanite est favorisée tandis qu'inversement lorsque les concentrations en aluminium augmentent (pélites), la monazite est prédominante. Enfin, le domaine de stabilité des allanites s'étend vers les hautes pressions comme l'ont montré les principales études sur la distribution des terres rares dans des roches de ultra-haute pression REE, comme les éclogites de Dora-Maira, (Tribuzio et al., 1996; Zack et al., 2002; Hermann, 2002; Spandler et al., 2003) combinées à des études expérimentales dans le système KCMASH et REE (Hermann, 2002).

La **florencite** est un alumino-phosphate de composition idéale $(\text{LREE})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ du groupe minéralogique des crandallites. Ce minéral est le plus souvent observé comme authigène dans les profils d'altération (Braun et al., 1990), les roches alumineuses (Pouliot et Hofmann, 1981 ; Maksimovic and Panto, 1985 ; Dill et al., 1995 ; Mordberg et al., 2000) et gréseuses (Rasmussen, 1996 ; Rasmussen et al., 1998). Il représente alors le principal minéral hôte des REE. Dans le métamorphisme, il a été trouvé dans des métapélites de basse température à moyen degré (Bernhard et al., 1998; Nagy et al., 2002) où il peut être formé par altération hydrothermale de monazite (Bernhard et al., 1998; Nagy et al., 2002).

Les fluorocarbonates de terres rares, la bastnaesite $\text{LREE}(\text{CO}_3)\text{F}$, la parisite $\text{Ca}(\text{LREE})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$ et la synchiste $\text{CaLREE}(\text{CO}_3)_2\text{F}$ s'observent souvent intimement liés en intercroissances mutuelles (Ni and Hughes, 2000). Bien que ces minéraux soient ceux qui constituent les principaux minéraux de REE, ils sont peu répertoriés dans les roches métamorphiques. La bastnaesite a été trouvée dans des gneiss à faciès amphibolite-granulite en association avec des allanites (Bingen et al., 1996), des metabauxites de HP-BT ($T = 350\text{-}380\text{ }^\circ\text{C}$; $P = 8\text{-}10\text{ kbar}$) du massif de la Vanoise (Goffé, 1982 ; Poinssot et al., 1997). Plus récemment, des surcroissances de bastnaesite ont été observées sur des cristaux de monazite et d'allanite dans des mylonites du massif du Mont-Blanc (Rolland et al., 2003).

La **britholite**, est une apatite silicatée de terres rares de formule générique $\text{Ca}_2\text{REE}_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$. Alors que les apatites au sens strict, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$, sont des minéraux ubiquistes de toute la gamme des conditions géologiques, les apatites silicatées sont des minéraux rares dont la cristallisation nécessite des conditions physico-chimiques particulières. Les cristaux de britholite s'observent dans des roches magmatiques différenciées anormalement enrichies en U, Th et REE, telles que certaines syénites, monzonites et carbonatites (Hughson and Sen Gupta, 1964 ; Nash, 1972 ; Ouzegane et al., 1988 ; Orlandi et

Chapitre 1 : Les minéraux de terres rares dans le métamorphisme basse température

al., 1989 ; Lira and Ripley, 1991 ; Arden and Halden, 1999 ; Della Ventura et al., 1999). Le plus souvent dans les roches métamorphiques, ce n'est pas la britholite mais des apatites riches en terres rares qui sont trouvées (Bingen et al., 1996 ; Pan et al., 1997 ; Finger et al., 1998). Elles apparaissent dans des gneiss à faciès amphibolite comme produit de réaction avec la monazite (Bingen et al., 1996 ; Finger et al., 1998). La britholite a cependant été observée comme produit d'altération hydrothermale (fluides riches en fluor) d'allanite d'auréoles granitiques (Smith et al., 2002).

Le **rhabdophane**, correspond chimiquement à une monazite hydratée, $\text{LREEPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Les occurrences du rhabdophane sont limitées essentiellement au domaine supergène dans les profils d'altération (Braun et al., 1990 ; Braun et al., 1998 ; De Putter et al., 1999 ; Taunton et al., 2000). Il a été montré expérimentalement que le rhabdophane se déstabilise à partir de températures aussi faible que 200°C pour des pression de 0,5 à 2 kbar (Akers et al., 1993). Ses conditions de stabilité définies expérimentalement semblent donc limiter son rôle comme précurseur de la monazite. Toutefois, Nagy et al. (2002) l'ont observé dans des métapélites à monazite et florencite comme produit d'altération hydrothermale de la monazite à basse température.

3) La datation U-Th-Pb sur monazite appliquée au métamorphisme

La distribution minéralogique et la géochimie des REE est depuis longtemps étudiée pour comprendre l'évolution des roches ignées et l'origine des roches sédimentaires. Pourtant, l'étude du comportement des REE et des minéraux qui les incorporent dans le métamorphisme est relativement récent (Grauch, 1989). Cet essor est étroitement lié à l'application de la datation U-Th-Pb pour apporter des contraintes temporelles aux événements métamorphiques. Durant les quinze dernières années, le nombre de méthodes de datation U-Th-Pb a littéralement explosé : microsonde ionique (Harrison et al., 1995), ablation laser couplée à un spectromètre de masse (Machado and Gauthier, 1996), microsonde électronique (Montel et al., 1996) ou encore XRF (Scherrer et al., 2000). Ces techniques analytiques présentent l'avantage d'être effectuées in-situ (i.e. sans séparation minérale), ce qui permet de corréliser les âges obtenus à la position texturale du grain analysé. Bien que la méthode U-Th-Pb s'applique au xenotime (Petersson, 2001), à l'apatite (Sano et al., 1999) et l'allanite (Catlos, 2002), ce sont surtout les datations sur monazite qui sont utilisées. La monazite est devenu un chronomètre incontournable des événements de moyen et haut grade

Chapitre 1 : Les minéraux de terres rares dans le métamorphisme basse température

métamorphique car c'est un minéral ubiquiste de ces roches (Overstreet 1967) riche en thorium (jusqu'à 30% ThO) et en uranium (Parrish, 1990 ; Van Emden et al., 1997 ; Montel et al., 2000). En comparaison avec les âges obtenus par le zircon, les « âges monazite » sont généralement concordants (Suzuki et al., 1994 ; Catlos et al., 2001) dus principalement à la faible perte en plomb en dessous de 750-800°C (Cherniak et al., 2004). Il existe cependant des âges monazite discordants, répertoriés pour des monazites composites (Suzuki et al., 1994 ; Catlos et al., 2001) dont les zonations sont interprétées le plus souvent comme des recristallisations par dissolution/précipitation plutôt que par perte de Pb par diffusion (Seydoux-Guillaume et al., 2002). La haute résolution spatiale de la microsonde électronique permet toutefois de dater les zones composites si leur âge est supérieur à 100 Ma (Montel et al., 1996).

L'enjeu majeur des datations est l'interprétation des âges obtenus par rapport aux conditions P-T afin de contraindre l'histoire métamorphique. En comparaison avec d'autres géochronomètres comme les micas et la hornblende, la monazite a une température de fermeture élevée autour de 750 °C (Cherniak et al., 2004, Figure I-9a) qui limite la diffusion du Pb radiogénique en dessous de cette température (Figure I-9b).

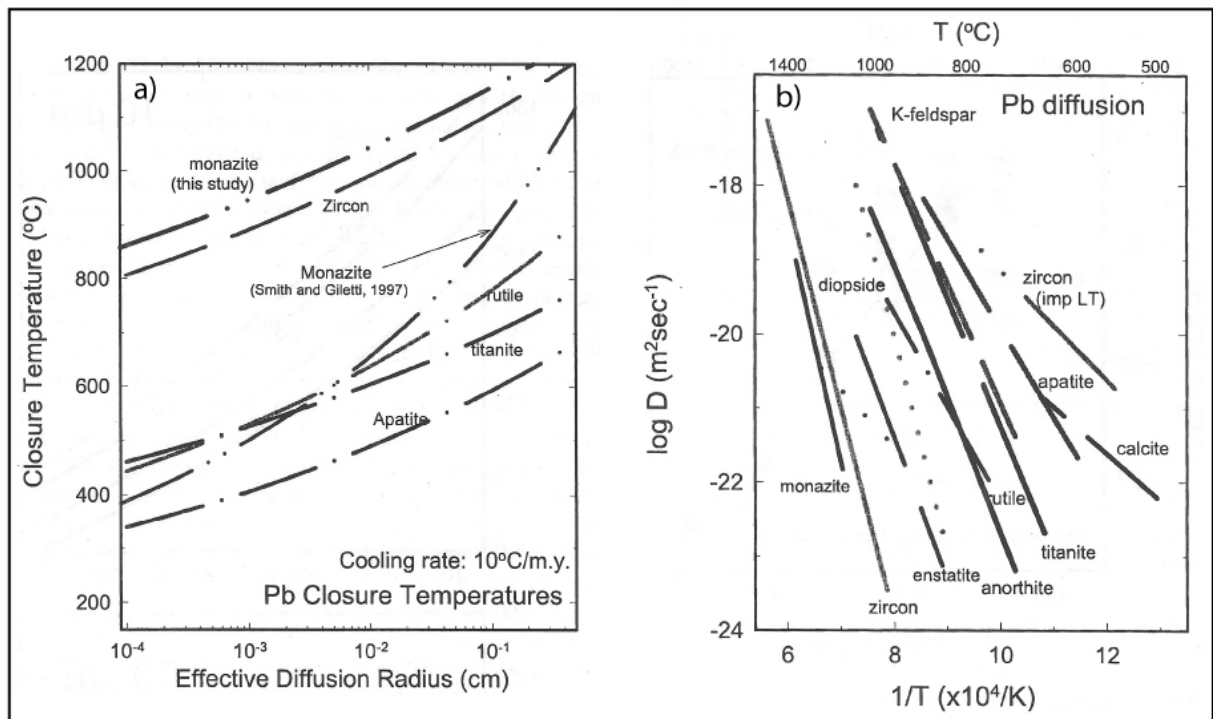


Figure I-9 : a) Température de clôture par rapport au Pb et b) diffusivité du Pb de la monazite comparé à celles du zircon, sphène, apatite...Diagrammes et données dans Cherniak et al. (2004)

Chapitre 1 : Les minéraux de terres rares dans le métamorphisme basse température

Dans le cas de roches métamorphiques dont les températures maximales sont inférieures à 750°C, l'âge obtenu reflète donc les conditions auxquelles la monazite est apparue. Ces conditions d'apparition peuvent être déterminées :

1) à partir des **relations texturales**. Par exemple, les monazites en inclusion dans les grenats (Harrison et al., 1997; Foster et al., 2000; Catlos et al., 2001) permettent de corréler l'histoire temporelle aux conditions P, T estimées par analyses thermobarométriques du grenat (Spear, 1993).

2) à partir de **la composition chimique**. La mise en évidence de l'évolution de la composition chimique de la monazite avec le métamorphisme (Franz and Heinrich, 1996) a ouvert de nombreuses recherches sur la modélisation de l'incorporation des terres rares et de l'yttrium avec la pression et la température.

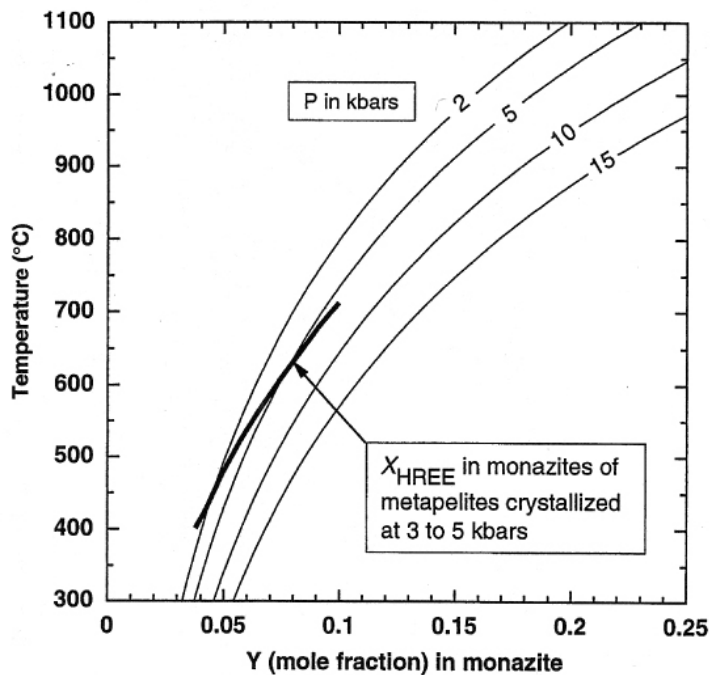


Figure I-10: Activité de l'yttrium dans la monazite en fonction de la température. Ce diagramme est obtenu à partir des données expérimentales de Gratz et Heinrich. (1997) et des données naturelles de Heinrich et al. (1997).

Ces travaux ont conduit à la formulation d'un thermobaromètre (Gratz, 1997, Figure I-10) et de plusieurs thermomètres (Heinrich et al., 1997 ; Gratz and Heinrich, 1997). Cette dépendance en composition entre monazite et xenotime a toutefois nécessité des études complémentaires sur les minéraux et substitutions susceptibles d'influer sur le bilan de terres rares des monazites et xenotimes. Il s'avère en effet que pour les monazites riches en thorium (via la substitution par la thorite, ThSiO_4), il est nécessaire d'appliquer une correction aux précédents thermomètres (Seydoux-Guillaume et al., 2002). Par ailleurs, la croissance de

Chapitre 1 : Les minéraux de terres rares dans le métamorphisme basse température

grenat qui incorpore de l'yttrium et des HREE (Figure I-5a) joue elle aussi sur la composition chimique des monazites et xenotimes conduisant à la formulation de thermomètres entre monazite, xenotime et grenat (Pyle et al., 1999). Enfin, nous avons vu que l'influence du calcium d'une roche favorise la formation d'allanite aux dépens de la monazite. La composition de roches riche en calcium limite la formation de monazite. Ceci se traduit par une relation linéaire entre la température de croissance des monazites et le rapport $(\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2})$ sur roche totale observé par Foster and Parrish, 2003 :

$$T = 3467 * (\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}) + 491,4$$

Ceci illustre bien l'importance de la compréhension des réactions entre les différents minéraux qui incorporent les terres rares, si l'on veut contraindre l'évolution chimique et les conditions d'apparition et de disparition de la monazite. Ceci est d'autant plus important à basse température, où les équilibres demeurent très mal compris.

4) Les monazites dans le métamorphisme de bas degré

Si le choix d'étudier les roches métamorphiques de basse température a été initialement guidé par ses applications quant à l'enfouissement des déchets nucléaires, celui-ci vise également à clarifier le problème de la stabilité de la monazite dans ces conditions. Ainsi, s'il est admis que la datation sur monazite est appropriée pour les roches de faciès amphibolite et granulite, il existe une controverse sur la datation de la monazite pour des roches de températures inférieures à 400-500 °C où la monazite est considérée le plus souvent comme détritique. Cependant, de récents travaux sur des monazites diagénétique (Evans and Zalasiewicz, 1996 ; Rasmussen et al., 1998) ou du faciès schiste vert (Rasmussen et al., 2001) tendent à montrer que la monazite pourrait se former à plus basse température (< 350 °C). Si le potentiel de la monazite comme chronomètre de bas degré reste encore à prouver, elle pourrait fournir un complément intéressant à la méthode Ar-Ar sur phyllosilicates. En effet, les âges Ar-Ar posent souvent des problèmes d'interprétation qui pourraient être facilités par l'alternative d'autres chronomètres. C'est pourquoi les deux études pétrologiques effectuées sur les échantillons des métapélites du Rif et moyen-pays himalayen se sont intéressés au potentiel de la monazite comme géochronomètre des roches de basse

température. Les résultats obtenus dans ces deux études ont fait l'objet d'articles présentés dans les deux sous chapitres suivants.

II Minéralogie des éléments de terres rares dans les métapélites du Rif

Les métapélites (roche initiale de type argileuse) du Rif ont été échantillonnées dans un antiforme constitué par un empilement d'unités tectoniques de composition chimique identique. Ces unités témoignent d'un métamorphisme croissant de la bordure vers le cœur depuis des conditions « schiste vert » en bordure à des conditions « schiste bleu/éclogite » au cœur de l'antiforme (Figure I-1). Les conditions métamorphiques bien contraintes par des travaux antérieurs (Bouybaouène et al., 1995 ; Agard et al., 1999 ; Vidal et al., 1999) favorisent l'interprétation de l'évolution des assemblages à terres rares dans les différentes unités. Cette étude vise à mettre en évidence un champ de stabilité de la monazite par rapport aux autres minéraux de terres rares puis à évaluer la pertinence de leur datation U-Th-Pb. Les interprétations des conditions de formation de la monazite se basent sur l'évolution des assemblages minéralogiques, les relations texturales et les données géochronologiques U-Th-Pb. Les différentes méthodes abordées de la datation U-Th-Pb sur monazite sont tout d'abord présentées, puis suit l'article synthétisant les résultats obtenus.

1) Datation U-Th-Pb sur monazite

La datation U-Th-Pb a été un outil majeur d'interprétation des conditions de formation de la monazite des échantillons rifains. Le principe de la datation U-Th-Pb repose sur les lois de désintégration d'éléments radioactifs en leurs éléments radiogéniques. Les deux isotopes de l'uranium, ^{238}U et ^{235}U , et l'isotope du thorium, ^{232}Th , sont les éléments radioactifs (pères) qui se désintègrent pour produire respectivement les différents isotopes du Pb radiogénique ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb (fils).

Préalablement à toutes mesures de datation, les monazites sont caractérisées par microscopie électronique à balayage en mode d'électrons rétrodiffusés qui permet un repérage rapide des minéraux à forte masse atomique (tous les minéraux de terres rares et d'actinides). Les monazites rifaines ont reçu un soin particulier puisque nous avons tenté de les dater par microsonde électronique (EMP), fluorescence X (XRF) et microsonde ionique (SIMS). Seule

la SIMS a donné des résultats concluants du fait de l'âge relativement jeunes des minéraux étudiés.

a) Datation chimique (EMP et XRF)

Principe

Le principe de la datation chimique est d'obtenir un âge à partir des concentrations en éléments de U, Th et Pb du minéral. La mesure de l'U du Th et du Pb s'effectue principalement par microsonde électronique (Montel et al., 1996) mais la fluorescence X est également appropriée (Scherrer et al. 2000 et Engi et al, 2000). En système clos, le Pb mesuré correspond à la somme du Pb radiogénique produit par les isotopes de l'uranium et du thorium, et du Pb commun (^{204}Pb). D'après les lois de désintégration, on obtient :

$$\text{Pb} = [^{232}\text{Th} * (e^{\lambda_1 t} - 1)] + [^{238}\text{U} * (e^{\lambda_2 t} - 1)] + [^{235}\text{U} * (e^{\lambda_3 t} - 1)] + ^{204}\text{Pb} \quad (1)$$

λ_1 , λ_2 et λ_3 correspondent respectivement aux constantes de désintégration du ^{232}Th ($\lambda_1 = 4,95 \cdot 10^{-11}$ ans), de ^{238}U ($\lambda_2 = 1,55 \cdot 10^{-10}$ ans) et de ^{235}U ($\lambda_3 = 9,85 \cdot 10^{-10}$ ans).

En considérant que les quantités de Pb commun incorporées dans la monazite sont négligeables et que le rapport isotopique de l'U est le même dans la monazite que dans les roches crustales, l'équation (1) devient :

$$\text{Pb} = [^{232}\text{Th} * (e^{\lambda_1 t} - 1)] + [^{238}\text{U} * 0,9928 (e^{\lambda_2 t} - 1)] + [^{235}\text{U} * 0,072 * (e^{\lambda_3 t} - 1)] \quad (2)$$

L'âge est alors obtenu à partir des concentrations atomiques en U, Th et Pb et de l'équation (2) résolue par itération. Vu les teneurs élevées en U et Th de la monazite, la résolution temporelle est essentiellement imposée par la limite de détection en Pb qui dépend de la méthode de datation chimique utilisée. D'après Montel et al., 1996, la datation de monazite par microsonde électronique s'applique sur des monazites dont l'âge est supérieur à 100 Ma, tandis que Scherrer et al., 2000 a montré que la datation par XRF pouvait être appliquée à des monazites alpines (20-40 Ma). La microsonde électronique permet en revanche la meilleure résolution spatiale ($<10 \mu\text{m}$), nécessaire pour mettre en évidence des zonations chimiques. Les deux méthodes apparaissent donc complémentaires pour obtenir une bonne résolution spatiale et temporelle d'analyse de monazite de roches métamorphiques alpines.

Préparation des échantillons et conditions analytiques

Les datations sur monazite par microsonde électronique (CAMECA, SX50) et par XRF ont été effectuées au laboratoire de Pétrologie de Berne (Suisse). Les lames minces (50 μm d'épaisseur) ont été réalisées à Berne en utilisant un disque sans plomb pour limiter les contaminations. La datation U-Th-Pb par microsonde électronique a été préparée et effectuée en suivant le protocole décrit par Scherrer et al. (2000). Les principales conditions analytiques sont récapitulées dans l'article sur les métapélites rifaines; celles-ci sont identiques pour tous les minéraux de terres rares et de Th. Une fois les grains de monazite analysés à la microsonde électronique, ils sont extraits de la lame mince par micro-forage puis préparés et mesurés suivant le protocole de Scherrer et al. (2000) proposé pour la datation par XRF. Les teneurs en U-Th-Pb sont mesurées sur des grains individuels séparés à partir des spectres de rayons X analysés par Spectrométrie à Dispersion d'Energie (EDS) avec un voltage de 30 kV et un courant de 50 nA. Les raies d'émission X utilisées sont L_{α} pour le Pb et L_1 pour Th et U.

Résultats et traitement des données

Les teneurs en plomb ne dépassent les limites de détection dans aucune des analyses effectuées sur monazite par **microsonde électronique**, il n'est donc pas possible d'obtenir un âge à partir de ces analyses. L'absence de plomb dans des monazites avec des teneurs en Th et U élevées démontre que ces monazites sont relativement jeunes. Les profils (une quinzaine de points par grain) effectués dans les plus gros grains de monazite ne révèlent pas de zones composites détritiques puisque le plomb n'est jamais détecté. Il est possible d'estimer un âge maximum de formation de ces monazites à partir de leurs teneurs mesurées en Th et U et de la limite de détection du plomb (Montel et al., 2000). De cette manière, on calcule l'âge avec une quantité de plomb égale à la concentration au seuil de détection dans les conditions analytiques. Toute analyse en dessous de ce seuil doit alors correspondre à des cristaux d'âge inférieur à l'âge calculé. La limite de détection est obtenue à partir de l'intensité du pic (C_{corr}), du nombre de coups du pic (C_{pk}) et du bruit de fond (C_{bkg}) et de leurs erreurs respectivement associées (σ_{corr} , σ_{pk} et σ_{bkg}). On pose :

$$\begin{aligned}C_{\text{corr}} &= C_{\text{pk}} - C_{\text{bkg}} \\ \sigma_{\text{pk}} &= \sqrt{C_{\text{pk}}} \quad \text{et} \quad \sigma_{\text{bkg}} = \sqrt{C_{\text{bkg}}} \\ \sigma_{\text{corr}} &= \sqrt{\sigma_{\text{pk}}^2 + \sigma_{\text{bkg}}^2} = \sqrt{C_{\text{pk}} + C_{\text{bkg}}}\end{aligned}$$

Chapitre 1 : Les minéraux de terres rares dans le métamorphisme basse température

La limite de détection (LD) correspond à la valeur à partir de laquelle l'intensité mesurée du pic (C_{corr}) est supérieure à z fois son erreur associée (σ_{corr}), où la valeur z fixe l'intervalle de confiance.

$$L.D. = z \sigma_{\text{corr}}$$

Avec $z = 2,3$ pour un intervalle de confiance de 99%, et $z = 1,6$ à 95%

A la limite de détection, C_{pk} et C_{bkg} sont approximativement égaux, ce qui permet d'écrire :

$$L.D. = z \sqrt{2Cbkg}$$

où L.D. est exprimé en nombre de coups

Si K est égal au nombre de coups par unité de temps et par unité de concentration définie à partir du standard, on calcule la détection [L.D.] en concentration à partir de l'équation :

$$[L.D.] = \frac{z \sqrt{2Cbkg}}{K t_{\text{bkg}}}$$

où t_{bkg} représente le temps de comptage du bruit de fond

Cette méthode de calcul nous a permis d'obtenir une limite de détection du Pb pour la monazite et la thorite de 300 ppm pour $z = 2,3$. En reprenant l'équation (2) et une concentration en Pb de 300 ppm pour les monazites et thorites les plus riches en Th et en U, on obtient des âges maximum respectivement égaux à 116 et 11 Ma. Ceci montre que ces monazites sont relativement jeunes mais ne permet pas la détermination d'un âge absolu.

La méthode **XRF** à priori plus adaptée pour la datation d'âges jeunes (alpines) s'est toutefois avérée infructueuse pour les monazites du Rif du fait de la présence d'arsenic dont la raie K_{α} interfère avec la raie L_{α} du plomb, empêchant ainsi la datation.

b) Datation isotopique

Principe

Dans le cas de datation isotopique sur monazite, les rapports entre les isotopes radiogéniques et leurs isotopes radioactifs pères sont mesurés. Il est ainsi possible d'obtenir directement l'âge t de la monazite d'après la loi de désintégration :

$$t = \frac{1}{\lambda} * \ln\left(\frac{N_f}{N} + 1\right)$$

où N et N_f représentent respectivement le nombre d'éléments radioactifs et le nombre d'éléments radiogéniques au temps t et λ la constante de désintégration.

Préparation des échantillons et conditions analytiques

Les datations isotopiques ont été effectuées par microsonde ionique (CAMECA, IMS 1270) au CRPG à Nancy. Les monazites sont tout d'abord repérées au MEB puis par microscopie optique en lumière réfléchie. La démarche suivie pour la préparation des échantillons suit le même protocole que celui de fragments ou de grains séparés. Pratiquement, les parties de la lame mince contenant des monazites (diamètre > 20-30 μ m) sont tout d'abord découpées à la scie fine. Ces fragments de lame et les standards polis sont montés avec de l'araldite dans la bague porte-échantillon. Les bagues sont ensuite polies et métallisées à l'or avant d'être introduites dans la sonde. Les conditions analytiques correspondant à celles présentées pour le zircon dans Deloule et al. (2000) sont récapitulées dans l'article sur les métapélites rifaines.

Résultats et traitement des données

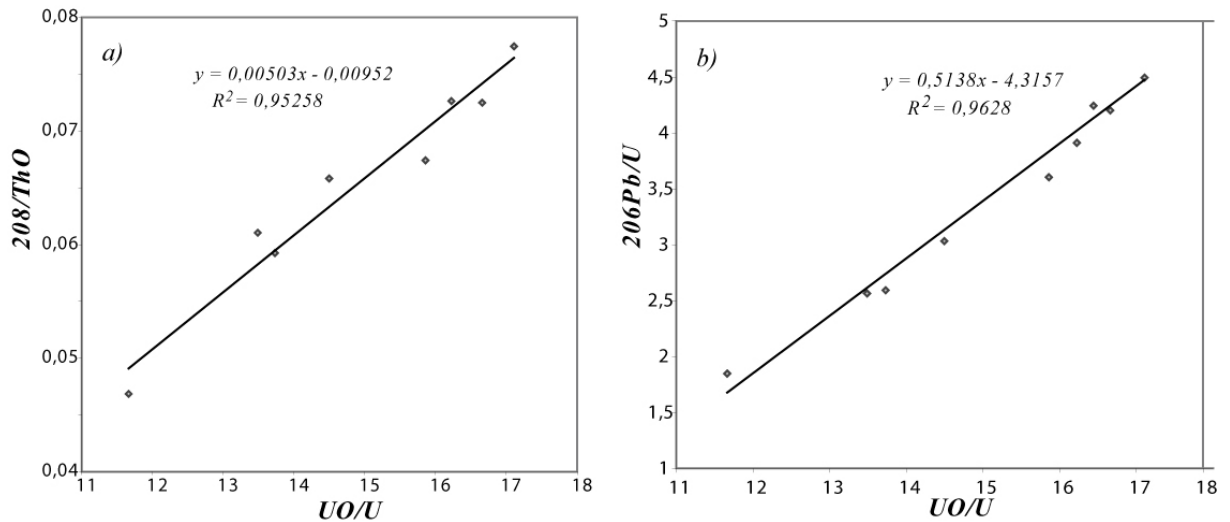
Les rapports isotopiques de $\frac{^{208}\text{Pb}}{^{232}\text{Th}}$ et de $\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$ sont obtenus par microsonde ionique.

Pour des raisons analytiques, le rapport $\frac{^{208}\text{Pb}}{\text{ThO}}$ plutôt que $\frac{^{208}\text{Pb}}{^{232}\text{Th}}$ est mesuré. L'obtention d'un âge nécessite toutefois les corrections suivantes: 1) correction du bruit de fond 2) correction du Pb commun et 3) correction par le facteur de calibration. La correction du bruit de fond est soustraite à partir du bruit de fond moyen obtenu sur toutes les analyses. Le Pb commun est déduit de la quantité de ^{204}Pb , et des rapports isotopiques actuels $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et $^{204}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ de la croûte supérieure. La qualité des mesures est contrainte par la résolution du facteur de

Chapitre 1 : Les minéraux de terres rares dans le métamorphisme basse température

calibration sur les standards de monazite. Celui-ci est déterminé à partir de la relation linéaire

entre $\frac{^{208}\text{Pb}}{\text{ThO}}$ et $\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$ par rapport à $\frac{\text{UO}}{\text{U}}$ (avec $r^2 = 0.96-0.98$) et des valeurs $\frac{^{208}\text{Pb}}{^{232}\text{Th}}$ et $\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$ du standard (Figure I-11).



Figures I-11 : Courbes de calibration et son facteur de résolution R^2 de (a) $\frac{^{208}\text{Pb}}{\text{ThO}}$ et (b) $\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$ obtenus sur les standards de monazite (MOACYR) à la microsonde ionique

Les âges moyens sont obtenus par régression de la moyenne pondérée des incertitudes calculée par le logiciel Isoplot/Ex (Figures I-12). On obtient $21,3 \pm 3,3$ Ma par la méthode Th-Pb et $20,9 \pm 4,1$ Ma avec celle U-Pb. La cohérence entre les données Th-Pb et U-Pb suggère que le système est resté clos depuis la formation des monazites.

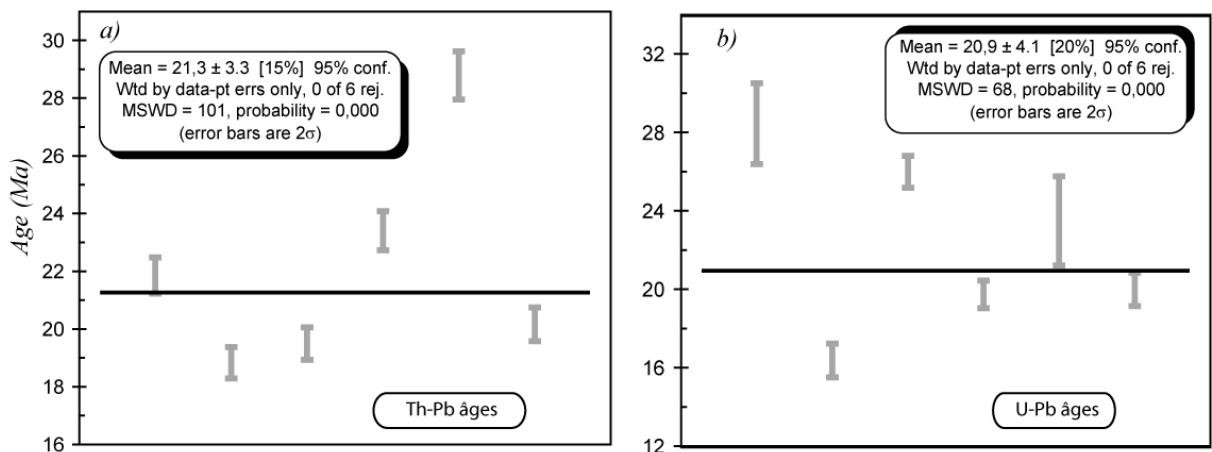


Figure I-12 : Ages Th-Pb et U-Pb (en Ma) obtenus sur les monazites des veines de l'unité de BM2 (Rif, Maroc)

2) Article 1 : Minéralogie des éléments de terres rares dans les métapélites de HP-BT du complexe Sebtime (Rif, Maroc): stabilité et géochronologie de la monazite

Cette publication est acceptée dans un volume spécial de Lithos sur la géochronologie.

Résumé de l'article en français : La minéralogie des REE a été caractérisée à l'échelle micrométrique (avec un microscope électronique à balayage) dans les quatre unités de la fenêtre de Beni-Mzala (Complexe des Sebtides, Rif, Maroc), soumises à un gradient métamorphique de HP-BT depuis des conditions schiste vert à schiste bleu/éclogite. Ces unités tectoniques sont constituées par des métapélites sans grenat (avec leurs veines associées) du même protholithe de composition homogène riche en aluminium et pauvre en calcium. Dans ce contexte, les différences minéralogiques de chaque unité sont supposées refléter les distinctions entre les chemins respectifs de pression et température.

Des aluminophosphates de terres rares légères du groupe minéralogique des crandallites et de compositions riches en florencite et variables en goyasite sont les principaux minéraux de terres rares dans les unités de plus bas degrés, Tizgarine (conditions du pic : 300°C, 3 kbar) et Boquete de Anjera (350 °C, 8-10 kbar). Dans cette dernière unité, les florencites métamorphiques sont associées avec des monazites riches en MREE. Dans les schistes des unités du plus haut degré, Beni Mzala 2 (420-450 °C ; 10-12 kbar) et Beni Mzala 1 (550 °C ; 14-16 kbar), des associations d'épidote riche en allanite et de synchisite (un fluorocarbonate de terres rares légères) sont trouvées tandis que florencite et monazite ne sont plus observées. Aux épontes des veines de quartz et disthène (Unités Beni-Mzala), des Ce-monazites rétrogrades de diamètre de 20 à 50 µm sont les seuls minéraux de terres rares légères. Les données de U-Pb et Th-Pb obtenues par SIMS de plusieurs de ces grains donnent des âges respectifs de 21.3 ± 3.3 Ma and 20.9 ± 4.1 Ma, cohérents avec les âges K-Ar obtenus précédemment sur des assemblages de micas rétrograde dans des roches de même provenance. L'identification d'un champ de stabilité de la monazite dans des métapélites alumineuses de haute pression avec une limite supérieure en température à 450°C, la reconnaissance de monazite rétrograde aussi bien que les âges U-Pb et Th-Pb significatifs démontrent que la monazite est appropriée pour la datation des métapélites de HP-BT.

*Evolution of the REE mineralogy in HP-LT metapelites of the
Sebtide complex, Rif, Morocco: monazite stability and
geochronology*

Emilie Janots¹, François Negro¹, Fabrice Brunet¹, Bruno Goffé¹, Martin Engi², Mohamed L. Bouybaouène³

1 - Laboratoire de Géologie, U.M.R 8538 du CNRS, Ecole Normale Supérieure, 24 rue Lhomond, 75005 Paris, France. 2 - Institut für Geologie, Universität Bern, Baltzerstrasse 1, CH-3012 Bern, Switzerland. 3 - Département de Géologie, Faculté des Sciences - Université Mohamed V, BP 1014, Rabat, Morocco.

Abstract

REE mineralogy was characterized at the micrometer scale (using scanning electron microscopy) in the four tectono-metamorphic units of the Beni Mzala window, Sebtide Complex, Internal Rif, Morocco, which sample a HP-LT metamorphic gradient from subgreenschist to blueschist/eclogite facies. These tectonic units are composed of garnet-free metapelites (and associated synmetamorphic veins) from the same homogeneous aluminium-rich and calcium-poor protolith. In that context, mineralogical differences between units are assumed to result from contrasted pressure and temperature histories. Light REE-bearing Al-phosphates of the crandallite group with florencite-rich composition and variable goyazite content are the dominant LREE minerals in the lowest-grade units, Tizgarine (300 °C, 3 kbar as peak conditions) and Boquete de Anjera (350 °C, 10 kbar). In the latter unit, metamorphic florencite is associated with MREE-rich monazite. In the schist of the highest-grade units, Beni Mzala 2 (420-450 °C, 12 kbar) and Beni Mzala 1 (550 °C, 16 kbar), associations of allanite-rich epidote and synchisite (a LREE-fluorocarbonate) are found whereas florencite and monazite are no longer observed. At the wall of the quartz-kyanite veins, retrograde monazite-(Ce) with grain size of 20 to 50 µm is the only LREE-bearing mineral. Th-Pb and U-Pb SIMS data on some of these grains yield ages of 21.3 ± 1.7 Ma and 20.9 ± 2.1 Ma, respectively, consistent with previous K-Ar ages obtained on retrograde clay-mica mixtures in rocks from the same locality. The identification of a stability field for monazite in high-pressure aluminous metapelites with an upper thermal-limit below 450°C as well as the derivation of meaningful U-Pb and Th-Pb SIMS ages demonstrates the monazite potential for dating HP-LT metapelites. However, since, under these conditions, monazite growth occurs

below its admitted closure-temperature, these ages must be interpreted on the basis of monazite textural relationships.

Keywords: rare earths, monazite, florencite, high-pressure metamorphism, ion probe data, Rif.

Introduction

The light Rare-Earth-Element (LREE¹) phosphate, monazite, (LREE)PO₄, is a geochronometer of choice for dating magmatic rocks, and metamorphic rocks of amphibolite and granulite facies. Although in sub-greenschist facies metapelites, monazite is mostly identified as detrital (Ferry, 2000; Rubatto et al., 2001; Wing et al., 2003), recent studies (*e.g.* Evans and Zalasiewicz, 1996; Rasmussen et al., 2001) suggest that this mineral could be suitable for dating low-temperature metamorphic events (*e.g.* subgreenschist). The interpretation of monazite geochronological data requires clarifications of the phase relationships between monazite and other REE-bearing minerals under relevant composition, temperature and pressure conditions. The present study is aimed at constraining the conditions at which metamorphic monazite will start to crystallize in high-pressure (HP) and low-temperature (LT) metapelites, *i.e.* under a subduction-type environment. As a matter of fact, dating HP-LT metamorphic rocks is a difficult task due, for example, to partial resetting of isotopic systems or radiogenic daughter-element loss (Scaillet, 1996). Therefore, new chronometers that could complement the widely used Ar-Ar and K-Ar systems deserve further investigation. Detailed petrological studies on the metamorphic evolution of REE assemblages in high-pressure rocks are scarce. Under blueschist and eclogite facies conditions, besides monazite (Terry et al., 2000), lawsonite, zoisite and allanite have been identified as the main host-minerals for REE (Tribuzio et al., 1996; Hermann, 2002; Zack et al., 2002; Spandler et al., 2003). However, metamorphic crystallization of monazite is expected to occur at lower grade, therefore we focussed our mineralogical investigation on argillaceous sediments submitted to temperature in the 300-550°C range for pressures comprised between 3 and 15 kbar.

The strategy behind the present study has been to characterize the REE mineralogy evolution in a homogeneous protolith of aluminous-shale composition subjected to well-defined pressure and temperature conditions, from the lower greenschist to the

¹ Abbreviations used: REE: Rare Earth Elements; LREE: Light REE (La, Ce, Pr) ; MREE = Medium REE (Nd, Sm, Eu, Gd); HREE: Heavy REE (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)

blueschist/eclogite facies. Samples were collected in four tectonic units of the Sebtime complex (Rif, Morocco) which show increasing metamorphic conditions, from top to base, all acquired in a HP-LT gradient. The metamorphic history of this complex is well-documented by K-Ar data obtained on clay-micas mixtures (Michard et al., 1983; Saddiqi, 1995), which show that these units were exhumed during upper Oligocene-lower Miocene times. REE-bearing minerals were mainly looked for using scanning electron microscope (SEM) in backscattered electron mode (BSE), and subsequently characterized by electron microprobe (EMP). In-situ U-Th-Pb geochronological data on selected monazite grains were obtained using the CAMECA IMS 1270 ion probe (CRPG, Nancy) in order to constrain the origin of these grains.

Geological setting

The Bético-Rifan Cordilleras represent the western termination of the Alpine Mediterranean orogen. This arc-shaped mountain belt (Fig. 1) which extends on both sides of the Strait of Gibraltar, results from the convergence between the African and Eurasian plates. The internal zone of this Cordillera, called the Alboran domain, is made up of a stack of units of various metamorphic grades, which crop out in both the Betic and the Rif chains. The Alboran domain comprises: (1) the Ghomaride complex in the Rif chain (correlated to the Malaguide complex in the Betics), and the overlying “Dorsale calcaire”, both of low metamorphic grade (lower greenschist facies); (2) the Sebtime complex in the Rif chain (correlated with the Alpujarride complex in the Betic chain), with peak metamorphic conditions ranging from blueschist-eclogite facies (HP-LT: high pressure-low temperature) to amphibolite facies (LP-HT: low pressure-high temperature).

The upper units of the Sebtime complex underwent metamorphism under a subduction-type geothermal gradient of about 10 °C/km (Bouybaouène et al., 1995; Vidal et al., 1999). These units crop out in the Beni Mzala antiform which is located in the northern part of the Rif chain, near the Strait of Gibraltar (Fig. 1). This antiform is composed of a stack of four Sebtime units bounded by low-angle normal faults, with increasing metamorphic grade towards the core of the antiform. The lithostratigraphic sequence within the Sebtime complex is formed, from bottom to top, by blueschists and greywackes likely to be of Paleozoic age, Permo-Triassic phylladic schists and quartzites with local conglomeratic levels, and Triassic limestone and dolomite.

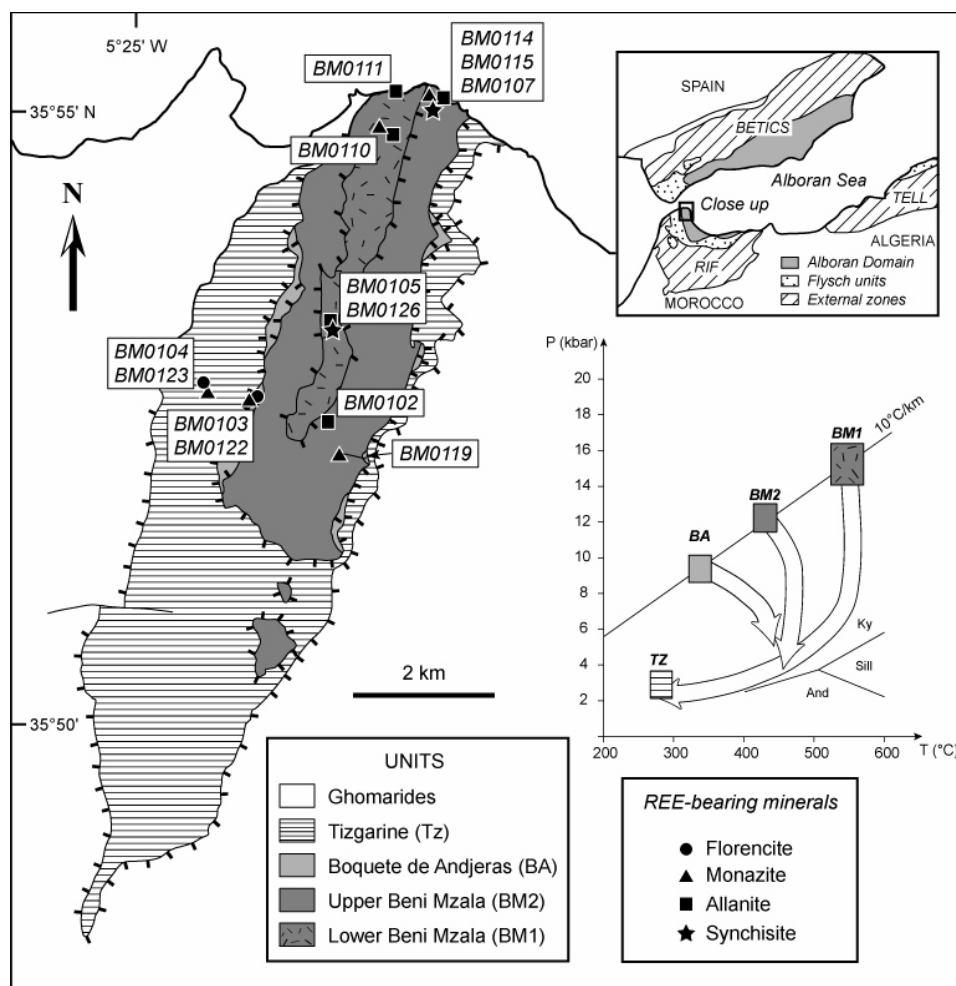


Figure 1: Geological sketch map of the Beni Mzala window (after Sebta 1/50.000 geological map, Geological Survey of Morocco), with localization of the samples used in this study with their REE mineralogy (xenotime, ubiquitous, is not represented). Peak P-T conditions inferred for the different tectonic units, together with decompression path are also depicted (after Bouybaouene et al., 1995 and Vidal et al., 1999).

The Beni Mzala window shows a ductile episode of deformation with roughly N-S directed stretching lineations, and top-to-the-north sense of shear. This episode is responsible for the main deformation patterns observed in the different units, which is coeval with the decompression and exhumation of the Sebtime complex. The main foliation and the associated microstructures are formed by chlorite and phengite, which crystallized at the expense of HP-LT parageneses. Several geochronological studies have been carried out in both the Betic and Rif chains, at different structural levels of the Sebtime-Alpujarride complex. With respect to the Permo-Triassic metapelites of interest, K/Ar and Ar/Ar data, mainly obtained on phengite and muscovite (Michard et al., 1983; Monié et al., 1991; Saddiqi, 1995) yield upper Oligocene to lower Miocene ages, clustered between 25 and 20 Ma. For example, Ar/Ar dating of a retrograde Si-rich phengite associated with Fe-Mg-carpholite in the Alpujarride

complex, yielded 24.8 ± 0.4 Ma (Monié et al., 1991). These ages are believed to correspond to early exhumation stages of the Sebtime-Alpujarride units.

In the Beni Bousera kinzigites which overlie the Beni Bousera peridotite-massif (i.e. the lowermost units of the Sebtime complex), electron microprobe dating of monazite inclusions in garnet yield Hercynian ages (284 ± 27 Ma) whereas monazite from the granoblastic matrix yields Cenozoic ages (< 30 Ma, Montel et al., 2000). U-Th-Pb dating of zircon in the Betic counterpart of the Beni Bousera kinzigites yielded similar ages. Hercynian ages are recorded in zircon cores, whereas Alpine ages are recorded in zircon rims, showing a polyphased metamorphic history (Zeck and Whitehouse, 2002; Whitehouse and Platt, 2003).

Outline of the petrology and P-T conditions

Samples were collected in metapelites from the Permo-Triassic sequence found in the four different units of the Beni Mzala antiform (see Fig. 1 for sample location). Detailed petrographic study, textural relationships and P-T conditions are based on the work of Bouybaouène et al. (1995), Goffé et al. (1996), Agard et al. (1999) and Vidal et al. (1999), with additional structural data provided by this study.

In the red phyllites of the Tizgarine (Tz) unit (Fig. 1), the foliation is mainly formed by kaolinite, chlorite, phengite and pyrophyllite. Cookeite (Li-bearing chlorite) is present in the foliation as well as in the associated sheared veins, together with phengite and chlorite (Goffé et al., 1996). Synfolial quartz-carbonate veins and quartz segregations mainly contain chlorite, cookeite and locally pyrophyllite. The stability field of the chlorite-cookeite-pyrophyllite-phengite assemblage implies pressures (P) below 3 kbar and temperatures (T) around 300 °C (Bouybaouène et al., 1995; Goffé et al., 1996). In the Boquete de Anjera (BA) unit (Fig. 1), chlorite, phengite and chloritoid outline the main foliation and show sigmoid structures formed during the retrograde path. Mg-rich chlorite, phengite, pyrophyllite and sudoite are observed in quartz-carbonate-chlorite veins within the main foliation. The mineral assemblage composed of sudoite, chloritoid and pyrophyllite, indicates pressures around 10 kbar and temperatures of about 350 °C (Vidal et al., 1999). Pressure and temperature conditions of 6 kbar and 450 °C (Fig. 1) were reached during decompression (Vidal et al., 1999). In the Beni Mzala units (BM), the schistosity is underlined by synfolial chlorite and phengite, involved in sigmoid structures, and S-C' shear bands. Cookeite occurs in association with these minerals within the foliation or as late rosettes partially altered to kaolinite (Goffé et al., 1996). Schistose bands are intercalated with quartz veins and are mainly composed of quartz, chlorite

and hematite. Within these retrograde schist bands, Mg-rich chlorite along with hematite are commonly observed to form pseudomorphs after chloritoid. Two types of intrafolial quartz veins, in which HP relics are observed, can be distinguished (Bouybaouène et al., 1995): (1) quartz-chlorite-chloritoid \pm carbonate (ankerite-rich) veins, containing microfibrinous relics of Fe-Mg-carpholite preserved in quartz, occur in both lower and upper BM units (BM1 and BM2, respectively); (2) quartz-kyanite-chlorite \pm carbonate (ankerite-rich) veins, containing microfibrinous relics of Fe-Mg-carpholite (in BM2) and locally talc-phengite assemblages (in BM1). In both types of quartz veins, Fe-Mg-carpholite is partially replaced by paragonite, muscovite and chlorite. In the quartz-kyanite veins, the talc-phengite association is replaced by phlogopite-clinocllore during retrogression. In these veins, talc reacts with calcite to form dolomite-tremolite assemblages, while kyanite is replaced by margarite-paragonite assemblages. Talc-albite-hematite intergrowths, found in BM1 veins, may represent replacements of Mg-rich glaucophane. Cookeite is also observed in this type of veins, together with pyrophyllite and phengite, formed after kyanite. Mg-rich chloritoid is replaced by margarite-chlorite-pyrophyllite assemblages, and ultimately by chlorite-smectite-pyrophyllite during late retrograde evolution (Agard et al., 1999). In BM2, Fe-Mg-carpholite-chlorite \pm kyanite \pm Mg-chloritoid associations yield metamorphic conditions of 12-13 kbar for temperatures around 420-450 °C (Fig. 1). In the lower Beni Mzala unit (BM1), similar assemblages with Mg-richer compositions (Mg-Fe-carpholite-chlorite \pm kyanite \pm Mg-chloritoid parageneses) yield P-T conditions around 14-15 kbar and 550 °C. Peak conditions of 16 kbar for temperatures above 550 °C are inferred from talc-kyanite-phengite assemblages (Vidal et al., 1999). All HP-LT mineral assemblages are overprinted at low-pressure (about 6 kbar) and medium-temperature (about 450 °C, Vidal et al., 1999). Finally, late smectite-bearing assemblages form under conditions of 2 kbar and 300°C (Agard et al., 1999). The retrograde evolution of the Sebtime units is characterized by a nearly isothermal decompression-path for the BM units and, a decompression under slightly increasing temperature for the BA unit (Fig. 1).

Analytical techniques

The REE-bearing mineralogy was characterized on polished sections using optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM, Hitachi S-2500 at the ENS Paris), mainly in backscattered electron mode (BSE). Scanning electron microscopy allows one to resolve grains with a diameter of around 1 μ m. Qualitative chemical analyses were performed

with the energy dispersive system (Kevex, Sigma) attached to the SEM. Quantitative analyses were obtained with an electron microprobe (EMP, Cameca SX50, University of Bern), using the analytical scheme described by Scherrer et al. (2000). U, Th and Pb were measured with a counting time of 600 seconds on both Pb peak and background, to derive U-Th-Pb ages (Montel et al., 1996). The synthetic glass of Drake and Weill (1972) was used as a standard for Nd(L β), Sm(L β), Gd(L β), Tb(L β), Dy(L β), Ho(L β), Er(L α), Yb(L α). Other standards were CePO₄ for Ce(L α), Y₂O₃ for Y(L α), La_{0.95}Nd_{0.05}TiO₃ for La(L α), PrAlO₃ for Pr(L β), crocoite for Pb(M β), ThP₂O₇ for Th(M α), and UO₂ for U(M β). The operating conditions were set to 25 kV, 50 nA for all REE analyses, except for REE in carbonates (25 kV, 10 nA). The ZAF correction was applied.

Monazite grains, characterized beforehand with SEM and reflected-light microscopy, were prepared for in-situ ion microprobe analysis. Polished thin-sections were cut out, mounted in epoxy along with polished grains of standard, and coated with gold. The reference monazite comes from the Itambe pegmatite district (Brazil) and it has an age of 474 ± 1 Ma (Seydoux-Guillaume et al., 2002a). Isotopes of Th, U and Pb were determined using the high-resolution CAMECA, IMS 1270 ion-probe (CRPG, Nancy). The primary oxygen (O²⁻) beam was focused to a 15-20 μ m spot and set to 10 nA and 12.5 kV. The samples were sputtered under an O₂ pressure of 2.10^{-6} Torr. Isotopic ratios (²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb/²³⁸U, ²⁰⁸Pb/²³²ThO, ²³⁸UO/²³⁸U and ²³²ThO/²³⁸U) were measured at a mass resolving power of 5400. Details of the calibration and the correction procedures are found in Deloule et al. (2001). Common lead was calculated from the ²⁰⁴Pb content assuming a present-day crustal Pb isotopic-composition (Stacey and Kramers, 1975). Ion-microprobe sensitivity-factor was derived from a linear regression through the Pb/ThO vs. UO/U ($Pb/ThO = 0.00503 \times UO/U - 0.00952$ with $r^2 = 0.953$) and Pb/U vs. UO/U ($Pb/U = 0.5138 \times UO/U - 4.3157$ with $r^2 = 0.963$) data measured on the monazite standard (8 measurements). Two ages are derived, one from the Pb/ThO ratio and the other from Pb/U ratio.

Whole-rock analyses were performed on 10 to 20 grams of rock either sampled in the schist body or at the interface between quartz vein and schist where a thin layer (a few millimeters) of chlorite/micas \pm hematite was found to contain REE-minerals (Fig. 2). In the latter case, the crushed rock-volume includes a significant schist and vein portion. Prior to major-elements analysis, powder of the sample BM01-07 has been washed with a HCl solution to remove the carbonate fraction (around 10-15 wt.%). Major element compositions were obtained by wet chemical methods: colorimetry (SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ and P₂O₅), titration

Chapitre 1 : Les minéraux de terres rares dans le métamorphisme basse température

(Fe₂O₃ and FeO), atomic absorption (MnO, MgO and CaO) and flame spectrometry (Na₂O and K₂O) using IAGC standards (GA, granite; BX-N, bauxite; BE-N, basalt; Govindaraju, 1984). Trace elements (including REE) were analyzed by ICP-MS on solutions obtained by fusion with lithium metaborate followed by a dissolution in acid (Service d'Analyse des Roches et Minéraux, CRPG, Nancy).

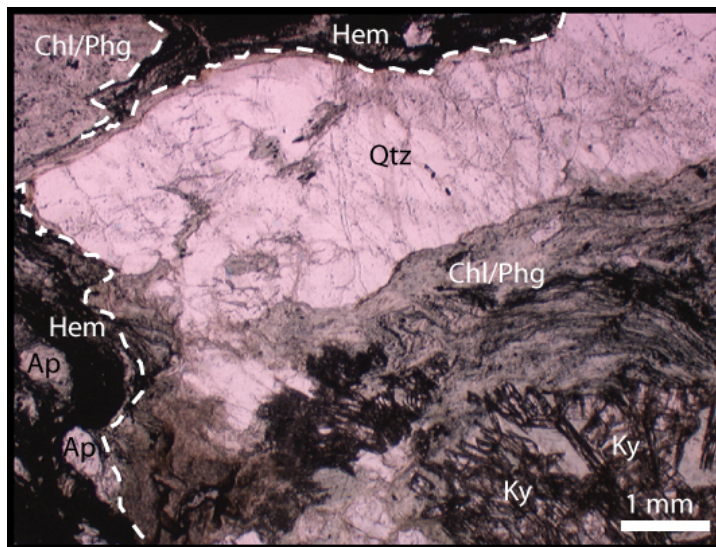


Figure 2: Photomicrograph of the interface (dashed line) between quartz-kyanite vein and schist where vein related REE-mineralogy was looked for (Beni Mzala 2 unit, sample BM0114b, plane polarized light).

Results

Whole-rock composition

Major- and trace-element composition of rock samples (schist or schist-vein interface) from the different units are presented in Table 1. In the Al₂O₃-(Na₂O+CaO)-K₂O ternary diagram (Hutcheon et al., 1998), the samples plot on the aluminous side of the diagram, in the range of Permian to Cretaceous shales (Fig. 3), *i.e.* far from the mean shale-composition given by McLennan (1992). These compositions are consistent with kaolinite-rich sediments produced by erosion and weathering of alkali granite and rhyolite during the late evolution of the Hercynian belt (Poinssot et al., 1997). The trace-element pattern (normalized to chondrite) of both schist and schist-vein interface samples (Table 1, Fig. 4) decreases regularly from LREE to Sm, shows a negative Eu anomaly and is nearly flat towards HREE. In all the samples, cerium is the dominant REE, the chondrite-normalized abundance of which shows a peculiar feature for the Beni Mzala unit samples with a positive anomaly in the schist and a negative anomaly at the schist-vein interface. We suggest to use the following ratio to characterize the light, middle and heavy REE contents in our samples, $X_{LREE} =$

$LREE/(\Sigma REE+Y)$ where Y is the yttrium molar-concentration, $X_{MREE} = MREE/(\Sigma REE+Y)$ and $X_{HREE} = HREE+Y/(\Sigma REE+Y)$. It should be noted that, with X_{LREE} comprised between 0.56 and 0.69 (Table 1), LREE are predominant in all samples.

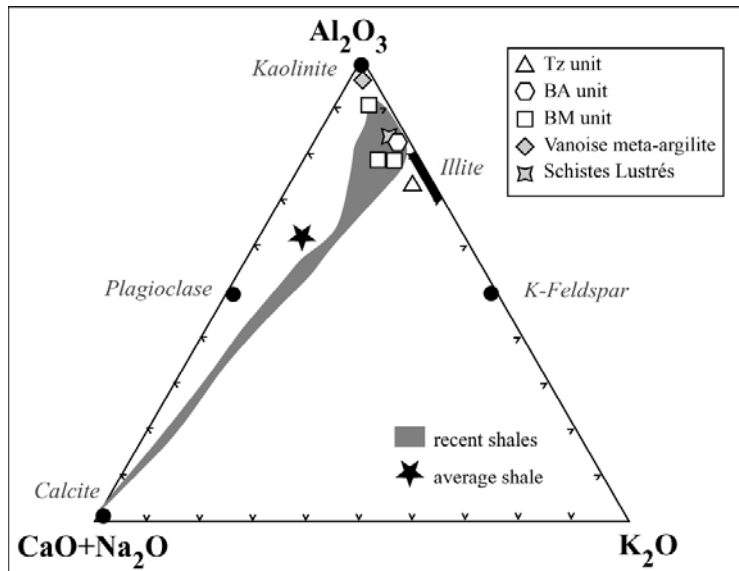


Figure 3 : Composition of the schist samples (Beni Mzala antiform) plotted in an $Al_2O_3 - (CaO+Na_2O) - K_2O$ ternary diagram. Compositions of a REE-rich meta-argillite from the Alps (Poinssot et al., 1997), and a Liassic carpholite-bearing pelite from the Schistes Lustrés (Henry et al., 1996) are also plotted for comparison. Common Cretaceous shales composition (Hutcheon et al., 1998) and average shale composition (McLennan, 1992) are also shown.

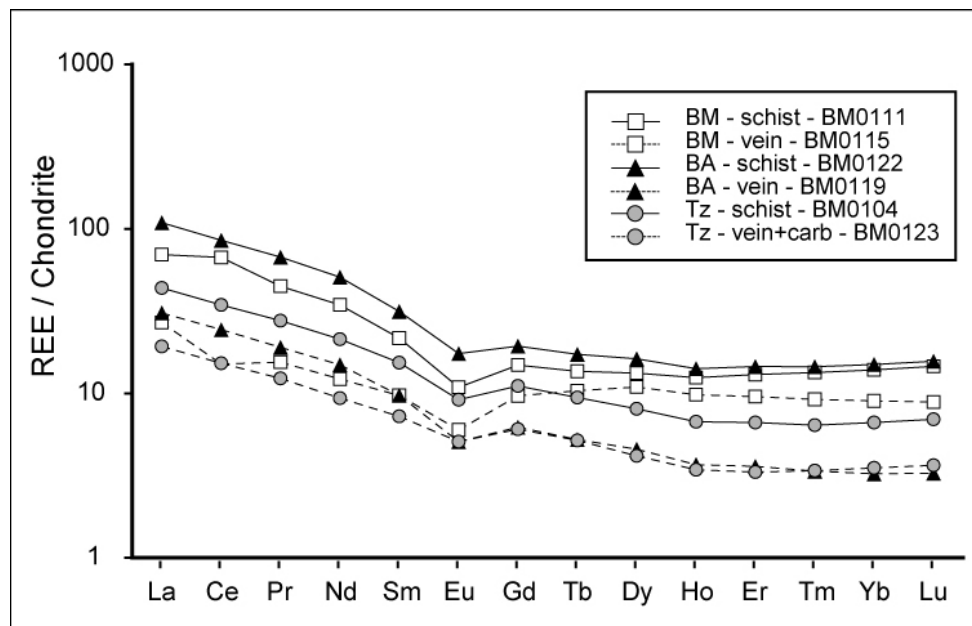


Figure 4: Chondrite-normalized REE-patterns of both schist and vein – schist interface. Chondrite data for normalization after Anders and Grevesse (1989).

Chapitre 1 : Les minéraux de terres rares dans le métamorphisme basse température

Table 1. Major elements whole-rock composition (wt.%) and trace-element content (ppm) of selected samples.

Unit		Tz	Tz	BA	BA	BM	BM	BM	BM
Sample	Accuracy	BM01-04	BM01-23	BM01-22	BM01-19	BM01-10	BM01-11	BM01-15	BM01-07
Host rock	(%)	Schist	Schist + Carb.	Schist	Vein	Schist	Schist	Vein	Schist + Carb.
SiO ₂	2.4	88.70		66.14		55.87	75.91		71.90
Al ₂ O ₃	2.4	4.61		18.13		21.72	13.33		12.51
Fe ₂ O ₃	1.0	1.87		2.00		6.26	3.81		4.78
FeO	0.5	0.24		3.73		2.20	0.42		n.d.
MnO	2.3	0.15		0.00		0.04	0.03		0.05
MgO	1.8	0.36		1.21		2.19	0.76		4.20
CaO	2.2	0.05		0.02		0.65	0.38		0.18
Na ₂ O	1.0	0.19		0.30		1.36	0.43		0.24
K ₂ O	1.0	1.44		3.46		3.75	2.79		0.84
TiO ₂	0.5	0.25		0.93		1.29	0.75		0.28
P ₂ O ₅	0.5	0.43		0.07		0.21	0.14		0.02
H ₂ O		2.49		3.64		4.47	2.06		3.43
Σ-oxide		100.78		99.13		100.01	100.81		98.43
	± 2σ	ppm	ppm	ppm	ppm		ppm	Ppm	
As	0,50	9.93	2.46	3.86	2.92		2.77	14.63	
Ba	3.00	237.60	40.59	390.00	104.20		253.50	81.61	
Pb	0.60	5.61	2.39	6.92	7.45		9.96	5.72	
Sr	4.00	25.31	53.43	57.61	12.43		71.12	38.86	
Th	0.08	6.98	2.80	16.02	3.65		13.98	3.93	
U	0.10	1.92	0.84	3.13	0.54		3.89	1.44	
Y	0.05	16.72	8.31	36.49	9.16		32.44	25.10	
Zr	0.50	257.50	47.49	335.10	30.86		431.10	78.04	
La	0.05	19.50	8.60	48.65	13.74		31.12	12.02	
Ce	0.05	39.19	17.29	96.79	27.69		76.25	17.10	
Pr	0.04	4.62	2.06	11.25	3.17		7.48	2.58	
Nd	0.15	17.66	7.74	42.15	12.35		28.54	10.12	
Sm	0.06	3.96	1.87	8.13	2.51		5.59	2.50	
Eu	0.02	0.89	0.49	1.70	0.49		1.06	0.58	
Gd	0.07	3.66	2.00	6.39	2.05		4.90	3.19	
Tb	0.01	0.57	0.31	1.04	0.32		0.82	0.63	
Dy	0.05	3.18	1.64	6.39	1.80		5.23	4.30	
Ho	0.01	0.60	0.31	1.26	0.33		1.11	0.87	
Er	0.04	1.67	0.83	3.65	0.90		3.26	2.39	
Tm	0.01	0.24	0.13	0.55	0.13		0.51	0.35	
Yb	0.03	1.65	0.87	3.71	0.80		3.44	2.23	
Lu	0.01	0.26	0.13	0.58	0.12		0.54	0.33	
Σ-REE		97.63	44.27	232.22	66.40		169.83	59.18	
X _{LREE}		0.67	0.65	0.69	0.69		0.69	0.56	
X _{MREE}		0.26	0.27	0.25	0.26		0.23	0.27	
X _{HREE+Y}		0.07	0.08	0.06	0.06		0.08	0.17	

(n.d., not determined), Schist + Carb. = carbonated schist; Tz, BA, BM refer to Tizgarine, Boquete de Anjera, and Beni Mzala units. X_{LREE}, X_{MREE} and X_{HREE+Y} represent the molar percentage of LREE, MREE and (HREE + Y), respectively, relative to total REE+Y content.

REE-mineralogy and mineral composition

EMP analyses were performed on REE-minerals from 22 thin sections (Table 2) of samples from each unit of the Beni Mzala window. Due to the small size ($< 5\mu\text{m}$) of some grains, part of the analyses presented in Table 3, Table 4 and Table 5, are clearly mixed analyses with silicates and/or oxides. However, since mineral identification is based on these analyses and because the contribution from neighboring minerals does not affect the measured REE-ratios, these data are reported anyway.

Table 2. REE mineralogy of each tectonic unit

Sample	Unit	Host rock	Florencite	Monazite	Xenotime	Allanite	Synchisite	Thorite
BM 01-04	Tz	Schist	X	X	X	-	-	-
BM 01-23	Tz	Schist + carbonates	X	-	X	-	-	X
BM 01-24	Tz	Schist	-	-	X	-	-	X
BM 01-03	BA	Schist	X	X	X	-	-	-
BM 01-19	BA	Vein wall	-	X	X	-	-	-
BM 01-22	BA	Schist	X	X	X	-	-	X
BM 01-02b	BM2	Schist	-	-	-	X	-	-
BM 01-14b	BM2	Vein wall	-	X	X	-	-	X
BM 01-14b1	BM2	Vein wall	-	X	X	-	-	X
BM 01-14b2	BM2	Vein wall	-	X	X	-	-	X
BM 01-14b3	BM2	Vein wall	-	X	X	-	-	X
BM 01-14b4	BM2	Vein wall	-	X	X	-	-	X
BM 01-14b5	BM2	Vein wall	-	X	X	-	-	X
BM 01-14b6	BM2	Vein wall	-	X	X	-	-	X
BM 01-15	BM2	Vein wall	-	X	X	-	-	X
BM 01-16b	BM2	Vein wall	-	-	-	-	-	-
BM 01-05b	BM 1	Schist + carbonates	-	-	-	X	X	X
BM 01-05c	BM 1	Vein wall	-	X	X	-	-	-
BM 01-10	BM1	Schist	-	-	-	X	-	X
BM 01-11	BM1	Schist	-	-	X	X	-	-
BM 01-07	BM	Schist + carbonates	-	-	X	X	X	-
BM 01-26b	BM	Vein wall	-	X	X	-	-	-

(X : observed, - : not observed) Tz, BA, BM refer to the Tizgarine, Boquete de Anjera and Beni Mzala units, respectively.

Florencite-rich minerals of the crandallite group

REE-aluminium phosphates of the crandallite group were identified in the Tizgarine and Boquete de Anjera units. The crandallite group is a wide mineral group which encompasses aluminous or ferric trigonal phosphates and arsenates. In the Tz unit, these minerals occur as tiny grains ($< 5\mu\text{m}$, Fig. 5a) and fine-grained aggregates (20 to 50 μm across, Fig. 5b). EMP analyses (Table 3) show that this LREE-rich Al-phosphate is composed of 65 mol.% florencite, $(\text{LREE})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, 31 mol.% goyazite, $\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5\cdot\text{H}_2\text{O}$, and 4 mol.% crandallite, $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5\cdot\text{H}_2\text{O}$; therefore, they are referred to as florencite in the following. Besides, minor amounts of SO_3 (0.2 wt.%) and ThO_2 (0.6 wt.%) are found (Table 3). In the Boquete de Anjera unit, similar REE-aluminium phosphates with higher florencite (82 mole %) and lower goyazite (9 mole %) contents are observed. Thorium content reaches

up to 1.1 wt.% ThO₂. They occur as grains of less than 5 µm across within the schist assemblage composed of chlorite-phengite-chloritoid±zircon (Fig. 5c) and, locally, as inclusion in chloritoid (Fig. 5d). The REE content of florencite from both Tizgarine and Boquete de Anjera units (Fig. 6a), shows a high LREE content ($X_{\text{LREE}} = 0.72 - 0.75$) with more than 9 wt.% Ce₂O₃. Y and HREE contents are often below detection limit of the electron microprobe ($X_{\text{Y+HREE}} = 10^{-4}$ to $4 \cdot 10^{-4}$, Table 3).

Monazite, (LREE)PO₄

In contrast to florencite, monazite is found in all tectonic units. Within the Tizgarine unit, an agglomerate of rounded monazite grains (diameter < 10 µm) has only been found in a single schist sample (Fig. 5e). The REE-pattern of this Ce-rich monazite is displayed on Fig. 6b. The thorium content is particularly low, below detection limit (Table 4), whereas monazite generally incorporates from 1 to 30 wt.% of ThO₂ (Van Emden et al., 1997)

Monazite in the Boquete de Anjera unit occurs abundantly as minute crystals with diameters under 5 µm. Monazite found in the schist occurs as elongate interstitial grains within quartz-chlorite-phengite-chloritoid assemblages (Figs. 5f and 5g). At the rim of the quartz veins, monazite occurs as rounded grains (Fig. 5h) associated with chlorite, pyrophyllite and apatite. Whereas monazite found at the quartz-vein and schist interface displays a typical Ce-monazite pattern, monazite from the schist exhibits a distinctive pattern enriched in MREE ($X_{\text{MREE}} = 0.46$) and depleted in Ce and La (Table 4, Fig. 6b).

In the two Beni Mzala units (BM2 and BM1), monazite occurs always in fine beds of hematite outlining the interface between schist and quartz-kyanite veins (Fig. 2). Monazite crystals form elongate idioblastic grains less than 50 µm across (Fig. 7a). Monazite is associated with apatite, zircon, and retrograde chlorite and phengite assemblages. Hematite grains are also observed as minute inclusions within monazite. Another type of monazite habit is characterized by irregular fillings of veinlets (Fig. 7c) and partial lining of irregular apatite grains (Fig. 7d). Whatever the monazite habit, highly variable ThO₂ contents are found (4.4 – 8.6 wt. %, Appendix A); these spatial variations correlate with sector zoning observed on BSE images (Fig. 7b). Although monazite can contain up to 8.6% ThO₂ and 0.15% UO₂ (Appendix A), all analyses yielded Pb contents below detection limit of ca. 0.03 wt.% PbO (at the 3σ level) with no evidence of inherited cores. As shown in Fig. 8, thorium incorporation is mainly accounted for by a brabantite-type substitution, with 11.7 mol.% brabantite component (CaTh(PO₄)₂, isostructural with monazite) and 1.7 mol.% of huttonite component (ThSiO₄, isostructural with monazite). Monazite from Beni Mzala units has HREE and Th concentrations equal to or higher than those encountered in monazite from the other units

(Table 4, Fig. 8). The general trend of increasing HREE concentrations with metamorphic temperatures and the occurrence of xenotime in the quartz-kyanite-hematite veins (see details below) suggest equilibrium growth of monazite and xenotime in these veins. Based on EMP analyses of monazite in Appendix A, the thermobarometer calibrated by Gratz and Heinrich (1997) and, extrapolated here down to low grade conditions, yields a temperature ranges of 333-453 °C and 243-364 °C at 5 kbar and 10 kbar, respectively, with a mean temperature of 402 ± 42 °C at 5 kbar (312 ± 42 °C at 10 kbar). These P-T conditions are roughly consistent with the P-T estimates in the studied rocks (Fig. 1). However, the spread of the calculated temperatures shows that this thermometer is of limited usefulness in the present case. Its limitation might be explained by the absence of fully equilibrated monazite-xenotime pairs in mutual contact and/or by the variable ThO₂ content in monazite which was not taken into account in the present temperature derivation (*see* Seydoux-Guillaume et al., 2002b for discussion of the ThO₂ effect).

Xenotime, (Y,HREE)PO₄

HREE and Y are mainly hosted by xenotime (Table 5), (Y,HREE)PO₄, which occurs as small euhedral grains (5 to 20 μm) in all units. In the Tizgarine and Boquete de Anjera units, xenotime often occurs as overgrowth on zircon grains, whereas in Beni Mzala units, xenotime is found embedded in the hematite bed (see Cabella et al., 2001, for similar occurrence) which outlines the quartz-kyanite veins (Fig. 7e). Xenotime has not been observed in direct contact with monazite grains although both minerals are observed in close vicinity at the schist – vein interface in the Beni Mzala unit. As expected from whole-rock REE concentration, xenotime is the least abundant REE-mineral.

Allanite-rich epidote

REE-bearing epidote (termed allanite in the following) with a high allanite-content, ideally CaREEFe(Al,Fe)₂(SiO₄)₃OH, is only found in the main foliation of the two Beni Mzala units (Fig. 7f) as elongate subhedral grains (up to 100 μm in size). Sigmoid shapes are consistent with the top-to-the-north regional sense of shear. EMP analyses of epidote are given in Table 5; structural formulae and Fe²⁺/ Fe³⁺ ratios were calculated following Ercit (2002). This epidote is zoned with allanite contents decreasing from core (34 mole %, Table 5) to rim (< 5%). This allanite is cerium dominant, and incorporates a small amount of thorium (0.2 wt. % of ThO₂), comparable to the low thorium-content of monazite (0.17 wt. %) from the Tizgarine unit. With $X_{Y+HREE} = 0.09$, allanite appears to be the LREE-mineral with the highest proportion of HREE ($X_{Y+HREE} = 4.10^{-4}$ in florencite, $X_{Y+HREE} = 0.01$ to 0.03 in monazite). Consequently, whereas the chondrite-normalized REE patterns of florencite and

monazite drop drastically towards REE, the allanite pattern shows a regular decrease from LREE to HREE (Fig. 6d).

Synchisite, apatite and thorite

Grains of synchisite (5-20 μm), ideally $\text{REECa}(\text{CO}_3)_2\text{F}$, are found in the two Beni Mzala units within the carbonate (calcite, dolomite, ankerite)-rich part of the metapelites. In some instances, it occurs, intimately associated with allanite, in replacement textures (Fig. 7g). The Ca and ΣREE content of synchisite (Table 5) is close to ideal composition although fluorine deficiency suggests that 30 % of the fluorine atoms are replaced by OH groups. Backscattered electron images of synchisite show banded patterns interpreted as intergrowths in which synchisite is the dominant phase, however, no other REE-carbonates could be detected using the EMP. Synchisite is cerium-dominant and displays a X_{HREE} of 0.04 (Fig. 6e).

Tiny thorium-rich minerals are ubiquitous in the Tz and the BA units but they could not be satisfactorily analyzed owing to their small sizes ($< 1 \mu\text{m}$). In the Beni Mzala unit (BM2), although Th-rich minerals mostly occur as minute grains, a larger grain (15 μm) of ThSiO_4 composition (Table 5) was observed in contact with xenotime (vein wall, Fig. 7h). This grain is believed to be thorite rather than its high-pressure form, huttonite, considering the P, T conditions of the BM2 unit (Seydoux-Guillaume and Montel, 1997). This grain yields a composition intermediate between thorite and xenotime (65 and 23 mol%, respectively) with minor brabantite ($\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$, 12 mol%) and high MREE and HREE contents (Fig. 6f). This xenotime content in thorite (around 25 mol%) fits well with the expected equilibrium composition in the monazite-xenotime-thorite assemblage as derived experimentally by Seydoux-Guillaume et al. (2002b). U-Th-Pb analyses were also performed on the same thorite grain for dating purposes (Appendix A). Despite the high Th-content ($\text{ThO}_2 = 62\text{-}65 \%$), Pb is below EMP detection limit (ca. 350 ppm at a 3σ level). A mean upper age limit of 12 Ma can be calculated following the approach described for monazite by Montel et al. (1996) and Montel et al. (2000). However, since the incorporation of common lead (which was not significant in the studied crystals) and the effect of metamictization on the Pb-retention property have been little studied, the geochronological potential of thorite remains to be assessed (Förster et al., 2000).

In all samples, apatite, ideally $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH})$, is the most abundant phosphate mineral. At the schist-vein interface, in all units, apatite grains are larger (20 to 250 μm) than in the schist (10 to 50 μm). REE contents are below detection limit of EMP analysis.

Chapitre 1 : Les minéraux de terres rares dans le métamorphisme basse température

Table 3. Representative electron microprobe analyses of florencite from the Tizgarine (Tz) and Boquete de Anjera (BA) units. Structural formulae are calculated on the basis of 6 cations pfu.

Unit Grain size	Tz		BA	
	5–10 μm (aggregate)		< 5 μm	
	wt.%	$\pm 2\sigma$	wt.%	$\pm 2\sigma$
P ₂ O ₅	26.444	0.252	22.402	0.234
SiO ₂	0.242	0.019	4.208	0.046
ThO ₂	0.593	0.025	1.094	0.031
UO ₂	0.071	0.019	0.178	0.021
Al ₂ O ₃	31.920	0.121	27.104	0.116
FeO	0.171	0.015	1.425	0.028
Y ₂ O ₃	0	0	0	0
La ₂ O ₃	4.258	0.085	4.222	0.088
Ce ₂ O ₃	9.261	0.114	8.379	0.112
Pr ₂ O ₃	0.964	0.057	0.980	0.060
Nd ₂ O ₃	4.809	0.108	3.962	0.046
Sm ₂ O ₃	0.602	0.044	0.559	0.099
Gd ₂ O ₃	0.207	0.038	0.221	0.040
Tb ₂ O ₃	0.024	0.035	0	0
Dy ₂ O ₃	0.038	0.035	0.022	0.037
Ho ₂ O ₃	0.033	0.038	0	0
Er ₂ O ₃	0	0	0	0
Yb ₂ O ₃	0	0	0	0
MgO	0.027	0.014	0.708	0.026
CaO	0.427	0.012	0.697	0.014
SrO	5.914	0.210	1.323	0.109
PbO	0.018	0.023	0	0
Na ₂ O	0.009	0.015	0.067	0.018
SO ₃	0.218	0.020	0.595	0.022
As ₂ O ₅	0.078	0.020	0.041	0.026
Cl	0.025	0.008	0.026	0.009
Σ -oxide	86.355		78.214	
	apfu		apfu	
P	1.863	0.018	1.710	0.018
Si	0.020	0.002	0.379	0.004
Th	0.011	<0.001	0.022	0.001
U	0.001	<0.001	0.004	0
Al	3.131	0.012	2.880	0.012
Fe ³⁺	0.012	0.001	0.107	0.002
Y	0	0	0	0
La	0.131	0.003	0.140	0.003
Ce	0.282	0.003	0.277	0.004
Pr	0.029	0.002	0.032	0.002
Nd	0.143	0.003	0.128	0.001
Sm	0.018	0.001	0.018	0.003
Gd	0.006	0.001	0.007	0.001
Tb	0.001	0.001	0	0
Dy	0.001	0.001	0.001	0.001
Ho	0.001	0.001	0	0
Er	<0.001	0.001	0	0
Yb	0	0	0	0
Mg	0.003	0.002	0.095	0.003
Ca	0.038	0.001	0.067	0.001
Sr	0.285	0.010	0.069	0.006
Pb	<0.001	0.001	0	0
Na	0.002	0.004	0.012	0.005
S	0.017	0.001	0.050	0.002
As	0.004	0.001	0.002	0.001
Cl	0.004	0.001	0.005	0.001
Σ -REE	0.612		0.603	
X_{LREE} (%)	72.3		74.6	
X_{MREE} (%)	27.3		25.3	
$X_{\text{HREE+Y}}$ (%)	0.04		0.01	
Flo (%)	65		82	
Goz (%)	31		9	
Crnd (%)	4		9	

LREE = La, Ce, Pr; MREE = Nd, Sm, Gd; HREE = Tb, Dy, Ho, Er, Yb; X_{LREE} , X_{MREE} and $X_{\text{HREE+Y}}$ represent the molar percentage of LREE, MREE and (HREE + Y), respectively, relative to total REE+Y content.

Flo, Goz, Crnd refer to florencite, goyasite and crandallite components. Barium is below EMP detection limit,

n.d. = not determined, 2σ = analytical error

Chapitre 1 : Les minéraux de terres rares dans le métamorphisme basse température

Table 4. Electron microprobe analyses of monazite from the Tizgarine (Tz) and Boquete de Anjera (BA) units, in both vein-wall and schist, and from the Beni Mzala 2 (BM2) unit. Structural formulae calculated for 4 oxygens taking Al, Fe into account although they may not belong to monazite. Monazite, brabantite, and huttonite components are not presented when the analytical contribution of surrounding phases is obvious.

Unit Host rock Size N	Tz		BA				BM2		
	Schist		Vein wall		Schist		Vein wall		
	5 – 10 μm		< 5 μm		< 5 μm		20-50 μm		
	1		1		4		14		
	wt%	$\pm 2\sigma$	wt%	$\pm 2\sigma$	wt%	$\pm 2\sigma$	wt%	$\pm 2\sigma$	
P ₂ O ₅	29.776	0.269	22.379	0.236	27.843	0.270	29.327	0.264	
SiO ₂	1.998	0.037	8.429	0.066	5.965	0.058	0.440	0.025	
ThO ₂	0.171	0.029	2.712	0.045	1.587	0.041	6.576	0.059	
UO ₂	0.108	0.024	0.179	0.024	0.128	0.026	0.136	0.025	
Al ₂ O ₃	0	0	6.673	0.064	4.182	0.054	0.005	0.004	
FeO	0	0	3.823	0.044	0.609	0.024	0.186	0.015	
Y ₂ O ₃	0.624	0.032	0.161	0.028	0.579	0.034	0.886	0.032	
La ₂ O ₃	14.342	0.156	10.178	0.135	5.762	0.102	13.748	0.159	
Ce ₂ O ₃	30.460	0.210	20.535	0.175	20.930	0.176	26.306	0.197	
Pr ₂ O ₃	3.565	0.094	2.159	0.081	3.629	0.097	2.979	0.089	
Nd ₂ O ₃	13.757	0.219	8.706	0.160	18.659	0.110	11.216	0.189	
Sm ₂ O ₃	2.460	0.075	1.474	0.063	5.859	0.280	2.200	0.072	
Gd ₂ O ₃	1.489	0.064	0.802	0.054	3.176	0.084	1.589	0.066	
Tb ₂ O ₃	0.128	0.050	0.101	0.046	0.154	0.052	0.132	0.050	
Dy ₂ O ₃	0.275	0.052	0.109	0.047	0.229	0.055	0.424	0.054	
Ho ₂ O ₃	0	0	0	0	0.031	0.053	0.022	0.042	
Er ₂ O ₃	0.027	0.026	0.016	0.025	0.024	0.028	0.042	0.025	
Yb ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	
CaO	0.129	0.009	0.564	0.013	0.579	0.014	1.729	0.020	
PbO	0.006	0.033	0.004	0.030	0	0	0	0	
As ₂ O ₅	n.d.	0	n.d.	n.d.	0.017	0.046	0.326	0.063	
Σ -oxide	99.315		89.004		99.939		98.268		
P	apfu	0.970	0.009	apfu	0.720	0.007	apfu	0.983	0.009
Si	0.077	0.001	0.320	0.002	0.213	0.002	0.017	0.001	
Th	0.001	0.002	0.023	0.003	0.013	<0.001	0.059	0.001	
U	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	<0.001	0.001	<0.001	
Al	0	0	0.299	0.002	0.176	0.002	<0.001	<0.001	
Fe	0	0	0.121	0.002	0.018	0.001	0.006	0.001	
Y	0.013	0.002	0.003	0.002	0.011	0.001	0.019	0.001	
La	0.203	0.010	0.143	0.008	0.076	0.001	0.201	0.002	
Ce	0.429	0.013	0.286	0.011	0.273	0.002	0.381	0.003	
Pr	0.050	0.006	0.030	0.005	0.047	0.001	0.043	0.001	
Nd	0.189	0.014	0.118	0.010	0.238	0.001	0.159	0.003	
Sm	0.033	0.005	0.019	0.004	0.072	0.004	0.030	0.001	
Gd	0.019	0.004	0.010	0.003	0.038	0.001	0.021	0.001	
Tb	0.002	0.003	0.001	0.003	0.002	0.001	0.002	0.001	
Dy	0.003	0.003	0.001	0.003	0.003	0.001	0.005	0.001	
Ho	0	0	0	0	<0.001	0.001	<0.001	0.001	
Er	<0.001	0.002	<0.001	0.002	<0.001	<0.001	0.001	<0.001	
Yb	0	0	0	0	0	0	0.000	0	
Ca	0.005	0.001	0.023	0.001	0.022	0.001	0.073	0.001	
Pb	<0.001	0.002	<0.001	0.002	0	0	0.000	0	
As	n.d.	0	n.d.	0	<0.001	0.001	0.007	0.001	
Σ -REE	0.941		0.612		0.760		0.861		
X _{LREE} (%)	72.5		74.9		52.2		72.6		
X _{MREE} (%)	25.6		24.1		45.7		24.3		
X _{HREE+Y} (%)	1.9		1.0		2.1		3.1		
Mnz (%)							86.6		
Brab (%)							11.7		
Hutt (%)							1.7		

LREE = La, Ce, Pr; MREE = Nd, Sm, Gd; HREE = Tb, Dy, Ho, Er, Yb; X represent the % LREE, MREE and (HREE + Y) relative to total REE.. Mnz, Brab, Hutt refer to monazite, brabantite and huttonite components.

N = number of analyses, n.d. = not determined, 2σ = average of the N analytical error

Chapitre 1 : Les minéraux de terres rares dans le métamorphisme basse température

Table 5. Mean electron microprobe analyses of REE-bearing epidote (N = 3), synchisite (N = 4), xenotime (N = 1) and thorite (N = 1) from the Beni Mzala units (BM2 and BM1). Structural formulae are calculated on the basis of 6 (M + T) cations and 12.5 oxygens for allanite-rich epidote (following Ercit, 2002), 2 cations pfu for synchisite, and 4 oxygens pfu for xenotime and thorite.

Phases in BM unit	Allanite		Synchysite		Xenotime		Thorite		
Size	20-100 μm		20 μm		15 μm		15 μm		
N	3		4		1		1		
	wt.%	$\pm 2\sigma$	wt.%	$\pm 2\sigma$	wt.%	$\pm 2\sigma$	wt.%	$\pm 2\sigma$	
P ₂ O ₅	0.090	0.028	n.d.	n.d.	34.349	0.269	7.165	0.124	
SiO ₂	34.343	0.133	n.d.	n.d.	0.193	0.018	9.417	0.064	
ThO ₂	0.214	0.021	0.125	0.031	0.213	0.031	65.394	0.228	
UO ₂	0.008	0.013	0.079	0.052	0.355	0.029	0.904	0.036	
Al ₂ O ₃	23.547	0.102	0.146	0.056	0	0	0.168	0.023	
FeO	8.643	0.064	0.004	0.009	0.230	0.018	0.430	0.021	
Y ₂ O ₃	0.444	0.025	1.214	0.078	40.135	0.115	4.737	0.046	
La ₂ O ₃	2.498	0.071	12.606	0.321	0.007	0.035	0.741	0.059	
Ce ₂ O ₃	4.487	0.084	22.712	0.391	0.019	0.032	0.076	0.043	
Pr ₂ O ₃	0.500	0.053	2.591	0.190	0.047	0.051	0.235	0.070	
Nd ₂ O ₃	1.729	0.069	10.073	0.312	0.231	0.051	1.327	0.076	
Sm ₂ O ₃	0.233	0.041	1.772	0.149	0.467	0.051	0.589	0.060	
Gd ₂ O ₃	0.211	0.041	1.293	0.135	4.896	0.100	1.347	0.067	
Tb ₂ O ₃	0.069	0.039	0.059	0.108	1.068	0.057	0.220	0.055	
Dy ₂ O ₃	0.155	0.041	0.305	0.114	6.841	0.125	1.231	0.065	
Ho ₂ O ₃	0.056	0.041	0.019	0.083	1.483	0.064	0.164	0.057	
Er ₂ O ₃	0.063	0.021	0.052	0.057	3.806	0.058	0.400	0.032	
Yb ₂ O ₃	0.001	0.017	n.d.	n.d.	2.646	0.054	0.183	0.036	
MgO	0.119	0.019	0.017	0.016	0	0	0.080	0.024	
CaO	18.100	0.069	17.097	0.132	0.064	0.010	1.163	0.021	
MnO	0.244	0.018	n.d.	n.d.	0	0	0	0	
SrO	0.029	0.040	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
PbO	0.006	0.008	n.d.	n.d.	0	0	0	0	
Na ₂ O	0.030	0.018	0.014	0.032	0	0	0	0	
F	0.048	0.122	3.700	0.569	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Σ -oxide	95.938		73.938		97.051		95.972		
P	apfu	0.007	0.002	n.d.	n.d.	1.003	0.008	0.332	0.006
Si	2.956	0.011	n.d.	n.d.	0.007	0.001	0.515	0.004	
Th	0.004	0	0.002	<0.001	0.002	<0.001	0.813	0.003	
U	0	0	0.001	0.001	0.003	<0.001	0.011	0	
Al	2.389	0.010	0.009	0.003	0	0	0.011	0.001	
Fe	0.622	0.005	0	0	0.007	0.001	0.020	0.001	
Fe ²⁺	0.330		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Fe ³⁺	0.292		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Y	0.020	0.001	0.034	0.002	0.737	0.002	0.138	0.001	
La	0.079	0.002	0.245	0.006	0	0	0.015	0.001	
Ce	0.142	0.003	0.439	0.008	0	0	0.002	0.001	
Pr	0.016	0.002	0.050	0.004	0.001	0.001	0.005	0.001	
Nd	0.053	0.002	0.190	0.006	0.003	0.001	0.026	0.001	
Sm	0.007	0.001	0.034	0.003	0.006	0.001	0.012	0.001	
Gd	0.006	0.001	0.023	0.002	0.056	0.001	0.024	0.001	
Tb	0.002	0.001	0.001	0.002	0.012	0.001	0.004	0.001	
Dy	0.004	0.001	0.005	0.002	0.076	0.001	0.022	0.001	
Ho	0.002	0.001	<0.001	0.001	0.016	0.001	0.003	0.001	
Er	0.002	0.001	0.001	0.001	0.041	0.001	0.007	0.001	
Yb	0	0	n.d.	n.d.	0.028	0.001	0.003	0.001	
Mg	0.015	0.002	0.001	0.001	0	0	0.006	0.002	
Ca	1.669	0.006	0.966	0.007	0.002	0	0.068	0.001	
Mn	0.018	0.001	n.d.	n.d.	0	0	0	0	
Sr	0.001	0.002	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Pb	0	0	n.d.	n.d.	0	0	0	0	
Na	0.005	0.005	0.001	0.005	0	0	0	0	
F	0.013	0.033	0.685	0.095	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Σ -REE	0.333		1.021		0.976		0.259		
X _{LREE} (%)	71.1		71.8		0.1				
X _{MREE} (%)	19.9		24.1		6.6				
X _{HREE+Y} (%)	9.0		4.1		93.3				

LREE = La, Ce, Pr; MREE = Nd, Sm, Gd; HREE = Tb, Dy, Ho, Er, Yb; X_{LREE}, X_{MREE} and X_{HREE+Y} represent the molar percentage of LREE, MREE and (HREE + Y), respectively, relative to total REE+Y content.

N = number of analyses, n.d. = not determined, 2 σ = average of the N analytical error

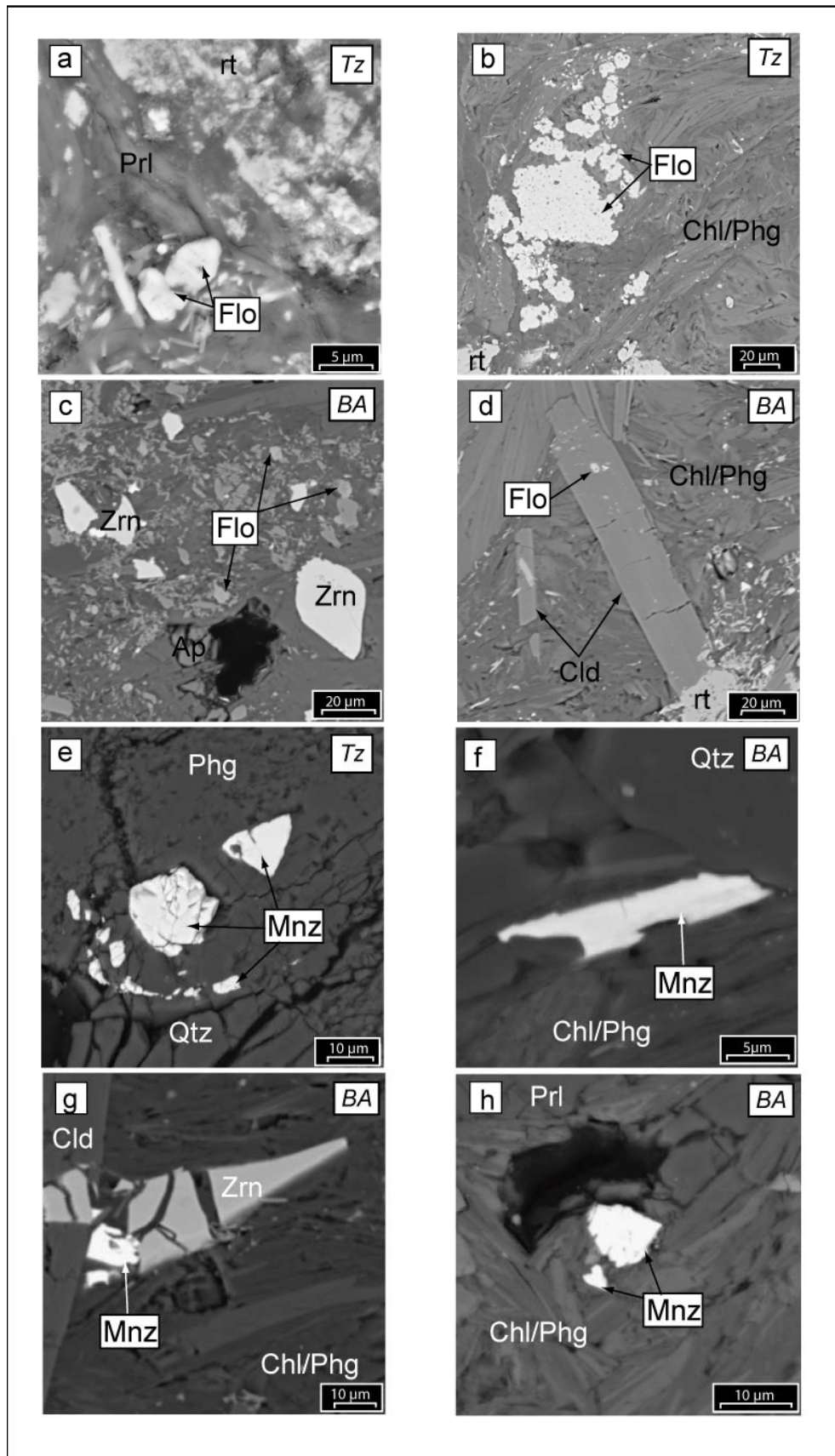


Figure 5: SEM back-scattered electron images (polished sections) of REE-bearing minerals from Tizgarine (*Tz*, a, b and e) and Boquete de Anjera (*BA*, c, d, f, g and h) units. Abbreviations : florencite (Flo), monazite (Mnz), chlorite (Chl), rutile (rt), quartz (Qtz), zircon (Zrn), chloritoid (Cld), pyrophyllite (Prl), phengite (Phg).

Chapitre 1 : Les minéraux de terres rares dans le métamorphisme basse température

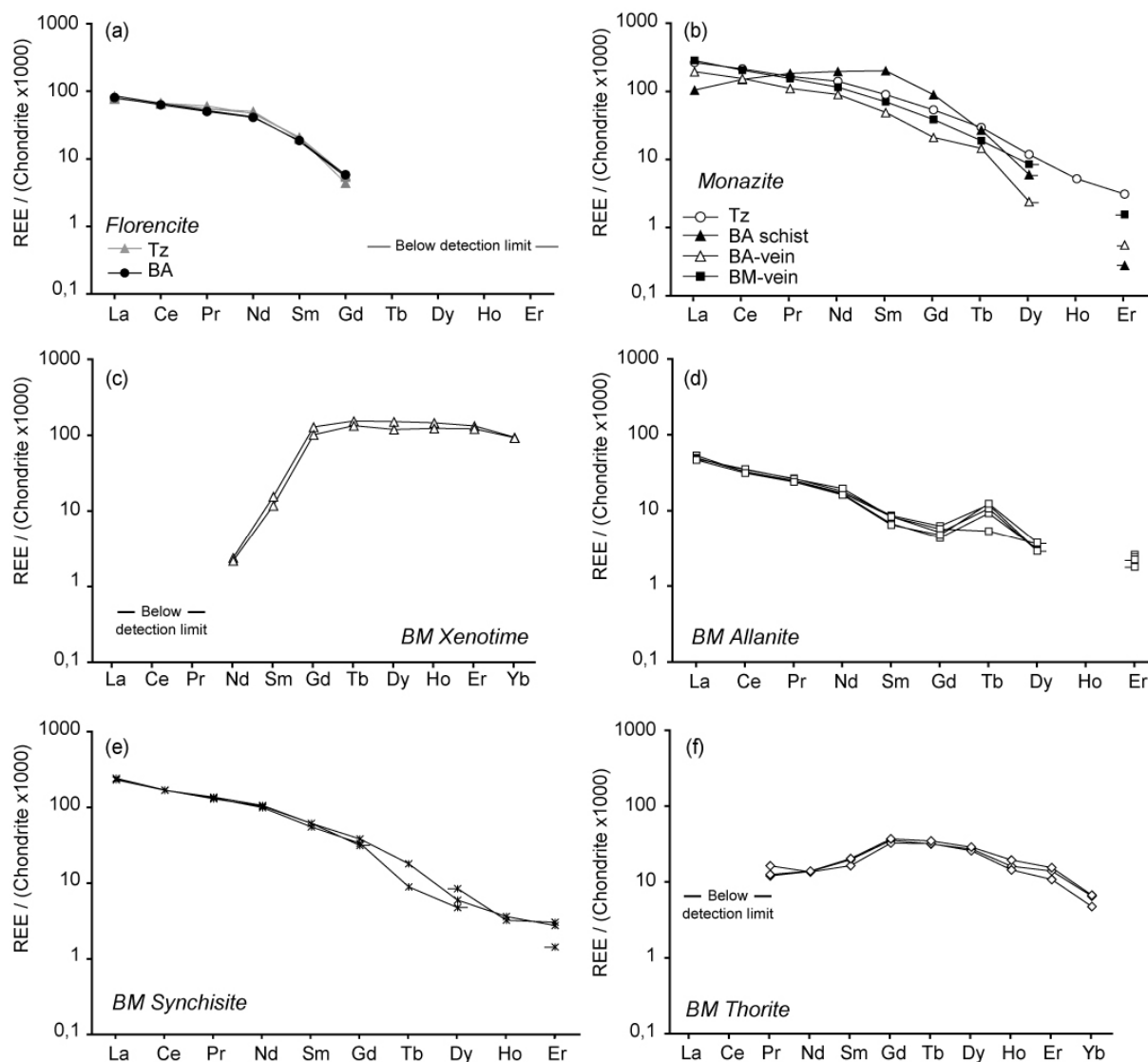


Figure 6: Chondrite-normalized REE-patterns of florencite (a), monazite (b), xenotime (c), allanite-rich epidote (d), synchisite (e) and thorite (f) calculated from EMP data.

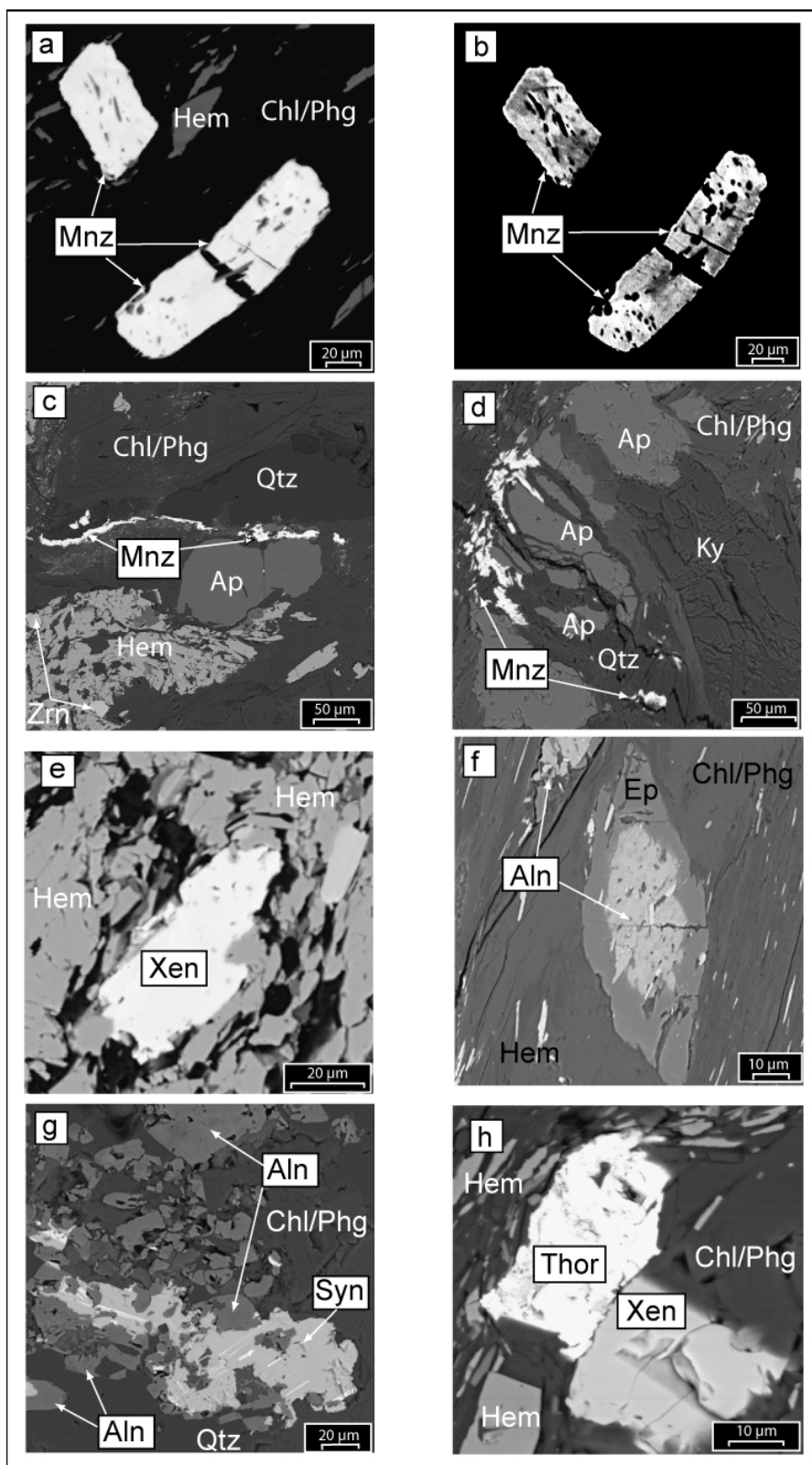


Figure 7: Scanning-electron-microscope images (BSE mode) of REE-bearing minerals from BM units. Monazite (Mnz) associated with hematite (Hem) (a, c and d). Electron-microprobe images (BSE mode) showing sector zoning (outlined with a dashed line) of the same monazite grains as on (a) (b). Xenotime (Xen) at the interface between quartz-kyanite vein and schist (e). Allanite-rich epidote (Aln) with Ca-epidote rich rim (Ep), occurring in the main foliation (f). Synchisite (Syn) porphyroblast associated with allanite in a carbonate-rich part of the BM schists (g). Thorite (Thor) and xenotime association at the schist - vein interface. Mineral abbreviations as in Figure 5.

U-Pb and Th-Pb monazite dating

Owing to the small size of the monazite grains encountered in the Tizgarine and Boquete de Anjera units, U-Th-Pb measurements by ion microprobe have only been possible on six monazite grains (20 to 50 μm across) found at the schist-vein contact in the BM0114b samples (Beni Mzala 2). The measured and corrected isotopic ratios along with the derived Th-Pb and U-Pb ages are summarized in Table 6. Mean ages ($\pm 1 \sigma$) of 21.3 ± 1.7 Ma and 20.9 ± 2.1 Ma, respectively, were obtained using a weighted regression procedure (Isoplot/Ex software). These two sets of ages are very consistent although some discrepancy is observed between Th-Pb and U-Pb ages obtained on individual grains.

Table 6. SIMS isotopic data (measured and corrected) with the corresponding Th-Pb and U-Pb monazite ages

Sample ^(a)	U/UO ($\pm \sigma$)	Measured Pb/ThO $\times 10^4$ ($\pm \sigma$)	Pb*/ThO $\times 10^4$	Pb*/Th $\times 10^4$	Age (Ma) ($\pm \sigma$)	Measured Pb/U $\times 10^4$ ($\pm \sigma$)	(Pb*/U) _m $\times 10^4$	(Pb*/U) _c $\times 10^4$	Age (Ma) ($\pm \sigma$)
BM14b1-1	10.8 (0.2)	22.0 (0.2)	20.4	10.8	21.9 (0.3)	2042 (70)	711	44.2	28.4 (1.0)
BM14b3-1	15.6 (0.1)	27.7 (0.3)	27.0	9.3	18.9 (0.3)	1859 (43)	1227	25.4	16.4 (0.4)
BM14b4-1	10.5 (0.1)	18.6 (0.2)	17.6	9.6	19.5 (0.3)	1043 (9)	575	40.4	26.0 (0.4)
BM14b2-1	16.6 (0.2)	37.6 (0.4)	36.1	11.6	23.4 (0.3)	2445 (30)	1691	30.7	19.8 (0.4)
BM14b2-2	14.4 (0.1)	41.6 (0.4)	37.9	14.3	28.8 (0.4)	4466 (208)	1483	36.5	23.5 (1.1)
BM14b3-2	18.1 (0.2)	35.8 (0.4)	34.3	10.0	20.2 (0.3)	3186 (53)	2030	31.1	20.0 (0.4)
weighted mean age (Ma)					21.3 (1.7)				20.9 (2.1)

(a) BM14b1-1 means sample BM14b1, grain 1

Pb*/ThO and (Pb*/U)_m correspond to the measured Pb/ThO and Pb/U ratio, respectively, corrected from common lead content

Pb*/Th and (Pb*/U)_c correspond to the sample ratio (*i.e.* after correction from sensitivity factor).

Discussion

Whole-rock composition and origin of the veins

Major- and trace-element analyses show that the metapelites sampled in the different tectonic units have similar compositions. They display high Al- and low Ca-contents (Fig. 3), typical for (Fe,Mg)-carpholite-bearing metapelites or metashales encountered in the Alpine belt around the Mediterranean basin (e.g. Henry et al., 1996; Poinssot et al., 1997). Light REE, and especially cerium, are the dominant REE in these samples with X_{LREE} close to 0.65. Chemical homogeneity among these metapelites suggests that the evolution of the REE-mineralogy results from a different P-T history encountered by each of the metamorphic units. The synfolial deformation of the veins and the relics of prograde index-minerals (*e.g.* Fe-Mg-carpholite or kyanite) present in the veins strongly support a synmetamorphic origin for these

veins. Trace-element composition of the vein wall shows that this specific layer, which seems to concentrate insoluble elements (Fe^{3+} , Al, REE, Zr, Th), is derived from the surrounding schist (supposedly, as a result of the interaction between host rock and metamorphic fluid).

Variations in the REE-mineralogy

With respect to the petrology of REE-minerals, one of the prominent results of this study is the recognition of florencite in the lowest-grade Tizgarine unit, shaped by subgreenschist facies conditions. The high abundance of this phase relative to monazite, a single aggregate of which was identified, as well as its LREE pattern, similar to that of the whole-rock, suggests that this LREE-aluminophosphate is the main repository for LREE in the Tizgarine unit. The very low Th-content and the scarcity of monazite in this unit may suggest that monazite is inherited rather than metamorphic. The HREE-phosphate, xenotime, that occurs in all the Tz samples appears to be the main host for HREE. However, the low xenotime abundance compared to that of florencite (*i.e.* the main LREE-host) is consistent with the REE content of the whole rock. The well-documented occurrence of Al-phosphates of the crandallite group as minor but ubiquitous authigenic LREE minerals in some Al-rich sedimentary rocks (Maksimovic and Panto, 1985; Dill et al., 1995; Mordberg et al., 2000) supports the notion that florencite is a likely precursor for subsequent LREE-bearing metamorphic minerals.

Although of plausible authigenic origin, florencite is definitely a metamorphic mineral, as well. In the Boquete de Anjera unit, florencite is still present but displays new characteristics of habitus (rounded minute grains) and composition with a lower Sr-content (*i.e.* 10 mole % goyasite instead of 35 mole %) which is not correlated to changes in whole-rock Sr-composition (53.4 ppm Sr in BM0123 from Tz unit and 57 ppm Sr in BM0122 from BA unit, Table 1). Florencite inclusions in chloritoid (Fig. 5d), which belongs to the main HP assemblage (10 kbar, 350°C), confirm that this second generation of florencite crystallized under T and P close to peak conditions. In the schist of the Boquete de Anjera unit, the modal abundance of monazite has significantly increased. Its habit and unusual composition enriched in MREE (*e.g.*, Franz et al., 1996) indicate that monazite is metamorphic. Therefore, it formed at $T < 350^\circ\text{C}$ and $P = 3\text{-}10$ kbar (Fig. 1), *i.e.* between the peak conditions of Tizgarine and Boquete de Anjera units. In the absence of reaction textures, it is difficult to prove that monazite formed at the expense of florencite. The very unusual composition of monazite within samples with a typical LREE enriched pattern suggests that a different reactant provided REE. Actually, apatite which preferentially incorporates MREE (Hermann, 2002), is a likely candidate. At the vein wall, monazite is the only LREE-bearing phase

observed and displays typical Ce-REE pattern. The origin of this monazite remains to be determined.

In samples of Beni Mzala schist (BM2 and BM1), which are characterized by minimum conditions of 12 kbar and 420 °C (blueschist facies), florencite and monazite have disappeared and allanite ± synchisite are present instead. As described previously by Tribuzio et al. (1996), Hermann (2002), Zack et al. (2002) and Spandler et al. (2003), allanite is found as the major host for REE under blueschist and eclogite facies conditions. The appearance of allanite at the expense of monazite has already been documented under greenschist facies conditions by Smith and Barreiro (1990) and, at temperatures around 400 °C (biotite isograd), by Wing et al. (2003). This type of reaction is confirmed in the present study for Al-rich metapelites under HP-LT conditions for $T = 350\text{-}420^\circ\text{C}$ and $P = 10\text{-}12$ kbar (Fig. 1). REE fluorocarbonates have already been described in aluminous metapelites (bastnäsite, Poinssot et al., 1997) but to our knowledge it is the first time that synchisite is observed in HP-LT rocks. Textural relations between allanite and synchisite suggest that synchisite could be contemporaneous with allanite formation, or represent a decomposition product of allanite formed at higher metamorphism grade, since synchisite is not present in lower-grade units. The appearance of allanite and synchisite requires calcium (Fig. 8) which was likely provided by carbonates (calcite, dolomite, ankerite) and mobilized by the fluid (Rolland et al., 2003).

Ion microprobe analyses of monazite observed in vein of the Beni Mzala units yield Th-Pb and U-Pb ages of 21.3 ± 1.7 Ma and 20.9 ± 2.1 Ma, respectively, consistent with growth during the Alpine metamorphic cycle. EMP analyses have revealed no relict cores in monazite grains, whereas BSE images show sector zoning and monazite veinlet, consistent with a hydrothermal growth (see above). These monazite ages are in line with previous geochronological studies of the Betic-Rif cordillera, as similar Miocene ages have been obtained by two methods: (a) K/Ar and Ar/Ar results on phengites formed by retrogression of the Sebide and Alpujarride complexes (Michard et al., 1983; Monié et al., 1991 and Saddiqi, 1995); (b) U-Th-Pb measurements on monazite from Beni Bousera kinzigites (Montel et al., 2000) and on zircon rims from the lowermost units of the Alpujarride complex (Whitehouse and Platt, 2003). Textural association with decompression assemblages (hematite-chlorite-phengite) indicates that monazite is retrograde and crystallized at a temperature below 450°C (peak temperature of the BM2 unit where these monazite crystals are found). Retrograde monazite was already described by Lanzirotti and Hanson (1996) who identified two metamorphic monazite generations in the Wepawaug Schist (southern Connecticut), believed

to have crystallized along the prograde and retrograde (from amphibolite to subgreenschist) branches of the P-T path, respectively.

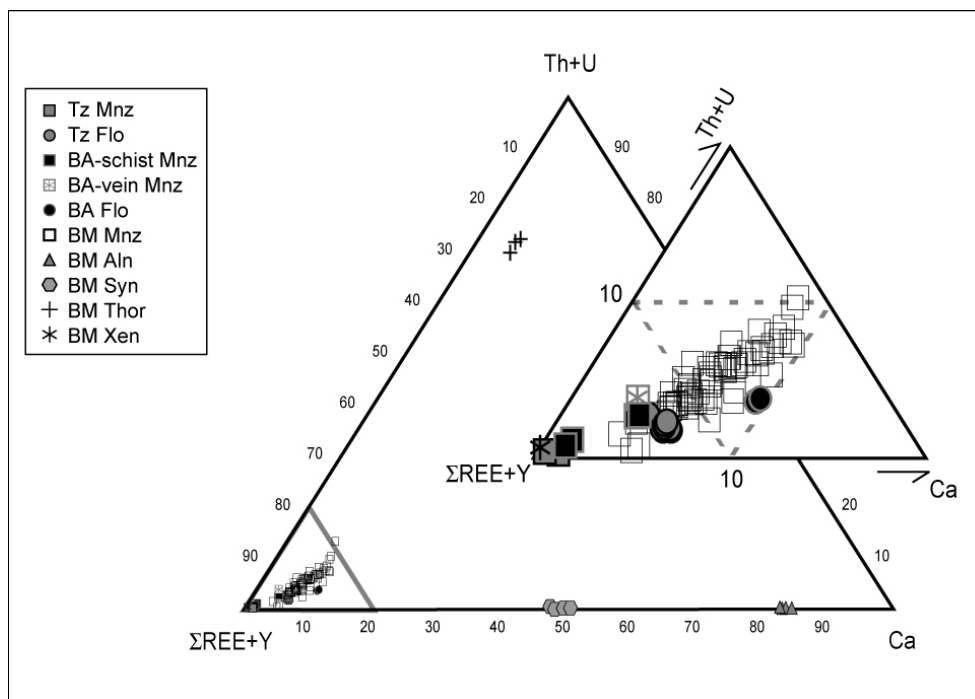


Figure 8: REE-bearing mineral compositions plotted in a (Th+U)–(ΣREE+Y)–Ca ternary diagram (mol.%). Blow-up of the main diagram allows a better visualization of REE-dominant mineral compositions.

Concluding remarks

The present study based on petrologic characterization at the micrometer-scale, allows us to picture the LREE-mineral succession in Al-rich metapelites submitted to a subduction-type metamorphic gradient. The first LREE-bearing minerals to appear in the metamorphic cycle are aluminophosphates of florencite-type. Initial grains thereof are possibly of authigenic origin but florencite is stable under low-grade metamorphic conditions up to ca. 350 °C at least, for pressures around 10 kbar. We showed that monazite can crystallize during prograde metamorphism at temperatures as low as 350 °C (*i.e.* under sub-greenschist facies). At higher grade (420-550°C, 12-15 kbar), monazite disappears and allanite-rich epidote becomes the dominant LREE-bearing mineral, even if the bulk calcium content of the rock is relatively low (CaO below 0.7 wt.%). Crystals of retrograde monazite formed below 450 °C under hydrothermal conditions were clearly identified. They yield U-Pb and Th-Pb Miocene ages in

good agreement with previous K-Ar ages obtained on retrograde clay-mica mixtures sampled in the same rocks. The identification of a stability field for monazite in high-pressure metapelites with an upper thermal limit below 450°C, the recognition of retrograde monazite as well as the derivation of meaningful U-Pb and Th-Pb ages clearly demonstrate the potential of monazite for dating HP-LT rocks and confirms that monazite is suitable for dating low-grade events (Rasmussen et al., 2001).

Actually, similar conclusions may also apply to thorite, ThSiO₄. This accessory mineral is ubiquitous in the investigated metapelites and preliminary EMP data yield an upper chemical age limit that is rather consistent with a late Alpine crystallization. The low Pb-content of the analyzed thorite crystals suggests that only little common lead is incorporated in that phase (and/or that Pb loss as occurred). In order to better constrain the monazite (and thorite) stability for dating low-grade events, further petrological and mineralogical data are required. This observational approach needs to be complemented by thermochemical data (Janots et al., 2004) in order to model accessory mineral stability in metamorphic rocks.

Acknowledgements: This research project was financially supported by the NOMADE programme (CEA-CNRS) and by the “Action Intégrée MA/01/13”. Valuable technical assistance from R. Caron (thin sections, ENS), N. Catel (wet chemical analyses, ENS), E. Gnos and A. Berger (electron microprobe, Bern), L. Sevin (SARM, Nancy) and M. Champenois (CAMECA IMS 1270 ion probe, Nancy) are gratefully acknowledged. We thank E. Deloule, L. Martin, O. Saddiqi, C. Chopin and C. Poinssot for fruitful discussions. Detailed and constructive reviews from B. Bingen, A.-M. Seydoux-Guillaume and an anonymous, were highly motivating to improve the early version of the manuscript.

References

- Agard, P., Jullien, M., Goffé, B., Baronnet, A., Bouybaouène, M.L., 1999. TEM evidence for high-temperature (300 °C) smectite in multistage clay-mineral pseudomorphs in pelitic rocks (Rif, Morocco). *European Journal of Mineralogy* 11, 655-668.
- Anders, E., Grevesse, N., 1989. Abundances of the Elements - Meteoritic and Solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 197-214.
- Bouybaouène, M.L., Goffé, B., Michard, A., 1995. High-pressure, low-temperature metamorphism in the Sebtiides nappes, northern Rif, Morocco. *Geogaceta* 17, 117-119.
- Cabella, R., Lucchetti, G., Marescotti, P., 2001. Authigenic monazite and xenotime from pelitic metacherts in pumpellyite-actinolite-facies conditions, Sestri-Voltaggio Zone, central Liguria, Italy. *Canadian Mineralogist* 39, 717-727.

Chapitre 1 : Les minéraux de terres rares dans le métamorphisme basse température

- Deloule, E., Chaussidon, M., Glass, B.P., Koeberl, C., 2001. U-Pb isotopic study of relict zircon inclusions recovered from Muong Nong-type tektites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 1833-1838.
- Dill, H.G., Fricke, A., Henning, K.H., 1995. The Origin of Ba-Bearing and REE-Bearing Aluminum-Phosphate-Sulfate Minerals From the Lohrheim Kaolinitic Clay Deposit (Rheinisches Schiefergebirge, Germany). *Applied Clay Science* 10, 231-245.
- Drake, M.J., Weill, D.F., 1972. New Rare-Earth Element Standards For Electron-Microprobe Analysis. *Chemical Geology* 10, 179-191.
- Ercit, T.S., 2002. The mess that is "allanite". *Canadian Mineralogist* 40, 1411-1419.
- Evans, J., Zalasiewicz, J., 1996. U-Pb, Pb-Pb and Sm-Nd dating of authigenic monazite: Implications for the diagenetic evolution of the Welsh Basin. *Earth and Planetary Science Letters* 144, 421-433.
- Ferry, J.M., 2000. Patterns of mineral occurrence in metamorphic rocks. *American Mineralogist* 85, 1573-1588.
- Förster, H.J., Harlow, D.E., Milke, R., 2000. Composition and Th-U-total Pb ages of huttonite and thorite from Gillespie's Beach, South Island, New Zealand. *Canadian Mineralogist* 38, 675-684.
- Franz, G., Andrehs, G., Rhede, D., 1996. Crystal chemistry of monazite and xenotime from Saxothuringian-Moldanubian metapelites, NE Bavaria, Germany. *European Journal of Mineralogy* 8, 1097-1118.
- Goffé, B., Azanon, J.M., Bouybaouène, M.L., Jullien, M., 1996. Metamorphic cookeite in Alpine metapelites from Rif, northern Morocco, and the Betic Chain, southern Spain. *European Journal of Mineralogy* 8, 335-348.
- Govindaraju, K., 1984. Compilation of Working Values and Sample Description For 170 International Reference Samples of Mainly Silicate Rocks and Minerals. *Geostandards Newsletter* 8, 63-113.
- Gratz, R., Heinrich, W., 1997. Monazite-xenotime thermobarometry: Experimental calibration of the miscibility gap in the binary system CePO₄-YPO₄. *American Mineralogist* 82, 772-780.
- Henry, C., Burkhard, M., Goffé, B., 1996. Evolution of synmetamorphic veins and their wallrocks through a western Alps transect: No evidence for large-scale fluid flow. Stable isotope, major- and trace-element systematics. *Chemical Geology* 127, 81-109.
- Hermann, J., 2002. Allanite: thorium and light rare earth element carrier in subducted crust. *Chemical Geology* 192, 289-306.
- Hutcheon, I., Bloch, J., De Caritat, P., Shevalier, M., Abercrombie, H., Longstaffe, F., 1998. What is the cause of potassium enrichment in shales? Shales and mudstones; II, Petrography, petrophysics, geochemistry, and economic geology, 107-128.
- Janots, E., Brunet, F., Goffé, B., Burchard, M., Cemic, L., 2004. Thermochemical characterization of synthetic La-bearing minerals: Implication for the stability of LREE-minerals in low-grade metapelites. *Lithos* 73, S52.
- Lanzirotti, A., Hanson, G.N., 1996. Geochronology and geochemistry of multiple generations of monazite from the Wepawaug Schist, Connecticut, USA: Implications for monazite stability in metamorphic rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 125, 332-340.
- Maksimovic, Z., Panto, G., 1985. Neodymian Goyazite in the Bauxite Deposit of Vlasenica, Yugoslavia. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* 34, 159-165.
- McLennan, S.M., 1992. Continental Crust. *Encyclopedia of Earth System Science*, Academic Press, Orlando.

Chapitre 1 : Les minéraux de terres rares dans le métamorphisme basse température

- Michard, A., Chalouan, A., Montigny, R., Ouazzani-Touhami, M., 1983. Les nappes cristallophylliennes du Rif (Sebtides, Maroc), temoins d'un edifice alpin de type pennique incluant le manteau superieur. Comptes-Rendus des Séances de l'Academie des Sciences, Serie 2: Mecanique-Physique, Chimie, Sciences de l'Univers, Sciences de la Terre 296, 1337-1340.
- Monié, P., Galindo-Zaldivar, J., Gonzalez Lodeiro, F., Goffé, B., Jabaloy, A., 1991. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology of Alpine tectonism in the Betic Cordilleras (southern Spain). *Journal of the Geological Society of London* 148, 289-297.
- Montel, J.M., Foret, S., Veschambre, M., Nicollet, C., Provost, A., 1996. Electron microprobe dating of monazite. *Chemical Geology* 131, 37-53.
- Montel, J.M., Kornprobst, J. and Vielzeuf, D., 2000. Preservation of old U-Th-Pb ages in shielded monazite; example from the Beni Bousera Hercynian kinzigites (Morocco). *Journal of Metamorphic Geology* 18, 335-342.
- Mordberg, L.E., Stanley, C.J., Germann, K., 2000. Rare earth element anomalies in crandallite group minerals from the Schugorsk bauxite deposit, Timan, Russia. *European Journal of Mineralogy* 12, 1229-1243.
- Poinssot, C., Goffé, B., Toulhoat, P., 1997. Geochemistry of the Triassic-Jurassic Alpine continental deposits: Origin and geodynamic implications. *Bulletin de la Société Géologique de France* 168, 287-300.
- Rasmussen, B., Fletcher, I.R., McNaughton, N.J., 2001. Dating low-grade metamorphic events by SHRIMP U-Pb analysis of monazite in shales. *Geology* 29, 963-966.
- Rolland, Y., Cox, S., Boullier, A.M., Pennacchioni, G., Mancktelow, N., 2003. Rare earth and trace element mobility in mid-crustal shear zones: insights from the Mont Blanc Massif (Western Alps). *Earth and Planetary Science Letters* 214, 203-219.
- Rubatto, D., Williams, I.S., Buick, I.S., 2001. Zircon and monazite response to prograde metamorphism in the Reynolds Range, central Australia. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 140, 458-468.
- Saddiqi, O., 1995. Exhumation des roches profondes, péridotites et roches métamorphiques HP-BT, dans deux transects de la chaîne alpine : Arc de Gibraltar et montagnes d'Oman, Ph.D thesis, Université Hassan II Rabat, Morocco.
- Scaillet, S., 1996. Excess Ar-40 transport scale and mechanism in high-pressure phengites: A case study from an eclogitized metabasite of the Dora-Maira nappe, western Alps. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 1075-1090.
- Scherrer, N.C., Engi, M., Gnos, E., Jakob, V., Liechti, A., 2000. Monazite analysis; from sample preparation to microprobe age dating and REE quantification. *Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen* 80, 93-105.
- Seydoux-Guillaume, A.M., Montel, J.M., 1997. Experimental determination of the thorite-huttonite phase transition. *Terra Nova* 9 (Abstract Supplement 1), 421.
- Seydoux-Guillaume, A.M., Paquette, J.L., Wiedenbeck, M., Montel, J.M., Heinrich, W., 2002a. Experimental resetting of the U-Th-Pb systems in monazite. *Chemical Geology* 191, 165-181.
- Seydoux-Guillaume, A.M., Wirth, R., Heinrich, W., Montel, J.M., 2002b. Experimental determination of Thorium partitioning between monazite and xenotime using analytical electron microscopy and X-ray diffraction Rietveld analysis. *European Journal of Mineralogy* 14, 869-878.

Chapitre 1 : Les minéraux de terres rares dans le métamorphisme basse température

- Smith, H.A., Barreiro, B., 1990. Monazite U-Pb Dating of Staurolite Grade Metamorphism in Pelitic Schists. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 105, 602-615.
- Spandler, C., Hermann, J., Arculus, R., Mavrogenes, J., 2003. Redistribution of trace elements during prograde metamorphism from lawsonite blueschist to eclogite facies; implications for deep subduction-zone processes. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 146, 205-222.
- Stacey, J.S., Kramers, J.D., 1975. Approximation of Terrestrial Lead Isotope Evolution By a 2-Stage Model. *Earth and Planetary Science Letters* 26, 207-221.
- Terry, M.P., Robinson, P., Hamilton, M.A., Jercinovic, M.J., 2000. Monazite geochronology of UHP and HP metamorphism, deformation, and exhumation, Nordoyane, Western Gneiss Region, Norway. *American Mineralogist* 85, 1651-1664.
- Tribuzio, R., Messiga, B., Vannucci, R., Bottazzi, P., 1996. Rare earth element redistribution during high-pressure-low-temperature metamorphism in ophiolitic Fe-gabbros (Liguria, northwestern Italy): Implications for light REE mobility in subduction zones. *Geology* 24, 711-714.
- Van Emden, B., Thornber, M.R., Graham, J., Lincoln, F.J., 1997. The incorporation of actinides in monazite and xenotime from placer deposits in Western Australia. *Canadian Mineralogist* 35, 95-104.
- Vidal, O., Goffé, B., Bousquet, R., Parra, T., 1999. Calibration and testing of an empirical chloritoid-chlorite Mg-Fe exchange thermometer and thermodynamic data for daphnite. *Journal of Metamorphic Geology* 17, 25-39.
- Whitehouse, M.J., Platt, J.P., 2003. Dating high-grade metamorphism - constraints from rare-earth elements in zircon and garnet. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 145, 61-74.
- Wing, B.A., Ferry, J.M., Harrison, T.M., 2003. Prograde destruction and formation of monazite and allanite during contact and regional metamorphism of pelites: petrology and geochronology. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 145, 228-250.
- Zack, T., Foley, S.F., Rivers, T., 2002. Equilibrium and disequilibrium trace element partitioning in hydrous eclogites (Trescolmen, Central Alps). *Journal of Petrology* 43, 1947-1974.
- Zeck, H.P., Whitehouse, M.J., 2002. Repeated age resetting in zircons from Hercynian-Alpine polymetamorphic schists (Betic-Rif tectonic belt, S. Spain) - a U-Th-Pb ion microprobe study. *Chemical Geology* 182, 275-292.

Appendix A

This appendix compiles electron microprobe analyses of monazite and thorite grains from the vein-wall of the Beni-Mzala unit (BM2). Monazite crystallization temperatures T1 and T2 are obtained using the Gratz and Heinrich (1997) thermometer for P = 5 and 10 kbar, respectively. EMP thorite maximum ages were calculated from U-Th contents with a Pb detection-limit of 300 ppm.

Mineral Samples ^a	Monazite											Thorite		
	14b1	14b1	14b1	14b1	14b1	14b1	14b3	14b3	14b3	14b4	average	14b	14b	14b
P ₂ O ₅	29.212	29.292	29.256	29.155	29.127	29.088	29.214	29.991	29.863	29.473	29.327	7.165	6.494	7.543
SiO ₂	0.612	0.430	0.443	0.488	0.441	0.398	0.522	0.379	0.349	0.338	0.440	9.417	9.680	8.634
ThO ₂	8.570	6.342	7.377	6.508	7.223	6.083	7.781	4.921	4.370	5.292	6.576	65.394	62.282	62.475
UO ₂	0.147	0.144	0.152	0.124	0.130	0.132	0.180	0.119	0.112	0.128	0.136	0.904	0.891	0.997
Al ₂ O ₃	0	0	0	0.004	0	0	0.036	0.017	0	0	0.005	0.168	0.193	0.140
FeO	0	0	0	0	0.059	0.215	0.251	0.140	0.118	1.334	0.186	0.430	0.624	0.491
Y ₂ O ₃	0.961	0.938	0.991	0.933	0.825	0.829	0.933	0.834	0.804	0.930	0.886	4.737	4.066	5.086
La ₂ O ₃	12.665	13.198	13.088	13.381	13.895	13.651	13.108	14.728	14.923	14.548	13.748	0.741	0.734	0.722
Ce ₂ O ₃	25.518	26.159	25.771	26.311	25.967	26.601	25.530	27.322	27.877	26.677	26.306	0.076	0.068	0.052
Pr ₂ O ₃	3.012	3.038	2.930	2.998	2.933	2.970	2.850	2.984	3.168	3.003	2.979	0.235	0.319	0.245
Nd ₂ O ₃	11.140	11.590	11.373	11.296	10.861	10.921	11.112	11.523	11.659	11.389	11.216	1.327	1.309	1.348
Sm ₂ O ₃	2.130	2.371	2.297	2.127	2.175	1.995	2.188	2.177	2.238	2.354	2.200	0.589	0.491	0.609
Gd ₂ O ₃	1.548	1.755	1.645	1.572	1.565	1.359	1.606	1.578	1.539	1.767	1.589	1.347	1.237	1.408
Tb ₂ O ₃	0.151	0.159	0.115	0.146	0.093	0.183	0.169	0.125	0.124	0.134	0.132	0.220	0.222	0.241
Dy ₂ O ₃	0.454	0.457	0.442	0.467	0.391	0.432	0.483	0.374	0.409	0.398	0.424	1.231	1.168	1.304
Ho ₂ O ₃	0.014	0.011	0.026	0.037	0.017	0.047	0.007	0.013	0.023	0.031	0.022	0.164	0.147	0.198
Er ₂ O ₃	0.059	0.048	0.056	0.049	0.032	0.057	0	0.043	0.037	0.056	0.042	0.400	0.309	0.443
Yb ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.183	0.134	0.189
MgO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.080	0.071	0.055
CaO	1.974	1.746	1.967	1.795	1.892	1.587	2.016	1.333	1.185	1.471	1.729	1.163	1.200	1.245
PbO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
As ₂ O ₅	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.326	0.326	n.d.	n.d.	n.d.
Σ-oxide	98.168	97.680	97.930	97.391	97.629	96.547	97.987	98.668	98.852	99.727	97.986	95.972	91.639	93.425
P	0.989	0.991	0.990	0.987	0.986	0.984	0.989	1.015	1.011	0.981	0.991	0.332	0.312	0.357
Si	0.024	0.017	0.018	0.019	0.018	0.016	0.021	0.015	0.014	0.013	0.018	0.515	0.550	0.482
Th	0.078	0.058	0.067	0.059	0.066	0.055	0.071	0.045	0.040	0.047	0.060	0.813	0.805	0.795
U	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.011	0.011	0.012
Al	0	0	0	0	0	0	0.002	0.001	0	0	0	0.011	0.013	0.009
Fe	0	0	0	0	0.002	0.007	0.008	0.005	0.004	0.044	0.006	0.020	0.030	0.023
Y	0.020	0.020	0.021	0.020	0.018	0.018	0.020	0.018	0.017	0.019	0.019	0.138	0.123	0.151
La	0.187	0.195	0.193	0.197	0.205	0.201	0.193	0.217	0.220	0.211	0.202	0.015	0.015	0.015
Ce	0.373	0.383	0.377	0.385	0.380	0.389	0.374	0.400	0.408	0.384	0.384	0.002	0.001	0.001
Pr	0.044	0.044	0.043	0.044	0.043	0.043	0.042	0.043	0.046	0.043	0.043	0.005	0.007	0.005
Nd	0.159	0.166	0.162	0.161	0.155	0.156	0.159	0.165	0.166	0.160	0.160	0.026	0.027	0.027
Sm	0.031	0.034	0.033	0.031	0.031	0.029	0.032	0.031	0.032	0.033	0.032	0.012	0.010	0.012
Gd	0.021	0.023	0.022	0.021	0.021	0.018	0.021	0.021	0.020	0.023	0.021	0.024	0.023	0.026
Tb	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.004	0.004	0.004
Dy	0.006	0.006	0.006	0.006	0.005	0.006	0.006	0.005	0.005	0.005	0.005	0.022	0.021	0.023
Ho	0	0	0	0	0	0.001	0	0	0	0	0	0.003	0.003	0.004
Er	0.001	0.001	0.001	0.001	0	0.001	0	0.001	0	0.001	0.001	0.007	0.006	0.008
Yb	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.003	0.002	0.003
Mg	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.006	0.006	0.005
Ca	0.085	0.075	0.084	0.077	0.081	0.068	0.086	0.057	0.051	0.062	0.074	0.068	0.073	0.075
Pb	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
As	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.008	0.001	n.d.	n.d.	n.d.
Y/(Y+Ce)	0.052	0.050	0.053	0.049	0.044	0.043	0.050	0.042	0.040	0.048	0.047			
T1 (°C)	445	425	453	420	374	366	433	357	333	413	402			
T2 (°C)	355	335	364	330	284	276	343	267	243	323	312			
EMP age (Ma)												11	12	12

n.d. = not determined. Samples*: BM01-14bx

III Relations de phase entre monazite et allanite dans des schistes du moyen pays himalayen

Les échantillons himalayens proviennent des séries du moyen pays compris entre le détachement du MCT (Main Central Thrust) et le MBT (Main Boundary Thrust) qui séparent les roches cristallines des formations Siwaliks de l'avant pays. Les relations de phase de minéraux de terres rares dans l'Himalaya sont le fruit d'observations microscopiques (MEB) et de datations multichronométriques. Les études géochronologiques ont été effectuées par Laurent Bollinger au département of Earth and Space de l'université de Californie (UCLA). Les résultats et interprétations sont récapitulés dans l'article suivant :

Article 2 : Mise en évidence de monazites rétrogrades d'âge mio-pliocène dans le moyen-pays himalayen (Népal Occidental)

Résumé de l'article en français : Une étude multichronométrique combinant des datations Ar-Ar et Th-Pb (SIMS) a été entreprise dans deux fenêtres (Sirdang et Askot-Chiplakot) des séries du Moyen Pays himalayen pour apporter des contraintes temporelles sur l'exhumation de cette série dans le Népal occidental. Dans la fenêtre du Sirdang, la datation Ar/Ar sur hornblende, biotite et muscovite donne des âges respectifs de 15,6 Ma, 9-12 Ma et 4,8 Ma. Il existe deux populations d'âge de monazite dans cette unité. La datation de monazites en inclusions ou en périphérie de grenats donnent des âges voisins de 10 Ma, cohérents avec les âges des biotites. La datation de monazites trouvées en remplacements texturaux d'allanites donne des âges mio-pliocène (4-5 Ma) cohérents avec ceux de la muscovite. Ces âges jeunes montrent que les monazites mio-pliocènes ont cristallisé aux dépens de l'allanite durant l'exhumation. Dans la fenêtre de Askot-Chiplakot ($T_{max} < 365$ °C), l'allanite se déstabilise pour former de la monazite. Bien que les réactions de formation de la monazite aux dépens de l'allanite soient communément admises pour des températures supérieures à 525 °C, les observations texturales démontrent que ces réactions peuvent se produire à des températures inférieures à 365 °C. La formation de monazites rétrogrades, pour des températures qui peuvent être inférieures à 365 °C, remet en question les interprétations de l'accommodation sur le MCT basées sur les âges de monazites mio-pliocènes considérées comme témoins du pic du métamorphisme.

Evidence for Late Miocene retrograde monazite in the lesser Himalaya of Far-Western Nepal

L. Bollinger¹, E. Janots²

1-Laboratoire de détection et de Géophysique, CEA, BP12, Bruyères-le-Châtel, 91680, France

2- Laboratoire de Géologie, U.M.R 8538 du CNRS, Ecole Normale Supérieure, 24 rue Lhomond, 75005 Paris, France.

Introduction

The Lesser Himalayan series (LH) consists in sediments of probably Proterozoic ages that have been scrapped from the underthrusting Indian crust and accreted to the mountain range over the last 20 Ma. They have undergone pervasive thrust shearing and low-grade metamorphism. At the top of the LH, the Main Central Thrust fault zone (MCT) separates the LH from the overlying High Himalayan Crystalline (HHC) units. This large shear zone exhibits the strong inverse thermal imprint of the HHC overthrusting on the LH. Numerous studies have focused on the chronology of this major shear zone and its hangingwall (e.g. Copeland et al., 1991). Th/Pb monazite ages have been used to date either the High Himalayan Crystalline sequences (Simpson et al., 2000; Catlos et al., 2001) or its intrusive leucogranite (Edwards and Harrison, 1997; Noble and Searle, 1995). Footwall monazites also yield young (late Miocene) and consistent ages along strike from the main shear zone in Garhwal (India) (Catlos et al., 2002b) to Central Western (Catlos et al., 2001) and Eastern Nepal (Catlos et al., 2002b). These ages were interpreted as the result of young transient out-of-sequence thrusting on the Main Central Thrust. Although this simple picture leads to a history that is consistent along strike, it appears that the cooling history revealed by several ⁴⁰Ar/³⁹Ar data is locally inconsistent with that interpretation.

In this paper we investigate the thermal history of the upper Lesser Himalaya formations accreted to the Himalayan range in Far Western Nepal, a region that shows a gap of

Chapitre 1 : Les minéraux de terres rares dans le métamorphisme basse température

chronological data as well as an interesting structural setting. For this purpose, Far Western Nepal samples for which peak temperatures were known have been analyzed using $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and Th/Pb methods. Their structural and petrographic settings are documented to show that the series might have encompassed passive roof thrust exhumation and retrograde fluid injections.

Geological setting

The tectonic wedge of Far Western Nepal exhibits a complex duplex structure (DeCelles et al., 2001). The structural evolution in this Himalayan region preserved several klippe relicts, in contrast to Central Western Nepal (Fig. 1). This structural context allows one to sample the same formations of LH several times along a cross-section from the northernmost MCT trace at the front of the Himalayas to the present-day southern edge of the crystalline nappes. Between the Mahakali and Karnali rivers, three windows cut through sequences of HHC affinity expose the underlying LH series: the small Sirdang window to the North and two larger windows separated by the Askot klippe. The Sirdang metasedimentary window comprises dolomitic formations near its core and an overlying alternation of quartzite, black slate, schist and amphibolite, which is a characteristic upper LH formation along the MCT zone. Elsewhere in Far Western Nepal this litho-structural unit is usually referred to as the Ramgarh thrust sheet (DeCelles et al., 2001). The base of this thrust sheet crops out farther South, under the Askot klippe for example.

Few thermobarometric data are available for this area. However, peak temperatures on black slate formations in the Ramgarh Thrust sheet have been determined from Raman spectra on Organic Material (RSOM) (Beysac et al., 2004) (Fig. 1).

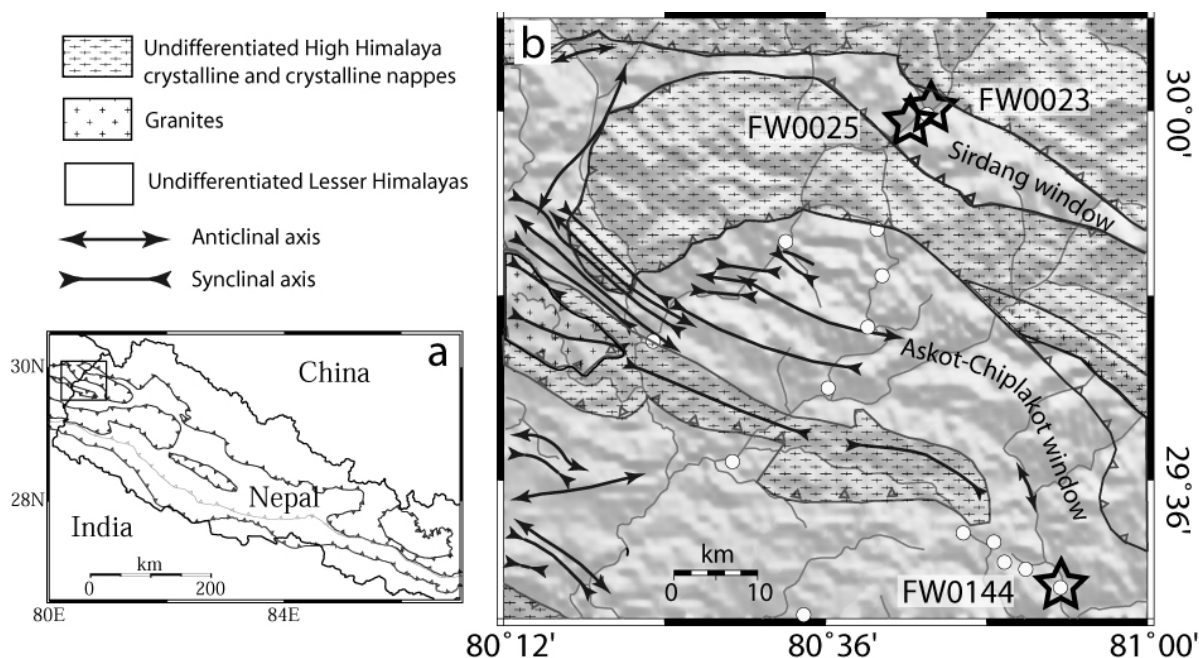


Figure 1: (a) Sketch map of Central and Western Nepal. Box shows location of figure 1b. (b) Generalized Far Western Nepal geological map [after e.g. DeCelles et al., 2001] showing sample locations, major drainages and topography (USGS SRTM30 digital elevation model). Black stars, monazite-rich samples studied. White circle, thermometrical constraints from [Beysac et al., 2004].

Analytical techniques

Both Th/Pb ion-microprobe and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating methods have been used to constrain the chronology of the upper LH samples. First, the petrography of the samples was studied using optical microscopy. Monazite- and allanite-bearing assemblages were further characterized using scanning electron microscopy in backscattered mode. Thin-section portions with suitable monazite grains for ion-probe Th/Pb dating were mounted in epoxy with five grains of polished 554 age standards (Harrison et al., 1999). The ion-probe Th/Pb analyses were performed using the UCLA IMS Cameca 1270 instrument following the methods of Harrison et al. (1995). Biotite, muscovite and hornblende from the same samples and from adjacent amphibolite and micaschist were separated for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ chronology. Following their irradiation in the McMaster reactor, high-purity mineral concentrates were analysed with a VG3600 automated mass spectrometer (UCLA). Their $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages were determined using the analytical procedure of McDougall and Harrison (1988).

A complex thermochronological dataset

Samples were obtained from an upper section of the Lesser Himalayas, from the top of the Ramgarh Thrust sheet in Sirdang window down to its bottom under the Askot klippe farther South. Thermometric, petrographic and geochronologic techniques were applied on this sample set. The Th/Pb monazite ages are given in Table 1, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ data are presented as auxiliary material in the repository.

Table 1: Th/Pb ages for monazites FW0023, 25 (Sirdang window) and FW0144 (Askot klippe)

Sirdang metasedimentary window						Askot klippe	
FW0025		FW0023		FW0023		FW0144	
matrix		garnet		matrix		matrix	
Grain	Age (1 σ)	Grain	Age (1 σ)	Grain	Age (1 σ)	Grain	Age (1 σ)
Ds1	5.0 (0.9)	6-1	10.2 (0.3)	12-1	9.5 (0.2)	m1	8.1 (0.8)
Ds1-1	5.8 (0.7)	9a-1	9.4 (0.2)	12-2	10.3 (0.5)	m5	10.1 (1.7)
Cs1	3.3 (0.5)	8a-1	11.4 (0.4)	11a-1	10.4 (0.2)	m6	8.6 (0.8)
Cs1-1	4.0 (0.6)	8b-1	9.3 (0.6)	11b-1	9.6 (0.2)	m7	11.2 (3.5)
Bs1	13.9 (1.3)					m8	8.3 (6.5)
13s1	5.1 (0.8)						
m2s1	5.3 (1.2)						
m12s1	3.9 (0.7)						
m10s1	2.2 (1.4)						
Average (Ma)	4.6 (1.7)		9.9 (1.3)		9.9 (0.7)		9.0 (1.0)

The Sirdang metasedimentary window

Closely spaced samples (FW0022 to 0025) were studied in that small window which exposes the classical metasedimentary alternation of the upper Lesser Himalayas. A peak temperature of $541 \pm 8^\circ\text{C}$ was determined for the black slate formation (FW0024), a result consistent with the mean temperature of $542 \pm 16^\circ\text{C}$ determined for the MCT zone in Nepal (Beysac et al., 2004). However, old ages previously determined in the window (Sinha and Bist, 1986) were inconsistent with the chronological history derived elsewhere and they required further confirmation. For this purpose the Ar-Ar dating method has been applied to

hornblende (15.6 ± 3.0 Ma total gas age²) and biotite (11.8 ± 0.4 Ma) from a hornblende-biotite-albite-quartz rich amphibolite (FW0022). An adjacent micaschist (FW0023) bears a garnet-biotite-chlorite-muscovite-ilmenite assemblage, in which centimeter-size garnet grains are altered, sheared and fractured, and contain tiny inclusions ($< 20 \mu\text{m}$) of monazite and ilmenite (Fig. 2a).

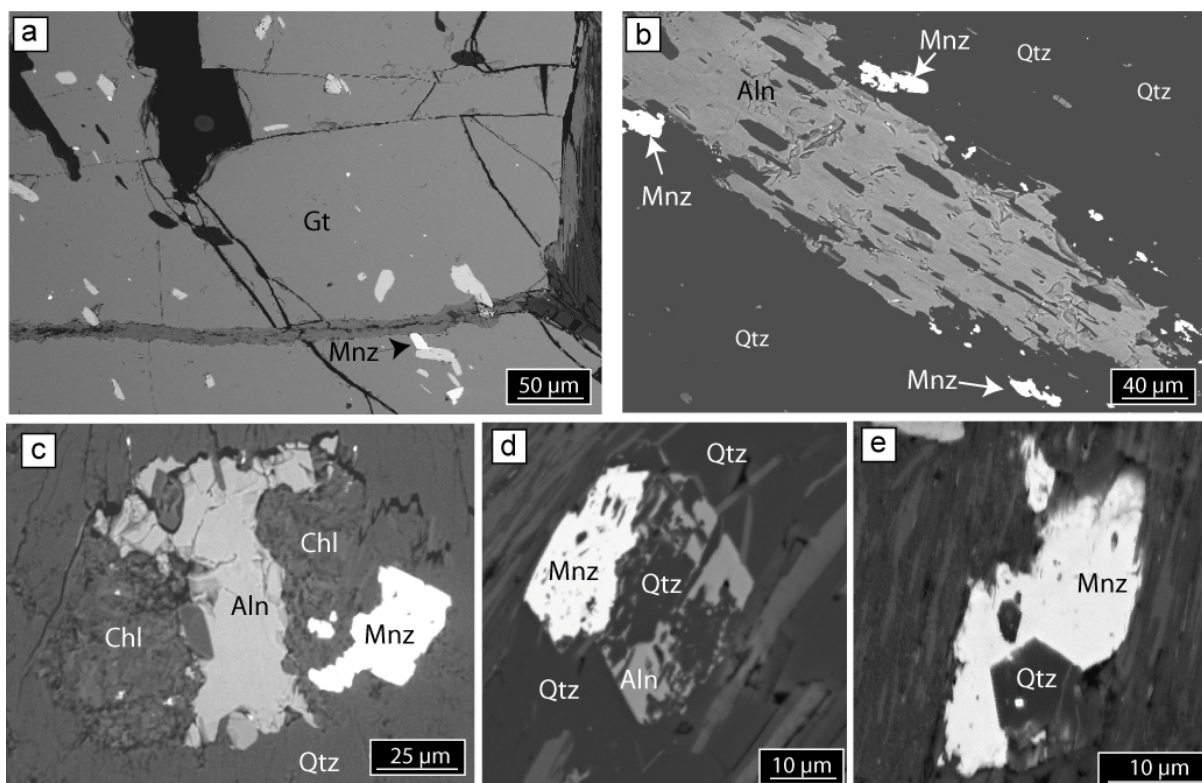


Figure 2: Textural relationship between monazite and allanite (a) FW0023 monazite in garnet (b) FW0025 monazite and a centimetre-size allanite crystal (c) allanite extensively replaced by Qtz + Chl and monazite in FW0025 (d) FW0144 monazite along euhedral allanite and (e) replacement of idioblastic FW0044 allanite by monazite and quartz.

Monazite occurs also in the matrix as 15-20 μm elongate grains. Ages determined from the monazite grains included in the garnet rims as well as in the matrix yield highly consistent ages between 9.3 and 11.4 Ma (Table 1). The biotite total gas age of 8.9 ± 0.4 Ma is consistent with those obtained on FW0022 (Fig. 3). However, the muscovite spectrum reveals a slightly younger thermal history at 4.8 ± 0.4 Ma. Sample FW0025 is a green “soapy” schist mainly composed of quartz, chlorite, muscovite, biotite, with anhedral monazite grains

² whereas its weighted mean age of 12.9 ± 1.8 Ma is more consistent with the large plateau at 12.5 Ma.

(15-20 μm). These grains are found along irregularly shaped allanite (100-1000 μm size, Fig. 2b) and associated with quartz as replacement of allanite (Fig. 2c). Apart m10s1 at 2.2 ± 1.4 Ma and Bs1 at 13.9 ± 1.3 Ma considered as poor in radiogenic $^{208}\text{Pb}^*$ or outlying, monazite ages range from 3.3 to 5.8 Ma.

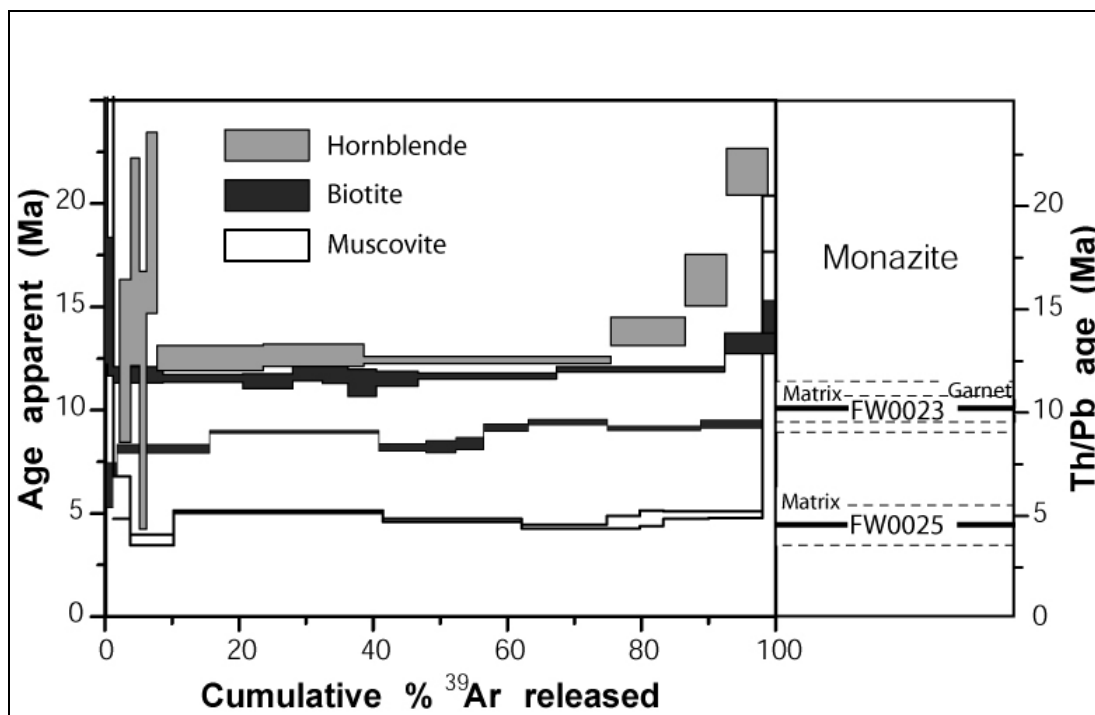


Figure 3: Age spectra for hornblende, biotite and muscovite from Sirdang window samples (FW0022, 23 and 25). Monazites Th/Pb ages, in matrix and garnet, are also given on the right-hand side with their standard deviation.

In the Ramgarh Thrust sheet under the Askot klippe

To complement this upper Lesser Himalaya picture in Far Western Nepal, the Ramgarh Thrust sheet have been sampled farther South and down to its bottom under the Askot klippe (Fig. 1). The peak temperature determined by RSOM thermometry in this region decreases from ~ 500 $^{\circ}\text{C}$ in the North to ~ 350 $^{\circ}\text{C}$ in the South-east (Beysac et al., 2004). Sample FW0144 yields indeed such a low peak temperature at 365 ± 10 $^{\circ}\text{C}$. This sample, mainly composed of quartz, 'graphite' and mica, contains also allanite and monazite in close association. Monazite is observed along euhedral (20 μm size, Fig. 2d) allanite grains, also in partial or complete replacement of idioblastic allanite (20 μm size, Fig. 2e). The Th/Pb data

Chapitre 1 : Les minéraux de terres rares dans le métamorphisme basse température

obtained on monazite yield homogeneous ages around 10 Ma, within the range 8.1–11.2 Ma. This monazite age is younger than those obtained by Ar-Ar on FW0144 muscovite, around 16 Ma (cf. repository data material). Although the age spectrum of FW0144 muscovite is not flat, the inverse isochron age seems consistent with those obtained on nearby samples (FW0140 and FW0147) (Bollinger, 2002).

Discussion

Age interpretation

In the Sirdang window, the peak temperature reached by the samples approximately equals the closure temperature estimate for hornblende, around 525°C (McDougall and Harrison, 1988). Therefore the older Ar-Ar hornblende age of 13-15 Ma is interpreted as the dating of peak temperature or of incipient exhumation. Note that this age is younger than those published for an equivalent structural position in easternmost settings (Copeland et al., 1991; Hubbard and Harrison, 1989; Macfarlane, 1993).

Assuming that biotite ages date the cooling through the closure temperature of around 325-350°C (McDougall and Harrison, 1988), the similarity of hornblende and biotite ages (13-15 Ma vs. ~9-12 Ma) suggests that the samples have undergone a rapid cooling.

Although the closure temperature of muscovite is higher than that of biotite, FW0023 muscovite yields a youngest Ar-Ar age of 4.8 Ma. This inversion is common in the Himalayan setting (Macfarlane, 1993; Edwards, 1995) and has been discussed elsewhere (e.g. Stuwe and Foster, 2001). It may reflect a late muscovite crystallisation in a fluid-rich shear zone. Although the FW0144 muscovite age near 16 Ma seems poorly constrained, as shown by the shape of its spectrum and the difference of the isochron and weighed-mean ages, it seems consistent with muscovite ages obtained along the same section up to the contact with Askot klippe (Bollinger, 2002). The low peak-temperature of $365 \pm 10^\circ\text{C}$ seems to prove that this sample has reached the closure temperature of biotite to argon, thereby

Chapitre 1 : Les minéraux de terres rares dans le métamorphisme basse température

diffusing a large amount of its inherited Ar. The minimum age is a plateau age corresponding to about 50% of the total ^{39}Ar release (cf. repository data material), it might correspond to the age of the temperature peak. Therefore, the higher Ar/Ar muscovite age of 16 Ma is interpreted as dating the temperature peak in Askot-Chiplakot window.

Monazite Th/Pb dating yields two age populations. The first group at 9-11 Ma is found in samples FW0023 from the Sirdang window and FW0144 from Askot-Chiplakot window. In FW0023, monazite ages acquired on inclusions in garnet are very consistent and similar to those obtained on matrix grains, suggesting that these grains are contemporaneous. However, taking into account the altered texture of garnet it is difficult to correlate this age to garnet formation.

In sample FW0144, the textural relations show that monazite has replaced allanite (Figs. 2d and 2e). This replacement reaction is clearly not isochemical and therefore requires a fluid phase for textural and mass balance reasons. At peak temperatures of 365 °C, Pb diffusion is very limited (Cherniak et al., 2004) and monazite ages of 4.2 ± 0.9 Ma prove that monazite is not detrital, as confirmed by textural evidence (Fig. 2). Monazite is usually considered as being formed during prograde metamorphism through the breakdown of allanite at temperatures higher than 525 °C (Kingsbury, 1993; Smith and Bareiro, 1997; Catlos et al., 2002; Wing et al., 2002). However, textural observation combined to the young ages obtained on our samples show that monazite could form from allanite at temperatures as low as 365°C, in the presence of a fluid phase. Considering the Ar-Ar muscovite age as the time of the 365°C peak temperature, the replacement of allanite by monazite is younger and must therefore have occurred during exhumation.

The second group of Th/Pb ages at 3-5 Ma was obtained on FW0025 monazite rimming or replacing anhedral allanite. This age is very young compared to those obtained for adjacent FW0023 monazite but is quite similar to those obtained by the Ar-Ar method on muscovite

(Fig. 3). The textural relations between monazite and allanite show that monazite is also formed from allanite with mass transport implying some fluid phase interaction. The very young age is consistent with monazite formation during exhumation, and could be explained by destabilization of allanite via a fluid phase for temperature as low as 365 °C, as observed for monazite in FW0144 sample. Similar conclusions were reached in recent petrological (Janots et al., 2005) and thermochemical (Janots et al., 2004) studies which show that monazite could form under retrograde conditions.

Geodynamical implications

Although this new chronological dataset is not sufficient to constrain a thermo-kinematic solution for Far Western Nepal, it shows that this region exhibits a relatively similar thermal history as elsewhere along the front of the High Himalayan range (e.g. Catlos et al., 2001; Catlos et al., 2002; Bollinger et al., 2004). The Sirdang metasedimentary window, given to preserve an old, inherited thermal imprint (Sinha and Bist, 1986), shows a thermo-chronological history consistent with its position at the front of the range, with a peak metamorphism and exhumation ranging between 15 and 5 Ma. However, although the youngest monazite ages (FW0025) are comparable to the youngest ages previously acquired in the MCT zone (Catlos et al., 2001, 2002), their discrepancy with the adjacent ages should not be interpreted as a clue for localised out-of-sequence thrusting, as long as no clear structural evidence and strong thermal imprint are found in the field.

The textural relationships previously described are evidence for an allanite and fluid phase interaction. It supports the view that monazite should have formed under retrograde conditions while the Ramgarh Thrust sheet was passively exhumed to the surface. Although poorly documented, the fluid phase might have been injected through the fractured accreted slivers during their exhumation. This mechanism is consistent with fluid-inclusion data

Chapitre 1 : Les minéraux de terres rares dans le métamorphisme basse température

available along the Himalayan arc (Pêcher, 1979; Sauniac and Touret, 1983; Craw, 1990; Sachan et al., 2001) as well as with chlorite geothermometry (Bollinger, 2002), which show a large post-peak PT range of fluid injections from 1 to 5 kbar for 100 to 500 °C. These PT conditions as well as the nature of the fluids encompass large, structurally controlled variations, the CO₂ contents of the fluid inclusions increasing up to the MCT (Craw, 1990) while their mean homogenization temperature tends to rise from the bottom of the Ramgarh Thrust sheet to its top (Sachan et al., 2001). This paleo fluid percolation might still be present at depth as documented by the large midcrustal conductivity anomaly (Lemonnier et al., 1999) given to be generated near the tip of the brittle-ductile transition zone on the Main Himalayan Thrust.

This alternative scenario shows that young Mio-Pliocene ages should no longer be systematically considered as characterising a footwall/prograde crystallisation. Whereas out-of-sequence thrusting mechanisms for wedge equilibration cannot be totally set aside, late (within 5-0 Ma) catastrophic MCT slips of up to 2 cm/yr, i.e. around the total shortening accommodated through the Himalayas, are therefore no more required to explain young monazite ages. Furthermore, this picture of the retrograde fluid injection is consistent with the underplating and passive roof thrust evolution of the Lesser Himalayas, a process that should have dominated the Himalayan range evolution since 8 Ma, given the large amount of Lesser Himalayas accreted (Robinson et al., 2003).

Chapitre 1 : Les minéraux de terres rares dans le métamorphisme basse température

Bibliography

- Beyssac O., Bollinger L., Avouac J.P. et Goffé B., Thermal metamorphism in the lesser Himalaya of Nepal determined from Raman spectroscopy of carbonaceous material. *Earth and planetary Science Letters*, 225, 233-241, 2004.
- Bollinger, L., Déformation de l'Himalaya du Népal, PhD thesis, Paris XI, 2002.
- Bollinger, L., Avouac, J.P., Beyssac, O., Catlos, E.J., Harrison, T.M., Grove, M., Goffé, B., and Sapkota, S., Thermal structure and exhumation history of the lesser Himalaya. *Tectonics*, 23, TC5015, doi:10.1029/2003TC001564, 2004.
- Braun, I., Electron microprobe dating of monazites from high-grade gneisses and pegmatites of the Kerala Khondalite Belt, southern India, *Chemical Geology*, 146 (1-2), 65-85, 1998.
- Catlos, E.J., T.M. Harrison, M.J. Kohn, M. Grove, F.J. Ryerson, C.E. Manning, and B.N. Upreti, Geochronologic and thermobarometric constraints on the evolution of the Main Central Thrust, central Nepal Himalaya, *J. Geophys. Res.*, 106, 16177-16204, 2001.
- Catlos, E.J., L.D. Gilley, and T.M. Harrison, Interpretation of monazite ages obtained via in situ analysis, *Chemical Geology*, 188, 193--215, 2002a.
- Catlos, E.J., T.M. Harrison, C.E. Manning, M. Grove, S.M. Rai, M.S. Hubbard, and B.N. Upreti, Records of the evolution of the Himalayan orogen from in situ Th-Pb ion microprobe dating of monazite: Eastern Nepal and western Garhwal, *J. Asian Earth Sci.*, 20, 459--479, 2002b.
- Cherniak, D.J., Watson, E.B., Grove, M. and Harrison, T.M., Pb diffusion in monazite: A combined RBS/SIMS study. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 68(4): 829-840, 2004.
- Copeland, P., T.M. Harrison, K.V. Hodges, P. Marujeol, P. Le Fort, and A. Pêcher, An early Pliocene thermal disturbance of the Main Central Thrust, central Nepal: implications for Himalayan tectonics, *J. Geophys. Res.*, 96, 8475--8500, 1991.
- Craw, D., Fluid evolution during uplift of the Annapurna Himal, central Nepal, *Lithos*, 24, 137-150, 1990.
- DeCelles, P.G., D.M. Robinson, J. Quade, T.P. Ojha, C.N. Garzzone, P. Copeland, and B.N. Upreti, Stratigraphy, structure, and tectonic evolution of the Himalayan fold-thrust belt in western Nepal, *Tectonics*, 20, 487--509, 2001.
- Edwards, R.M., ⁴⁰Ar/³⁹Ar geochronology of the Main Central Thrust (MCT) region: Evidence for late Miocene to Pliocene disturbances along the MCT, Marsyangdi River valley, west central Nepal Himalaya, *Journal of Nepal Geological Society*, 10, 41-46, 1995.
- Edwards, M.A., and T.M. Harrison, When did the roof collapse? Late Miocene north-south extension in the high Himalaya revealed by Th-Pb monazite dating of the Khula Kangri granite, *Geology*, 25 (6), 543--546, 1997.
- Harrison, T.M., K.D. McKeegan, and P. Le Fort., Detection of inherited monazite in the Manaslu leucogranite by Pb-208/Th-232 ion microprobe dating: Crystallization age and tectonic implications, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 133, 271-282, 1995.
- Harrison, T.M., F.J. Ryerson, P. Le Fort, A. Yin, O.M. Lovera, and E.J. Catlos, A late Miocene-Pliocene origin for the central Himalayan inverted metamorphism, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 146, E1-E8, 1997.
- Harrison, T.M., M. Grove, K.D. McKeegan, C.D. Coath, O.M. Lovera, and P. Le Fort, Origin and episodic emplacement of the Manaslu intrusive complex, central Himalaya, *Journal of Petrology*, 40, 3-19, 1999.
- Hubbard, M.S., and T.M. Harrison, ⁴⁰Ar/³⁹Ar age constraints on deformation and metamorphism in the Main Central Thrust zone and Tibetan Slab, Eastern Nepal Himalaya, *Tectonics*, 8, 865-880, 1989.
- Janots, E., Brunet, F., Goffé, B., Burchard, M. and Cemic, L., Thermochemical characterization of synthetic La-bearing minerals: Implication for the stability of LREE-minerals in low-grade metapelites. *Lithos*, 73(1-2): S52, 2004.

Chapitre 1 : Les minéraux de terres rares dans le métamorphisme basse température

- Janots, E., Negro, F., Brunet, F., Goffé, B., Engi, M. and Bouybaouène, M.L., Evolution of the REE mineralogy in HP-LT metapelites of the Sebthide complex (Rif, Morocco): monazite stability and geochronology, *Lithos*, (in press).
- Kingsbury, J.A., Miller, C.F., Wooden, J.L. and Harrison, T.M., Monazite Paragenesis and U-Pb Systematics in Rocks of the Eastern Mojave Desert, California, Usa - Implications For Thermochronometry. *Chemical Geology*, 110(1-3): 147-167, 1993.
- Lemonnier, C., G. Marquis, F. Perrier, J.-P. Avouac, G. Chitrakar, B. Kafle, S. Sapkota, U. Gautam, D. Tiwari, and M. Bano, Electrical structure of the Himalaya of central Nepal: high conductivity around the mid-crustal ramp along the MHT, *Geophys. Res. Lett.*, 26 (21), 3261-3264, 1999.
- Macfarlane, A.M., Chronology of tectonic events in the crystalline core of the Himalaya, Langtang national park, central Nepal, *Tectonics*, 12, 1004-1025, 1993.
- McDougall, I., and T.M. Harrison, *Geochronology and thermochronology by the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ method*, 212 pp., Oxford university press, New York, 1988.
- Noble, S.R., and M.P. Searle, Age of crustal melting and leucogranite formation from U-Pb zircon and monazite dating in the western Himalaya, Zaskar, India, *Geology*, 23 (12), 1135-1138, 1995.
- Pêcher, A., Les inclusions fluides des quartz d'exsudation de la zone du MCT himalayen au Népal central: données sur la phase fluide du cisaillement crustal, *Bull. minéral.*, 102, 537-554, 1979.
- Robinson, D.M., P.G. DeCelles, C.N. Garzzone, O.N. Pearson, T.M. Harrison, and E.J. Catlos, Kinematic model for the Main Central thrust in Nepal, *Geology*, 31 (4), 359-362, 2003.
- Sachan, H.K., R. Sharma, A. Sahai, and N.S. Gururajan, Fluid events and exhumation history of the main central thrust zone Gharwal Himalaya (India), *J. Asian Earth Sci.*, 19, 207-221, 2001.
- Sauniac, S., and J. Touret, Petrology and fluid inclusions of a quartz-kyanite segregation in the main thrust zone of the Himalayas, *Lithos*, 16, 35-45, 1983.
- Simpson, R.L., R.R. Parrish, M.P. Searle, and D.J. Waters, Two episodes of monazite crystallization during metamorphism and crustal melting in the Everest region of the Nepalese Himalaya, *Geology*, 28, 403-406, 2000.
- Sinha, A.K., and K.S. Bist, K-Ar dating of the crystalline and basic rocks from Garhwal Central Himalaya, *Indian J. Earth Sci.*, 13 (2-3), 209-215, 1986
- Smith, H.A. and Barreiro, B., Monazite U-Pb Dating of Staurolite Grade Metamorphism in Pelitic Schists. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 105(5): 602-615, 1990.
- Stuwe, K., and D. Foster, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, pressure, temperature and fission track constraints on the age and nature of metamorphism around the main central thrust in the eastern Bhutan Himalaya, *J. Asian Earth Sci.*, 85-95, 2001.
- Wing, B.A., Ferry, J.M. and Harrison, T.M., Prograde destruction and formation of monazite and allanite during contact and regional metamorphism of pelites: petrology and geochronology. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 145(2): 228-250, 2003.

IV Discussion et Conclusions

1) Distribution des terres rares dans les roches de plus bas degré métamorphique : implications pour le stockage

Dans l'unité de plus bas degré du Rif, le précurseur des minéraux de terres rares est représenté principalement par de la florencite riche en goyasite (c'est à dire avec une composition riche en strontium). La monazite est le seul autre minéral de terres rares qui a été identifié sous la forme d'un agrégat de 5 grains arrondis, dont la forme et la composition suggère une origine détritique. Bien qu'il existe des échantillons rifains de bas degré de composition carbonatée, aucun carbonate de terres rares n'a été observé. Dans les schistes noirs himalayens, les seuls minéraux de terres rares observés sont l'allanite et la monazite. Des datations U-Th-Pb sur monazites montrent que celles-ci se sont formées pour la plupart durant les événements métamorphiques himalayens. Des âges anciens obtenus sur l'allanite centimétrique de l'échantillon FW0025 et sur des monazites de l'échantillon MB42 (Tableau I-2) suggèrent que ces grains sont hérités, ce qui est cohérent avec la taille plurimillimétrique du grain d'allanite.

Table I-2 : Ages Th-Pb de monazites et d'allanites des échantillons himalayens MB42 et FW0024 de l'est du moyen pays nepalais

Age Th-Pb Monazite	Age Th-Pb Allanite
MB42 (Ma)	FW0024 (Ma)
1114 (24)	329 (23)
290,7 (4.3)	157 (10)
769,9 (14.1)	270 (17)
864,6 (11.8)	267 (18)
1088 (22.1)	189 (12)
911,9 (91.4)	179 (12)
1140 (37)	
302,2 (22.8)	
1202 (101)	

Les incertitudes correspondent à 1 σ

Dans ces deux études, il apparaît donc que la monazite ne se forme pas durant la diagenèse les grains présents dans les sédiments étant d'origine détritique. Ceci confirme que

ce minéral n'est pas authigène dans les conditions de très bas degré (< 300°C). Inversement, les crandallites (florencite-goyasite) des métapélites du Rif (< 300 °C dans l'unité de Tizgarine du Rif) apparaissent authigènes ou formées lors du métamorphisme de très bas degré. Ceci est très cohérent avec les occurrences des minéraux du groupe des crandallites précédemment décrites par Maksimovic and Panto (1985), Braun et al. (1990), Dill et al. (1995) et Mordberg et al. (2000) dans des roches sédimentaires alumineuses et gréseuses ou par Christophe Poinssot (communication personnelle) dans des roches métamorphiques de basse température. Ces observations suggèrent que ce groupe minéralogique phosphaté est stable et pourrait donc être le principal porteur des REE dans ces conditions de basse température.

En conclusion il apparaît de ces observations que les minéraux de la famille des crandallites tels la florencite pourraient être de bons candidats comme produit d'altération de matrices phosphatées dans l'hypothèse d'un enfouissement en conditions géologiques argileuses.

2) Stabilité de la monazite et de l'allanite

L'observation des paragenèses de terres rares selon le degré de métamorphisme délimite des premiers champs de stabilité à basses températures cohérents pour les deux cas étudiés. Ces délimitations illustrées sur le schéma figure I-13 sont obtenues à partir du chemin P,T des métapélites du Rif, de l'évolution minéralogique du Rif et du moyen-pays himalayen, et du diagramme de stabilité de l'allanite proposé par Catlos et al., 2000. Les limites de ce champ sont obtenues à partir des conditions minimales de réaction décrites ci-après. Dans les roches du Rif, les monazites métamorphiques apparaissent dans les schistes de l'unité de Boquete de Anjera alors qu'elles sont absentes de l'unité Tizgarine. Les conditions minimales de la réaction de monazites correspondent donc aux conditions de l'unité de Tizgarine et inversement les conditions maximales correspondent à celles de l'unité de Boquete de Anjera. La disparition de la monazite au profit de l'allanite dans les schistes des unités de Beni-Mzala 2 fixe la réaction d'apparition de l'allanite au cours du chemin prograde pour les conditions minimales de l'unité de Boquete de Anjera et maximales de l'unité Beni-Mzala 2. L'étude des roches du Rif et de l'Himalaya nous a permis de mettre en évidence la réaction inverse de déstabilisation d'allanite en monazite. Ce résultat est le plus frappant dans les schistes himalayens où la monazite rétrograde apparaît clairement formée à partir d'interactions entre allanite et fluides dans des roches dont la température maximale est estimée à 500°C. Les similitudes texturales de néoformations de monazite à partir d'allanite automorphe dans des

Chapitre 1 : Les minéraux de terres rares dans le métamorphisme basse température

roches dont le maximum de température est de 365 °C suggère que cette réaction pourrait même se produire à des températures aussi faibles que 365 °C. Dans les métapélites rifaines, les monazites rétrogrades sont observées à l'interface entre la veine et le schiste sans relation texturale avec l'allanite. Néanmoins, l'allanite étant le minéral le plus stable à haut degré, il semble envisageable de considérer que ces monazites rétrogrades du Rif aient recristallisées à partir d'allanite pour des conditions maximales de l'unité de Beni Mzala 2.

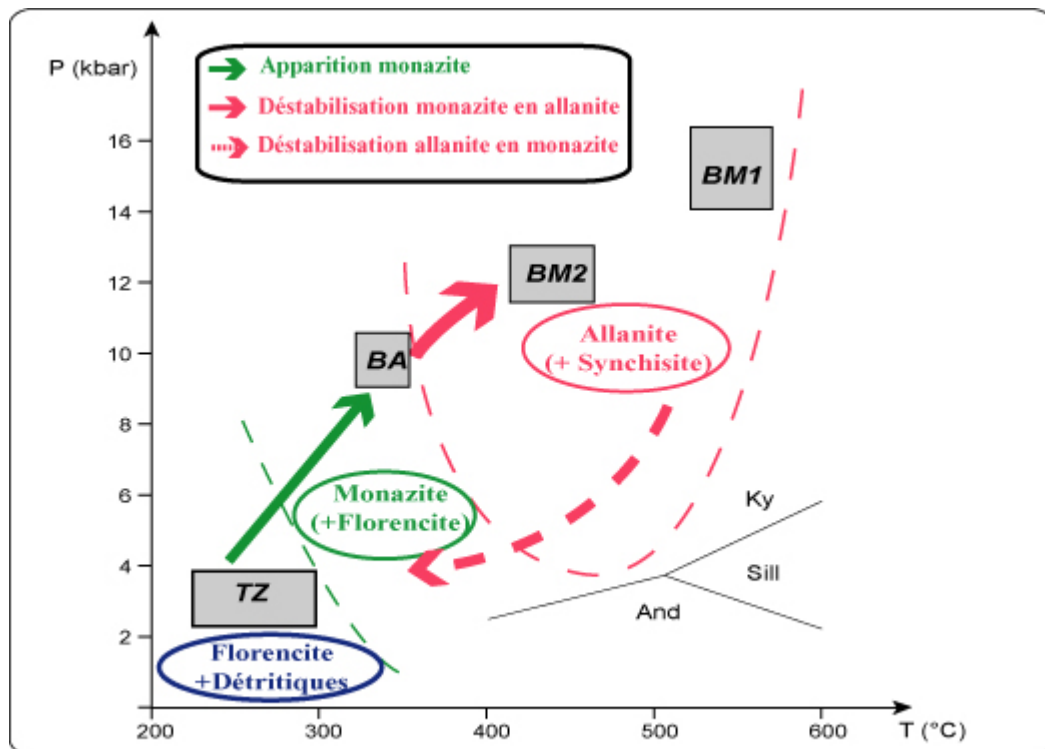


Figure I-13: Champ de stabilité supposé de la florencite, la monazite et l'allanite dans des métapélites de basse température. Les conditions minimales en température sont représentées par les courbes en pointillé. La flèche verte correspond à la réaction de formation de la monazite dans les échantillons du Rif. La flèche rouge continue correspond à la réaction de déstabilisation de la monazite en allanite dans les métapélites du Rif. Inversement la flèche rouge pointillée correspond à la réaction de déstabilisation de l'allanite en monazite dans les schistes du moyen pays himalayen.

Ces résultats confirment donc les travaux de Smith et Barreiro, (1990) et Wing et al. (2002) qui avaient déjà observé la déstabilisation de la monazite en allanite pour des températures autour de 400 °C. Mais surtout ils révèlent un champ de stabilité de la monazite à basse température illustré sur la figure I-12. **Ainsi, nous proposons que la monazite puisse se former dans les métapélites de haute pression durant le chemin prograde pour des températures inférieures à 350 °C. Ce domaine de stabilité de basse température est justifié également par la néoformation de monazite à partir de l'allanite durant l'exhumation pour des températures plus basses que 500 °C.** Cette dernière réaction avait

été observée précédemment par Pan et al. (1997) mais demeurait admise jusqu'ici seulement pour des températures supérieures à 525°C pendant le métamorphisme prograde.

3) Implications géochronologiques

La mise en évidence d'un champ de stabilité de la monazite à basse température montre que **la monazite est un chronomètre potentiel pour la datation d'événements métamorphiques de bas degré (T = 350-450 °C)**. Ceci ouvre deux champs de perspectives pour la datation U-Th-Pb sur monazite. Tout d'abord, ce chronomètre semble être indiqué pour la **datation de métamorphisme prograde BT-HP** lié à des contextes de subduction ou de collision. Ensuite, sa formation durant la décompression montre que la monazite pourrait ajouter des **contraintes pour la modélisation de l'exhumation**.

Cette extension du champ de stabilité de la monazite vers les basses températures remet en question les interprétations d'âges monazite de certains travaux antérieurs, comme l'illustre l'exemple himalayen. Dans le cas du Centre Nepal, les monazites datées donnent des âges très jeunes similaires à nos résultats obtenus sur les monazites de l'échantillon FW0025 et remettent en question les interprétations géodynamiques pour la région (ref article).

Toutefois, la datation dans ces conditions de température demeure analytiquement difficile vu le diamètre (< 10 µm) des grains néoformés (comme par exemple, dans l'unité de Boquete de Anjera du Rif). De plus, si la monazite peut se former à partir de l'allanite lors de l'exhumation, d'autres études ont montré que cette réaction se produit aussi avec l'augmentation de température (525 °C) et de manière plus générale qu'il existe un vaste champ de stabilité de la monazite à haute température. Ceci suggère la difficulté d'interprétation des conditions de formation des monazites dans des roches à allanite. Il apparaît donc nécessaire de compléter la datation U-Th-Pb sur monazite par des observations pétrographiques et par l'utilisation d'autres géochronomètres. Par exemple une approche plurichronométrique des roches du Rif par des datations sur les différents minéraux observés (monazite, xenotime, allanite, apatite, zircons, micas) permettrait de replacer les différentes étapes de cristallisation et l'encadrement d'un chemin P,T des différents stages (Figure I-14). Le potentiel de la thorite comme chronomètre reste encore à explorer malgré la cohérence des âges maximum obtenus à la microsonde électronique sur les thorites des veines à monazite du Rif.

Enfin, cette difficulté d'interprétation des conditions de formation de la monazite à partir d'allanite montre l'intérêt de connaître les propriétés thermodynamiques de ces phases

Chapitre 1 : Les minéraux de terres rares dans le métamorphisme basse température

accessoires afin de pouvoir prédire leurs champs de stabilité pour différentes conditions de chimie, pression et température.

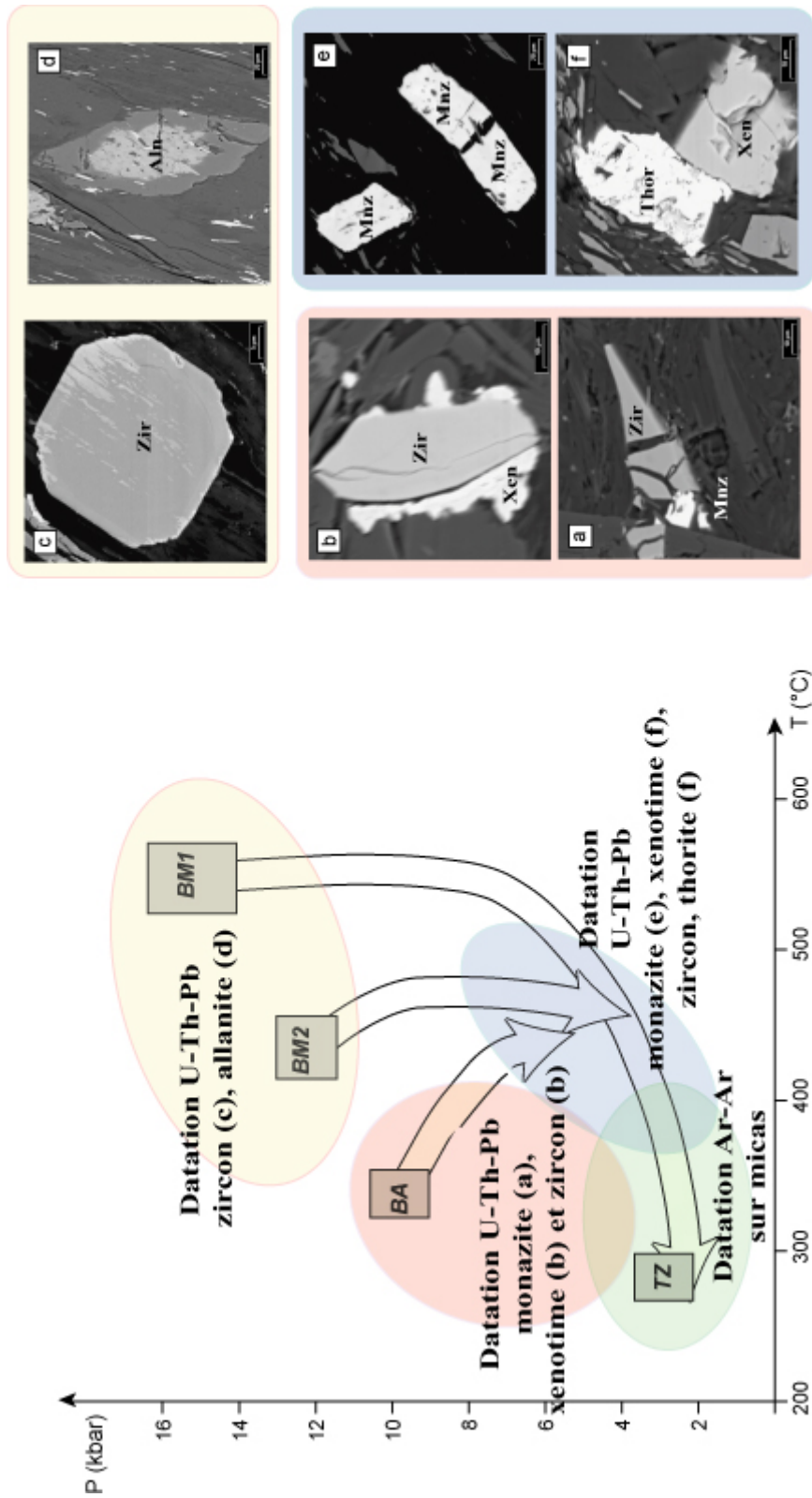
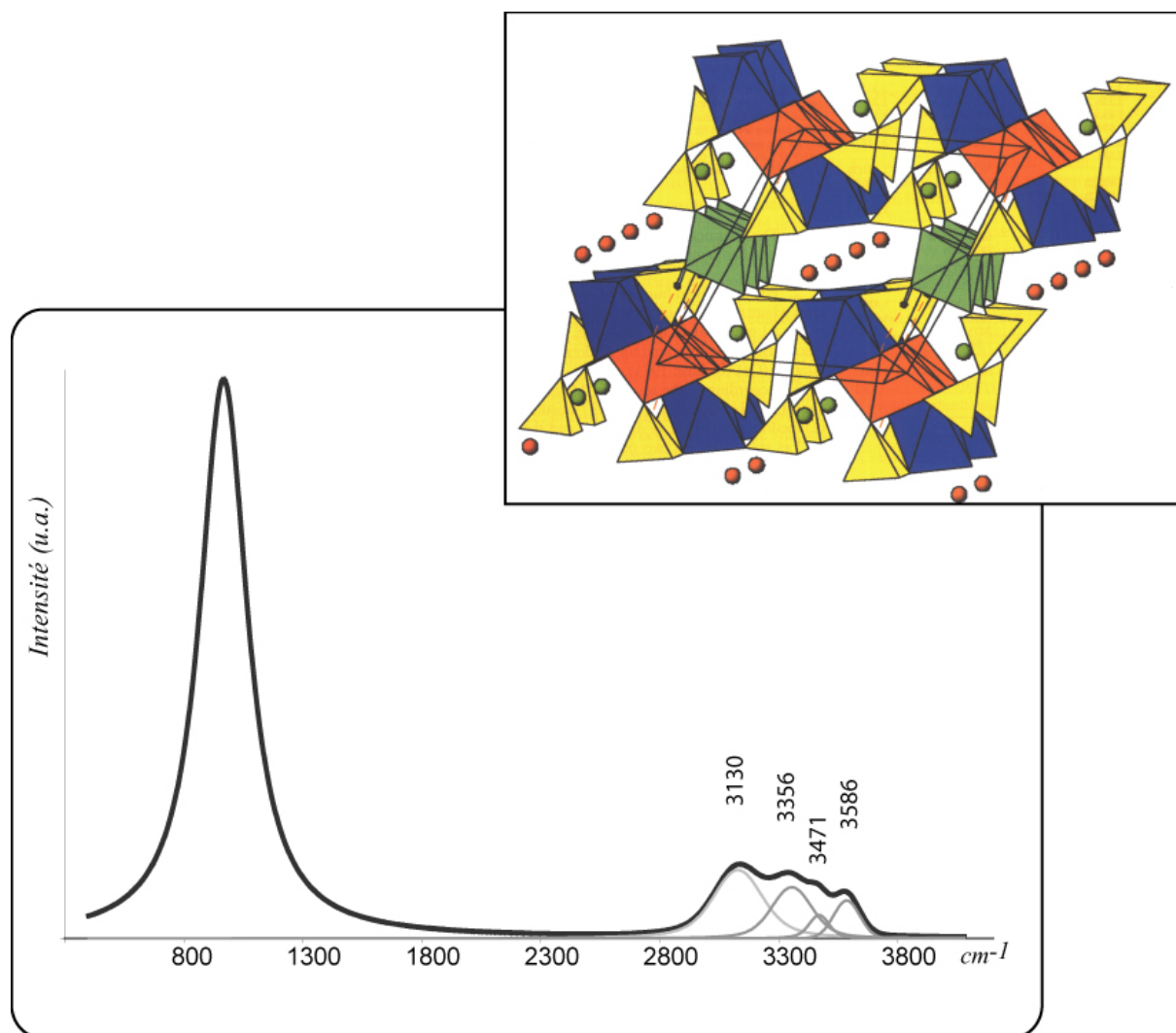


Figure I-14 : Approche multichronométrique potentielle proposée pour les métapélites rifaines, à partir des assemblages minéralogiques observés et de l'interprétation de leurs conditions de cristallisation. Les principaux minéraux proposés pour les différents stades du trajet P,T sont représentés sur les microphotographies a, b, c, d, e, f, obtenues par microscopie électronique à balayage (mode BSE). La couleur du cadre de ces photographies correspond à la gamme P, T de couleur identique.

Chapitre 2 : Les analogues synthétiques

lanthanés



Chapitre 2 : Les analogues synthétiques lanthanés

Ce chapitre porte sur la description des échantillons synthétisés en vue de l'extraction de leurs propriétés calorimétriques: enthalpies de formation, entropies, chaleur spécifique. La première étape a été de choisir les minéraux de terres rares les plus judicieux à caractériser thermochimiquement. Notre choix s'est porté sur les minéraux proposés comme matrices de conditionnement, et sur ceux qui prédominent dans les roches métamorphiques. La seconde étape a été de définir la composition des phases synthétiques. Une des propriétés des terres rares est qu'elles se trouvent toujours associées dans les minéraux en milieu naturel. Ces minéraux auront toujours la composition d'un mélange entre plusieurs pôles purs représentés par chacun des lanthanides. Mais les principes de la thermodynamique sont construits à partir des propriétés de pôles purs qui permettent une fois acquis de contraindre les énergies de mélange entre plusieurs pôles (Annexe 2). Nous avons donc du fixer quel serait l'élément qui représenterait l'analogue des lanthanides. Un des objectifs majeurs de ce travail étant d'évaluer le comportement des minéraux comme matrice de confinement, cet analogue devait également avoir des propriétés physico-chimiques suffisamment équivalentes à celles des actinides. Nous avons conscience que les interprétations thermochimiques seront nécessairement restreintes par l'acquisition d'un seul représentant des lanthanides. Toutefois, cette démarche est nécessaire dès lors qu'il existe très peu de données disponibles sur ces minéraux. De plus, l'acquisition des paramètres thermodynamiques d'un pôle pur ouvre des perspectives sur l'approximation des autres pôles purs qui partagent la même structure cristallographique par des méthodes d'estimation (e.g. Vieillard, 2000 ; Gaboreau et al., 2004).

I Choix des minéraux et des systèmes chimiques

Parmi plus de 100 minéraux de terres rares répertoriés (références dans Rare Earth Minerals, 1996, The Mineralogical Society Series, Chapman & Hall), cette étude thermochimique s'est restreinte à la monazite, les britholites et l'allanite magnésienne. Ce choix a été dicté tout d'abord par notre volonté de caractériser les minéraux de terres rares

Chapitre 2 : Les analogues synthétiques lanthanés

proposés comme matrices de confinement (monazite, apatite-britholite). Le second enjeu de cette étude étant de comprendre les conditions de formation de la monazite, nous avons choisi de synthétiser l'allanite qui est sa principale alternative dans le métamorphisme (Chapitre I). D'après nos observations des occurrences des minéraux de terres rares dans les métapélites rifaines, il eut pu être judicieux de synthétiser la florencite. Toutefois, sa synthèse était moins prioritaire puisqu'il existe déjà des données thermodynamiques ($\Delta_f G^\circ$) disponibles pour plusieurs compositions de ce groupe minéralogique (Schwab et al., 1989 ; Schwab et al., 1993 ; Gaboreau et al., 2004).

Le lanthane a été choisi comme analogue des lanthanides et des actinides, car cet élément a un rayon ionique approprié (Tableau I-1) et sa configuration électronique ($[Xe]5d^1 6s^2$) ne présente pas de remplissage de la couche électronique 4f (Tableau I-1). Contrairement aux autres lanthanides pour lesquels la couche 4f est partiellement remplie, cet élément est paramagnétique. Les minéraux lanthanés sont donc les seuls minéraux de terres rares qui pourront être caractérisés par résonance magnétique nucléaire du solide (RMN). De plus, ils ne connaissent pas de transitions magnétiques à basses températures. Or ces transitions contribuent de manière significative aux chaleurs spécifiques à des températures inférieures à 10 K, qui ne peuvent être mesurées avec le calorimètre adiabatique utilisé pour l'extraction de l'entropie (Chapitre 3). Enfin, si certaines propriétés des espèces aqueuses des lanthanides semblent être remises en cause par les expériences de dissolution (Diakonov et al., 1998 et Poitrasson et al., 2004) celles du lanthane semblent être les mieux définies (Diakonov et al., 1998b).

La synthèse de monazite, britholite et de dissakisite nous ont imposé deux systèmes chimiques expérimentaux distingués sur la figure II-1.

Le système chimique La_2O_3 -CaO-SiO₂-P₂O₅-F inclut les deux pôles purs des matrices proposées pour le stockage : la monazite (LaPO₄) et la fluorobritholite (Ca₂La₃(SiO₄)₃F). Comme il est envisagé pour les matrices une composition intermédiaire de la solution solide entre apatites-britholites fluorées, nous avons synthétisé plusieurs compositions représentées sur la figure II-1.

Le système chimique La_2O_3 -CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-P₂O₅-H₂O (Figure II-1) inclut les pôles purs de la monazite (LaPO₄), l'allanite magnésienne, la dissakisite CaLaMgAl₂(SiO₄)₃(OH), et la britholite hydroxylée Ca₂La₃(SiO₄)₃OH. Bien que le pôle magnésien de l'allanite soit moins commun dans la nature que le pôle ferreux (Rouse et al., 1993 et analyse microsonde dans Bonazzi et Menchetti, 1995), il a été retenu comme analogue synthétique car les synthèses expérimentales de phases ferreuses sont rendues

Chapitre 2 : Les analogues synthétiques lanthanés

difficiles par les deux valences coexistantes du fer, difficiles à contrôler expérimentalement. La britholite $\text{Ca}_2\text{La}_3(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$ a été synthétisée pour étudier la stabilité des apatites riches en terres rares dans ce système chimique. Bien que la florencite et l'apatite (sens strict) n'aient pas été synthétisées, leurs compositions sont représentées sur la figure II-1. Ces deux minéraux constituent de bonnes alternatives pour intégrer le phosphore et le lanthane dans ce système chimique.

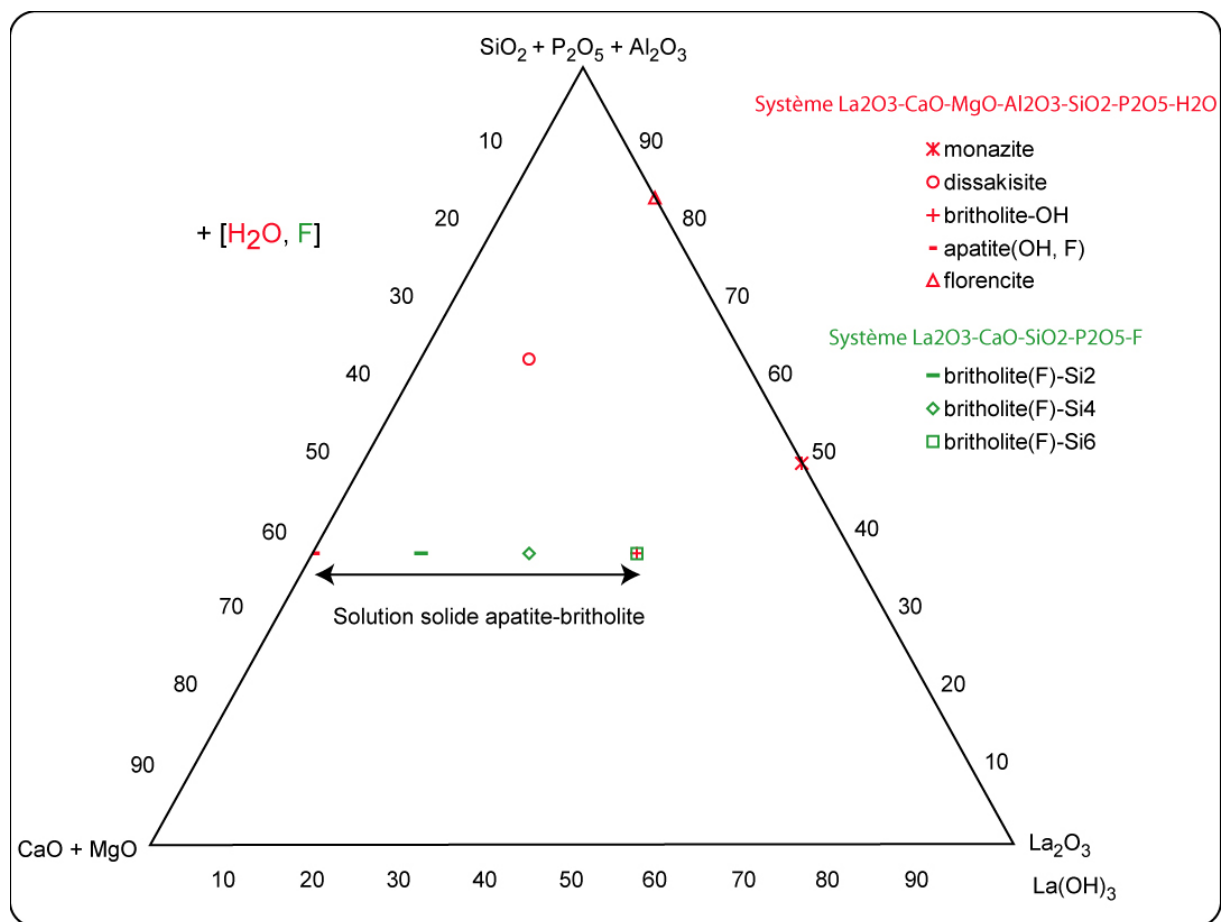


Figure II-1 : Projection dans un diagramme triangulaire des compositions des analogues synthétiques et des phosphates (apatite) et minéraux lanthanés (florencite) de ce système chimique prédominants dans la nature.

II Structure des échantillons synthétiques

La description de la structure cristallographique des phases synthétisées a semblé être indispensable car elle est à la base des modèles de prédiction des données thermodynamiques. Pour obtenir un jeu de données thermodynamiques complet (chapitre 3), nous avons du faire

des approximations sur les entropies et les solutions solides. Ces approximations reposent sur la position du lanthane dans sa structure minéralogique : coordinence, répartition dans les différents sites.

1) Monazite

La monazite sens strict est un orthophosphate de terres rares qui cristallise dans le système monoclinique de symétrie $P2_1/n$ (Ni et al., 1995). La structure de ce minéral est représentée sur la figure II-2. Les monazites incorporent les terres rares légères dans des polyèdres de coordinence IX et les phosphates dans des tétraèdres, tous deux formant une chaîne alignée selon l'axe c [001]. Les atomes d'oxygène de chaque structure sont reliés à un atome de phosphore et deux atomes de terres rares. Les paramètres de maille de la monazite décroissent avec la diminution du rayon ionique des terres rares de façon linéaire. Ceci permet une relation entre les paramètres de mailles et la composition des monazites (Ni et al., 1995).

La brabantite, $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$, et la huttonite, ThSiO_4 appartiennent au groupe cristallographique des monazites. Cette isomorphie explique les grandes quantités de thorium incorporées dans la monazite sens strict.

L'orthophosphate de terres rares lourdes, le xenotime, ne partage pas la même structure que la monazite puisqu'il cristallise dans le système tétragonal et est un isomorphe du zircon et de la thorite ThSiO_4 . Les terres rares y sont également alignées selon l'axe c mais elles ont une coordinence VIII (Ni et al., 1995).

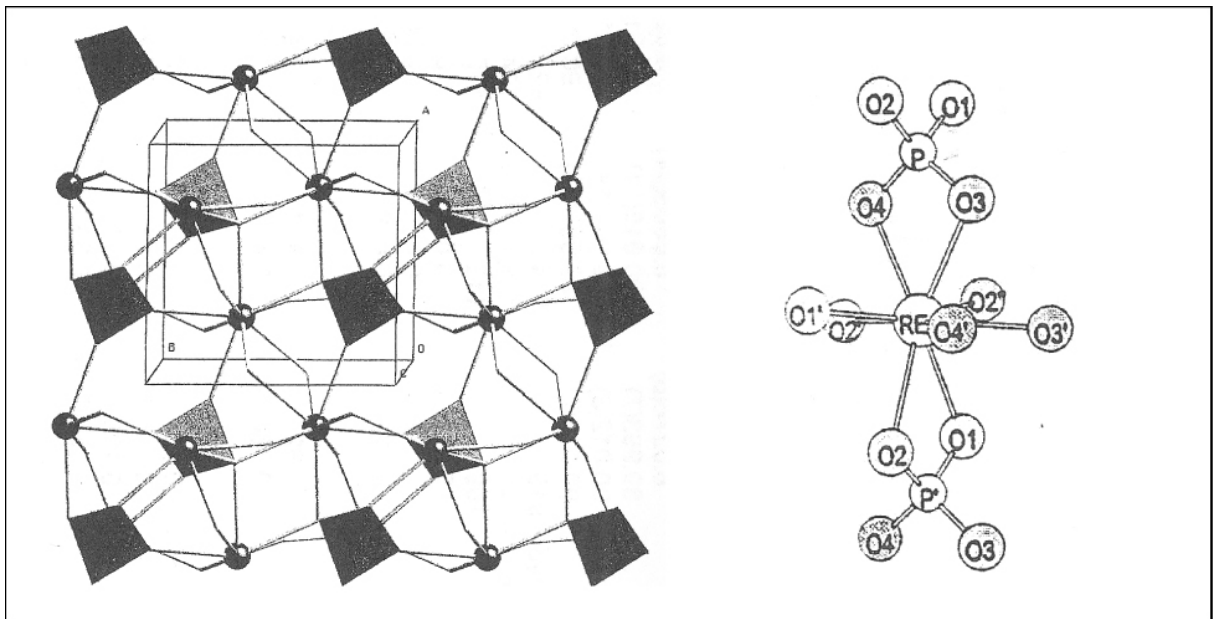


Figure II-2 : à gauche, représentation de la structure de la monazite. Les terres rares (cercle) sont liées aux tétraèdres par des liaisons schématisées sur la figure de droite selon l'axe c . La figure de gauche est tirée de Boatner (2002) tandis que celle de droite est de Ni et al. (1995)

2) Britholite

D'après Hughes and Rakovan, et Pan and Fleet dans *Reviews in Mineralogy sur les Phosphates*, 2002.

La britholite appartient au groupe minéralogique des apatites de formule générique $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ où $Me = (REE, Ca)$, $X = Si$ et $Y = OH, F$. La structure complexe de ce groupe minéralogique supporte de nombreuses substitutions représentées par la variété des éléments dans les sites, Me , X et Y :

Me : Na, K, Ba, Ca, Mn, Pb, Sr, Al, REE, U, Pu, ...

X : S, P, As, Cr, V, Si

Y : Br, Cl, F, I, OH, O, CO₃, S

Bien que le groupe des apatites puisse ainsi intégrer près de la moitié de la table périodique, les compositions d'apatite les plus communes sont de loin celles de l'apatite sens strict de formule générale $Ca_5(PO_4)_3(OH, F, Cl)$. La figure II-3 représente la structure hexagonale de symétrie $P6_3/m$ de la fluoroapatite $Ca_5(PO_4)_3F$. Les ions calcium sont distribués dans deux sites cristallographiques distincts Ca1 (coordination IX) et Ca2 (coordination VII dont 6 oxygènes et un anion F). Les groupements phosphatés sont organisés en tétraèdres rigides. Les groupements anioniques forment une colonne parallèle à l'axe 001. Les cations Ca2 sont organisés en triangle dans le plan miroir (Figure II-4).

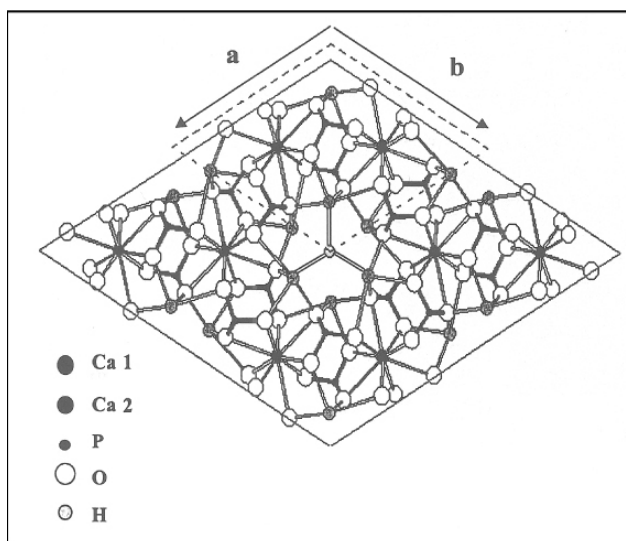


Figure II-3 : structure de l'apatite dans le plan perpendiculaire à l'axe c. (Imbach et al., 2002)

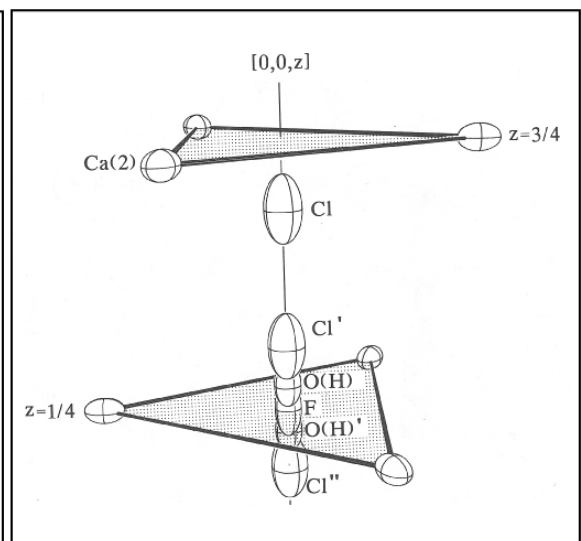
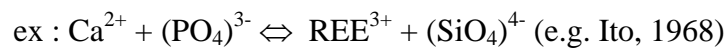


Figure II-4 : Position des anions F, OH⁻ et Cl⁻ selon l'axe c par rapport au plan miroir constitué par les cations Ca₂ organisés en triangles (Hughes et al., 1989)

Chapitre 2 : Les analogues synthétiques lanthanés

De nombreuses études sur des apatites naturelles ou synthétiques ont montré qu'elles peuvent intégrer de grande quantité de terres rares dans leur structure. L'incorporation de cations trivalents nécessite une compensation de charge qui peut être réalisée par plusieurs mécanismes (Pan et Fleet, 2002):

1) remplacement des groupements phosphatés trivalents par des groupements silicatés tétravalents (substitution de type britholite)



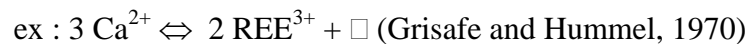
2) compensation par un cation monovalent :



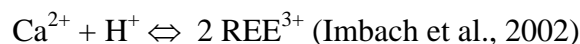
3) remplacement de l'anion monovalent par un anion divalent



4) remplacement de trois cations divalents par deux cations trivalents et une lacune □



5) remplacement d'un cation divalent et d'un proton



Les deux premiers mécanismes sont fréquemment observés dans les apatites naturelles (e.g. Ronsbo, 1989), tandis que les trois suivants ont été mis en évidence expérimentalement. Seule la solution solide invoquant le mécanisme 1) est supposée complète (Ito, 1968). Elle permet théoriquement de passer du pôle pur de l'apatite à celui de la britholite $\text{Ca}_4\text{REE}_6(\text{SiO}_4)_6(\text{OH,F})_2$. Les MREE (Nd, Gd) sont incorporées préférentiellement dans les apatites. Ceci explique les spectres de terres rares en cloche observés notamment dans les roches métamorphiques (Grauch, 1989). Les affinements des diagrammes de diffraction des rayons X montrent que les terres rares sont intégrées préférentiellement dans le site Ca2 dans les fluorapatites, hydroxylapatites et les oxyapatites. Ce rapport d'incorporation préférentiel dans le site Ca2 décroît progressivement avec la diminution du rayon ionique des terres rares (e.g. Hughes et al., 1991 et 1992 ; Fleet and Pan, 1995a et b ; Fleet et al., 2000 a et b). On peut estimer que les britholites synthétisées intègrent le lanthane (rayon ionique le plus large de tous les REE) dans le site Ca2.

3) Allanite-Dissakisite

La dissakisite fait parti du groupe minéralogique des épidotes de formule $A_2M_3(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$ où $A = Ca, REE$; $M = Al, Mg$. Ce groupe supporte de nombreuses substitutions dans ses différents sites A et M:

A : Ca, REE, Sr, Mn, Pb, Th, U...

M : Al, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn, Mg Ti et V

Les compositions les plus répandues sont celles de la zoïsite/clinozoïsite $Ca_2Al_3(Si_2O_7)(SiO_4)O_4(OH)$ et de l'épidote sens strict $Ca_2FeAl_2(Si_2O_7)(SiO_4)O_4(OH)$. Les minéraux de ce groupe ont une structure monoclinique de symétrie identique $P2_1/m$ (Ito et al., 1954 ; Dollase, 1971 ; Franz et Liebscher, 2004) à l'exception de la zoïsite qui est orthorombique. Les minéraux de symétrie monoclinique ont leurs chaînes d'octaèdres de cations M alignés selon l'axe $[010]$ (Figure II-5) connectées par des tétraèdres silicatés indépendants (SiO_4) ou reliés (Si_2O_7). Cet édifice octaédrique forme de larges cavités dans lesquelles se logent les cations A1 (coordinece X) et A2 (coordinece XI).

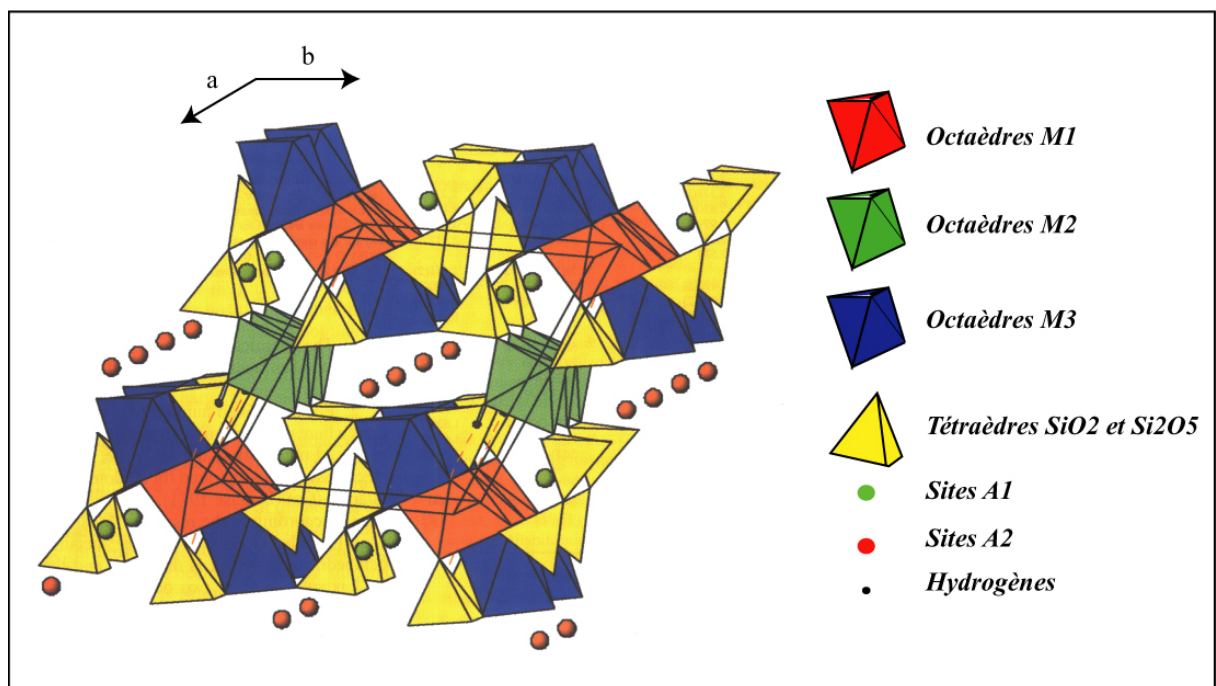


Figure II-5 : Illustration de la structure des épidotes à partir de l'exemple de la ferriallanite-(Ce) le long de l'axe b par Kartashov et al. (2002)

Chapitre 2 : Les analogues synthétiques lanthanés

Il existe plusieurs pôles purs d'épidote de terres rares, dont font partie l'allanite et la dissakisite (Tableau II-1).

Table II-1 : composition de la zoïsite, l'épidote et des épidotes de terres rares (allanite, dissakisite, dollaséite, khristovite, androsite)

Minéral	Composition	O4	M2	M1	M3	A2	A1
	A1A2M3M1M2Si ₂ O ₇ (SiO ₄)O ₄ (OH)						
Zoïsite	Ca ₂ Al ₃ (Si ₂ O ₇)(SiO ₄)O(OH)	O	Al	Al	Al	Ca	Ca
Epidote	Ca ₂ Fe ³⁺ (Al, Fe ³⁺)Al(Si ₂ O ₇)(SiO ₄)O(OH)	O	Al	Al, Fe	Fe	Ca	Ca
Allanite	CaREE(Fe ²⁺ , Fe ³⁺)(Al, Fe ³⁺)Al(Si ₂ O ₇)(SiO ₄)O(OH)	O	Al	Al, Fe	Fe	REE	Ca
Dissakisite	CaREEMgAl ₂ (Si ₂ O ₇)(SiO ₄)O(OH)	O	Al	Al	Mg	REE	Ca
Dollaséite	CaREEMg ₂ Al(Si ₂ O ₇)(SiO ₄)F(OH)	F	Al	Mg	Mg	REE	Ca
Khristovite	(Ca,REE)REEMn ²⁺ (Mg, Fe ²⁺)Al(Si ₂ O ₇)(SiO ₄)(F, O)(OH)	F, O	Al	Mg, Fe	Mn	REE	Ca, REE
Androsite	(Ca,Mn ²⁺)REEMn ²⁺ Mn ³⁺ Al(Si ₂ O ₇)(SiO ₄)O(OH)	O	Al	Mn	Mn	REE	Ca, Mn

L'incorporation des terres rares, réalisée par plusieurs substitutions illustrées par le tableau II-1, s'effectue préférentiellement dans le site A2 des épidotes (Rouse et al., 1993 ; Bonazzi and Menchetti, , 1995). L'allanite qui intègre des terres rares par substitution de l'aluminium par du fer divalent en site M3, est l'épidote de terres rares la plus fréquemment rencontrées dans les roches, au point qu'il y a eu pendant assez longtemps un amalgame entre l'allanite et les épidotes de terres rares (Ercit, 2002). La dissakisite est l'analogue de l'allanite magnésien: l'incorporation des terres rares n'est plus compensée par la substitution de l'aluminium par du fer mais par du magnésium. La dissakisite, nommée en 1991 par Grew et al. (1991), a été découverte dans des marbres de l'est Antartique. La structure de ce minéral, étudiée par Rouse et al. (1993), respecte la symétrie P2₁/m avec les cations des terres rares dans les sites A2, tandis que les cations magnésiens s'organisent dans les sites octaédriques M3. Il existe une solution solide entre dissakisite et allanite (Bonazzi and Menchetti, , 1995). A notre connaissance, la solution solide entre clinozoïsite et dissakisite n'a pas été étudiée expérimentalement. Toutefois, elle est supposée complète d'après les teneurs en terres rares observées dans les épidotes en milieu naturel.

III Expérimental

L'objectif de cette partie est de présenter les conditions expérimentales de synthèse des échantillons et la combinaison des méthodes de caractérisation utilisées.

1) Synthèse

Les synthèses ont été effectuées au laboratoire de géologie de l'ENS à Paris. Les poudres de départ s'obtiennent par mélange mécanique (broyage) ou chimique (gels) à partir de composés ultra purs : CaCO_3 (Aesar, 99.99%) décarbonaté à 600 °C, Al_2O_3 , MgO (Alfa Aesar, 99,95%) traité à 1100 °C, SiO_2 (Merck), CaF_2 (Merck, 97%) et La_2O_3 (Merck, 99.99%) traité à 1000 °C.

Les synthèses anhydres ont été effectuées à pression atmosphérique sur les mélanges de poudres stœchiométriques dans des creusets en platine chauffés à haute température (four Merck). Pour les synthèses hydrothermales, les poudres sont scellées avec de l'eau déionisée dans des tubes en or soudés à leurs extrémités. La capsule ainsi obtenue est placée en autoclave à chauffage externe dit à joint froid (Tuttle, 1949) dont les températures maximales de travail avoisinent 650°C à 1000 bars. Les autoclaves sont refroidis en fin d'expérience par jet d'air comprimé à une vitesse moyenne de 50 °C.min⁻¹ afin de limiter les réactions lors du retour aux conditions ambiantes.

2) Caractérisation

Les échantillons synthétiques sont caractérisés par : diffraction des rayons X sur poudre (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), microsonde électronique (SEM) et spectrométrie Raman et infrarouge (IR).

Les **phases synthétisées** sont d'abord identifiées par diffraction des rayons X sur poudre. Cette méthode permet la détermination des paramètres de maille des phases synthétiques. Les diffractogrammes sur poudre sont obtenus en utilisant trois diffractomètres : Inel (détecteur courbe, Co K_α , 25 nA, 30kV, $2\theta = 0,029^\circ$, $t_{\text{diffractogramme}} = 20$ minutes, ENS), Philips PW 1720 (Cu K_α , 40 kV, 30 mA, $2\theta = 0,01-0,02$, $t_{2\theta} = 5-10$ sec, ENS) et Siemens D5000 (Cu K_α , 40 kV, 30 mA, $2\theta = 0,02$, $t_{2\theta} = 5$ sec, Kiel, Allemagne). Les diagrammes de diffraction sont traités avec les logiciels EVA et Jade qui utilisent la base de données JCPDS, tandis que les paramètres de maille sont calculés avec les logiciels d'affinement par la méthode Rietveld (dbws) pour la monazite, la britholite-OH et la dissakisite, et par régression non linéaires avec Unitcell (Holland & Redfern, 1997) pour les britholites fluorées (20-40 raies d_{hkl})

Les **tailles, habitus et hétérogénéités chimiques** des grains synthétisés s'observent au MEB (Hitachi S 2500, détecteur de rayons X à dispersion d'énergie et détecteurs BSE et SE, 20 kV, 500 nA) sur des poudres polies incluses dans l'araldite ou sur la paroi interne des tubes de synthèse et métallisées au carbone.

La **composition chimique** est déterminée, en plus des analyses qualitatives du MEB, par microsonde électronique (Cameca SX 50, 10 nA et 15 kV, CAMPARIS) sur des lames minces polies de poudres incluses dans l'araldite. Les standards de référence sont : la monazite (pour La_2O_3), l'apatite (P_2O_5 et F), des pyroxènes (CaO, SiO_2 et MgO) et l'orthose (Al_2O_3).

Les **liaisons O-H** sont caractérisées par spectrométrie Raman (Labram HR800, laser argon spectra-physic $\lambda=514,5$ nm, ENS, Lyon) et infrarouge (Bruker IFS66V/S, détecteur MIR, T = 27 °C, Kiel, Allemagne) sur les domaines de faibles longueurs d'ondes caractéristiques ($3000-4000$ cm^{-1}). Les analyses par spectrométrie RAMAN sont effectuées sur poudre sur lame mince tandis qu'en spectrométrie infrarouge on utilise des pastilles (1 cm de diamètre) d'un mélange de 2 mg de poudre d'échantillon pour 200 mg de KBr. La position des bandes est obtenue par déconvolution en utilisant le logiciel Peak fit (version 4).

IV Résultats

Les moyennes des analyses de microsonde électronique (Annexe 1) et les paramètres de mailles des phases synthétiques sont récapitulées dans le tableau II-2 et II-3.

Table II-2 : Moyennes des analyses microsonde électronique des monazites (Normalisation/4oxygènes), des britholites fluorées et hydroxylées, et de la dissakisite (Normalisation/ 8cations)-Annexe 1

Analyse	Monazite	Si2	Si4	Si6b	Britholite-OH	Dissakisite
SiO2	0	9,22	16,05	22,49	22,19	24,54
P2O5	30,10	22,28	8,86		0	0
Al2O3	0	0	0	0	0	15,62
CaO	0	36,62	19,44	11,81	12,02	7,51
MgO	0	28,13	0	0	0	4,92
La2O3	70,98		54,30	61,59	58,52	29,18
F	0	0,67	0,16	0,04	0	0
Σ -oxydes	101,07	96,91	98,82	95,94	92,73	81,92
Si	0	0,95	1,99	3,10	3,13	2,84
P	0,99	1,94	0,93		0	0
Al	0	0	0	0	0	2,13
Ca	0	4,04	2,58	1,73	1,81	0,93
Mg	0	0	0	0	0	0,88
La	1,02	1,07	2,49	3,17	3,05	1,22
F	0	0,22	0,06	0,02	0	0

1) Monazite

Les monazites lanthanées nous ont été fournies par J.M. Montel (LMTG, Toulouse). Le précipité de départ est obtenu par ajout d'acide phosphorique dans une solution de nitrate de lanthane. Après évaporation, les phases précipitées sont identifiées comme du rhabdophane $\text{LaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La monazite est obtenue en chauffant ce produit à 1525 K pendant une nuit. Les monazites synthétisées sont enfin placées sous flux de $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$ à 1273 K pendant une semaine. Le solvant résiduel est dissout à l'eau chaude. Cette voie de synthèse permet d'obtenir des grains de diamètre $> 50 \mu\text{m}$ dont l'homogénéité est vérifiée par les observations au MEB (Figure II-6) et les analyses à la microsonde électronique (Table II-2, $\text{La}_{1,02}\text{P}_{0,99}\text{O}_4$). Les paramètres de mailles obtenus à partir du diffractogramme de la figure II-7, sont récapitulés dans le tableau II-3.

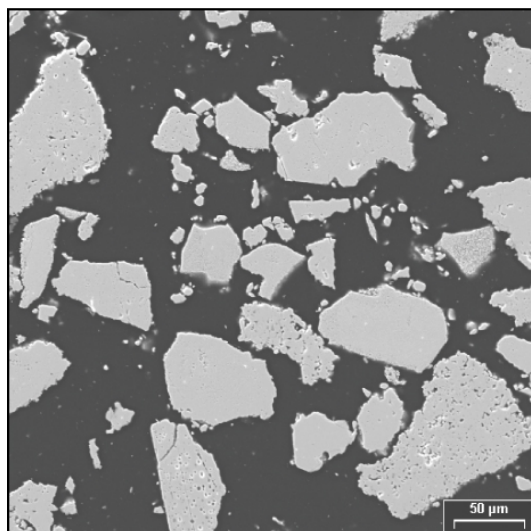


Figure II-6 : Microphotographie MEB (mode BSE) des monazites synthétiques

Table II-3 : Paramètres de maille et volumes des analogues synthétiques obtenus par diffraction des rayons X

Analyse	Monazite	Si2	Si4	Si6b	Britholite-OH	Dissakisite
a (Å)	6,8405 (3)	9,56 (3)	9,59 (1)	9,64 (1)	9,672 (4)	8,881 (5)
b (Å)	7,0765 (3)	9,56 (3)	9,59 (1)	9,64 (1)	9,659 (5)	5,627 (4)
c (Å)	6,5098 (3)	7,02 (4)	7,07 (1)	7,13 (1)	7,1190 (4)	10,104 (6)
α	90	90	90	90	90	90
β	103,292 (2)	90	90	90	90	114,76 (5)
γ	90	120	120	120	120,02 (8)	90
V (Å ³)	306,68 (2)	555,9 (3,5)	563,9 (1,2)	574,0 (1,1)	575,8 (6)	458,5 (5)

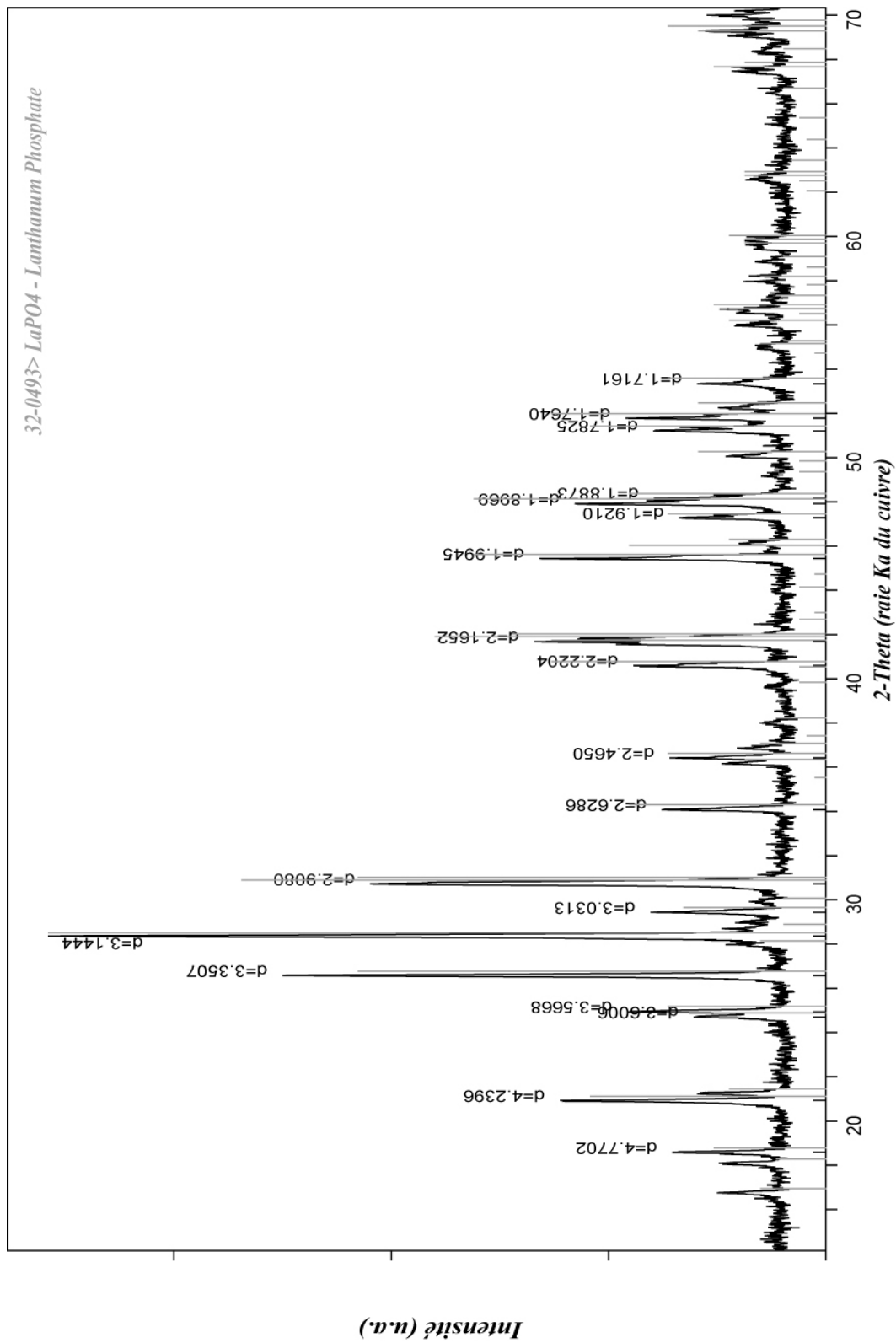
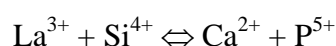


Figure II-7: Diffractogramme de rayons X des britholites fluorées Si2, Si4 et Si6b

2) Synthèses haute température : britholites fluorées

Des britholites à 2, 4 et 6 groupements de SiO₄ par maille, respectivement nommées Si2, Si4, Si6b, sont synthétisées à partir de poudre d'oxyde en suivant le protocole de préparation de Boyer *et al* (1997). La lente diffusion atomique à l'état solide et le grand nombre de constituants nécessitent plusieurs cycles de broyage-chauffage à 1200°C (four Merck).

Les paramètres de maille obtenus à partir des diffractogrammes de diffraction X (Figure II-8) sont en bon accord dans la gamme d'incertitudes avec les résultats de Boyer *et al.* (1997). Le volume de la britholite est supérieur d'environ 8% à celui de l'hydroxyapatite. L'augmentation des paramètres de maille avec le nombre de groupement SiO₄ (Tableau II-3), illustrée sur la figure II-8, est en bon accord avec la valeur positive de rayon ionique de l'échange:



Bien que les diffractogrammes de rayons X indiquent des produits monophasés, l'observation en microscopie électronique à balayage des poudres dispersées dans l'araldite révèle la présence de phases secondaires moins lourdes que les britholites (Figures II-9). Ces phases sont déterminées à la microsonde électronique comme des silicates de calcium (Ca₂SiO₄, Tableau II-4). Cette phase n'a pas été observée sur les diffractogrammes de rayons X. Malgré la présence de phases secondaires, les analyses microsonde de britholites Si2 ont la composition stœchiométrique attendue (Tableau II-2). Nous estimons que la quantité de silicates calciques ne doit pas dépasser 10 % de notre mélange synthétique puisque cette phase n'est pas observée en diffraction des rayons X.

Table II-4 : Analyses microsonde électronique des silicates calciques des synthèses de britholite fluorées, Si2, Si4, Si6b

Elément	Si	P	Ca	La	Total
Oxyde (% poids)	31,83	1,71	56,53	5,40	97,15
Atome par formule	0,95	0,04	1,82	0,06	2,88

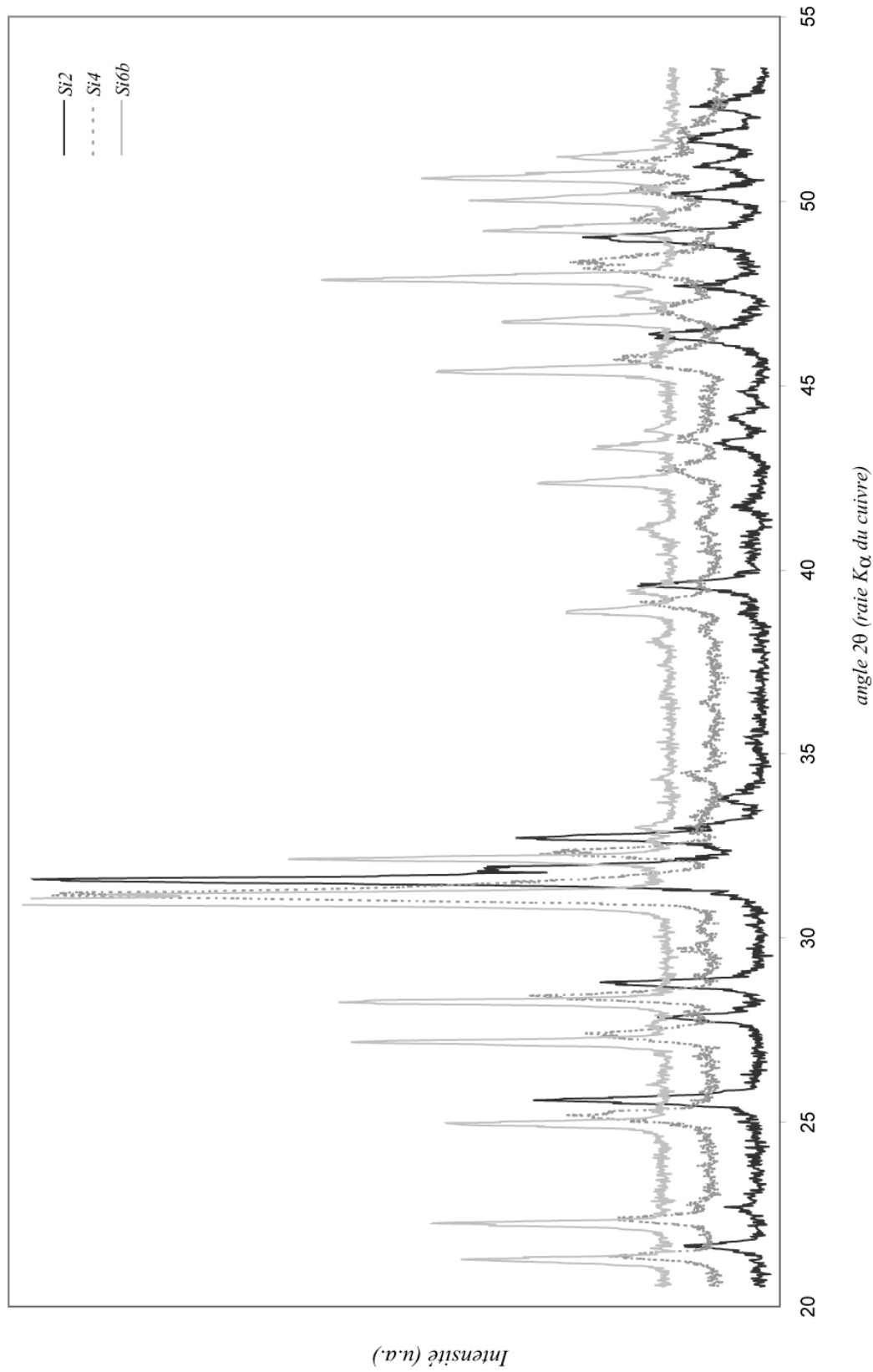


Figure II-8 : Diffractogrammes de rayons X des britholites fluorées Si₂, Si₄ et Si_{6b}

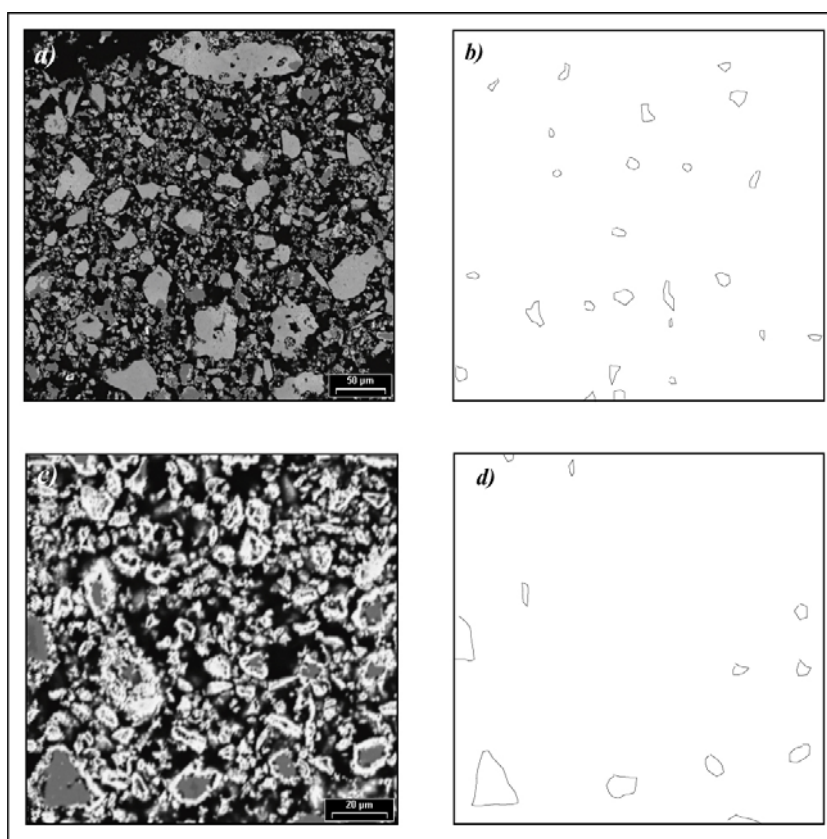


Figure II-9 : Microphotographies MEB (mode BSE) des britholites fluorées synthétiques Si2 (a) et Si6b (c) dont les silicates calciques (Tableau II-4) sont mis en relief sur les figures (b) et (d) respectivement.

3) Synthèses hydrothermales : britholite hydroxylée et la dissakisite

La britholite hydroxylée et la dissakisite ont été synthétisées en conditions hydrothermales à partir de gels TEOS (tetraethylorthosilicates) préparés par Nicole Catel. L'avantage des gels est qu'ils sont plus réactifs que les mélanges d'oxydes. Les conditions de synthèse à 600 °C et 3000 kbar durant 15 jours – 1 mois en autoclave à chauffage externe s'inspirent des travaux sur la britholite hydroxylée à l'yttrium de Imbach et al., 2002 (conditions : 650 °C, 1,5 kbar).

Tous les pics visibles sur les diffractogrammes de rayons X des deux échantillons sont indexés sur la base des structures proposées respectivement par Rousse et al (1993) et Oberti et al. (2001) pour la britholite (Figure II-10) et la dissakisite (Figure II-11). Les paramètres de maille obtenus par affinement Rietveld (dbws) sont récapitulés dans le tableau II-3.

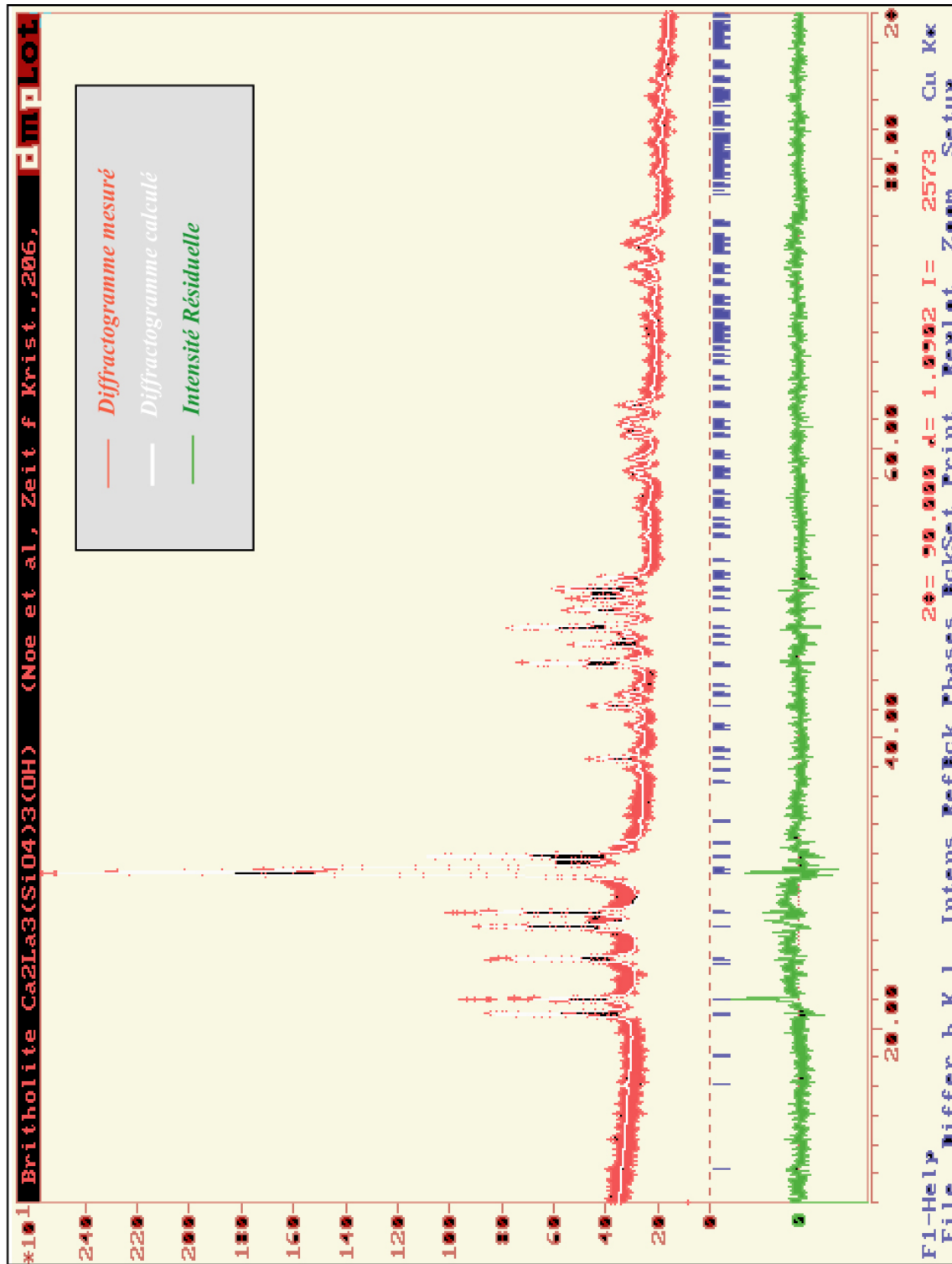


Figure II-10 : Diffractogramme de rayons X de la britholite hydroxylée et son spectre calculé par affinement Rietveld (dbws)

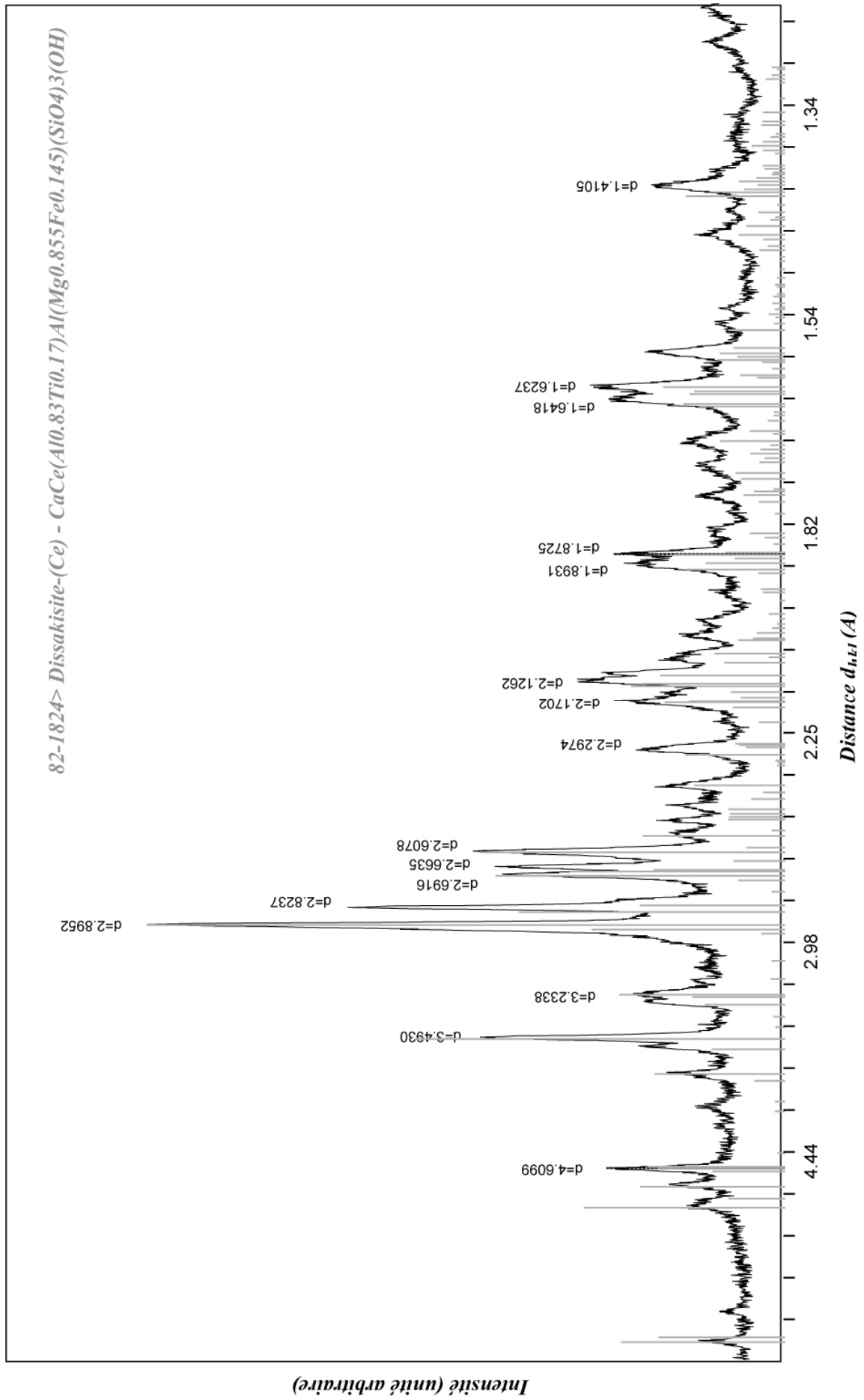


Figure II-11 : Diffractogramme de rayons X de la dissakisite sur lequel est superposé les raies théoriques d'une dissakisite au cerium naturelle (Rouse et al., 1993)

Chapitre 2 : Les analogues synthétiques lanthanés

Les néoformations de britholite et de dissakisite sur la paroi des tubes de synthèse sont automorphes et de taille inférieure à 5 μm . Les microphotographies MEB des figures 12a et 12b montrent la dissakisite en grains de forme hexagonale et la britholite-La se présentant en baguettes comme précédemment observé par Imbach et al., 2002 pour des britholites-Y.

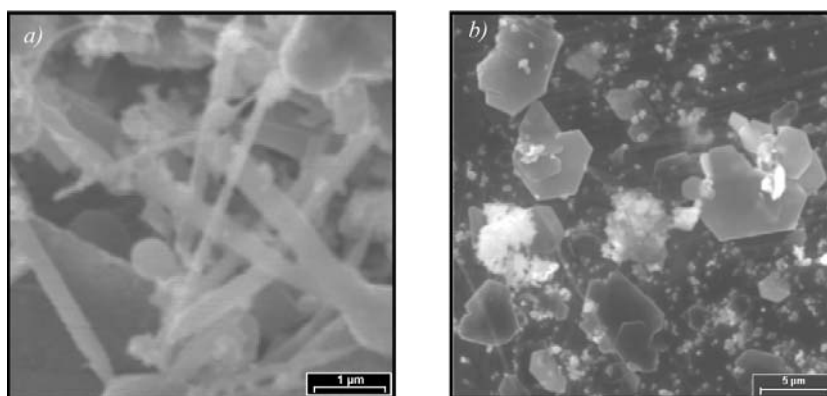


Figure II-12 : Microphotographies MEB (mode BSE) de a) des britholites hydroxylées en baguettes b) de la dissakisite en cristaux de forme hexagonale.

Bien que la taille des grains soit inférieure à la limite de détection de la microsonde électronique, les moyennes des analyses (Annexe 1) donnent des rapports élémentaires cohérents avec ceux qui sont attendus (Tableau II-2).

Les spectres Infrarouge (Figure 13 et 14) de la britholite et de la dissakisite montrent de larges bandes dans le domaine des vibrations O-H ($2500-4000\text{ cm}^{-1}$). Le spectre de la dissakisite (Figure II-13a) est formé par 4 bandes à $3130, 3356, 3471$ et 3586 cm^{-1} . Cette large bande avec une vibration majeure centrée autour de 3450 cm^{-1} a déjà été observée pour des allanites par Cech et al. (1972). La large bande infrarouge de la britholite (Figure II-13b) se décompose en deux raies respectivement à 3423 et 3572 cm^{-1} . Ces deux fréquences sont respectivement décrites dans des britholites naturelles (pic à 3437 cm^{-1} , Oberti et al., 2001) et les apatites hydroxylées synthétiques (dans Imbach et al., 2002). La présence de liaisons O-H dans la britholite apparaît également dans le domaine des spectres RAMAN (Figure 14b) par deux bandes à 3223 et 3472 cm^{-1} alors que les bandes obtenues pour les grandes longueurs d'onde (Figure 14a) sont toutes caractéristiques du pôle pur de la britholite (Ouenzerfi et al., 2002). Les britholites synthétiques semblent peu affectées par le mécanisme de remplacement des anions monovalents (OH) par des anions divalents O^{2-} décrit par Imbach et al. (2002). En effet, ce mécanisme mène entre autre à un excès de calcium et à une disparition de la bande de vibration O-H (3545 cm^{-1}), phénomènes qui ne sont pas observés.

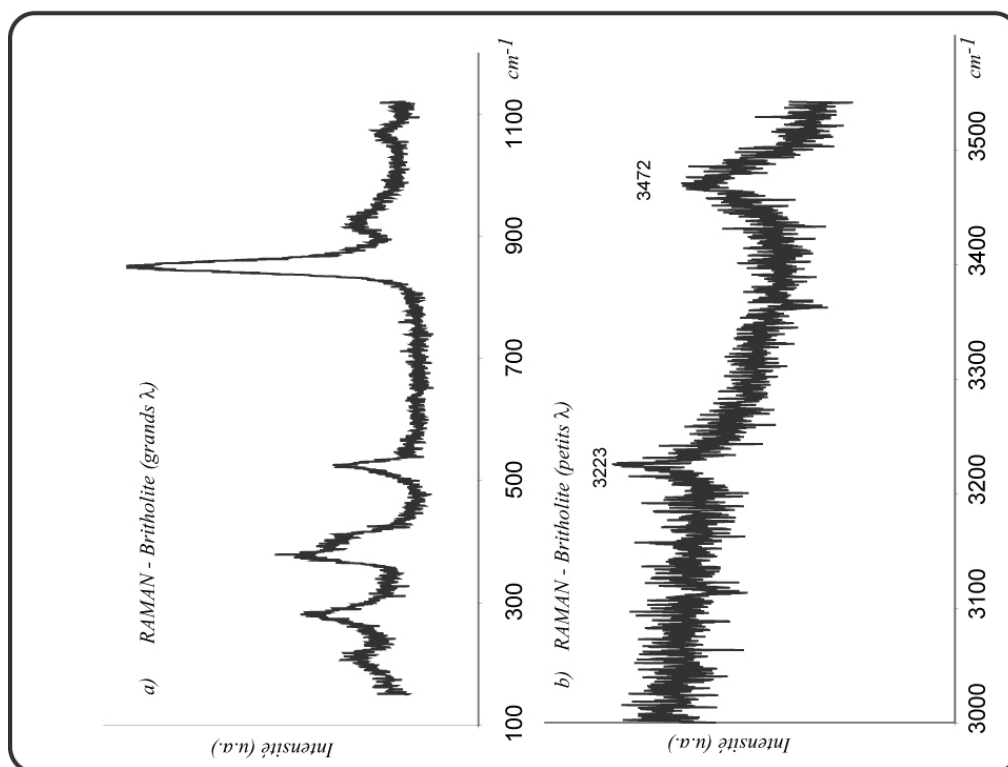


Figure II-14 : Spectres RAMAN de la britholite à a) grandes longueurs d'onde (100-1100 cm^{-1}) et b) faibles longueurs d'onde (3000-3500 cm^{-1})

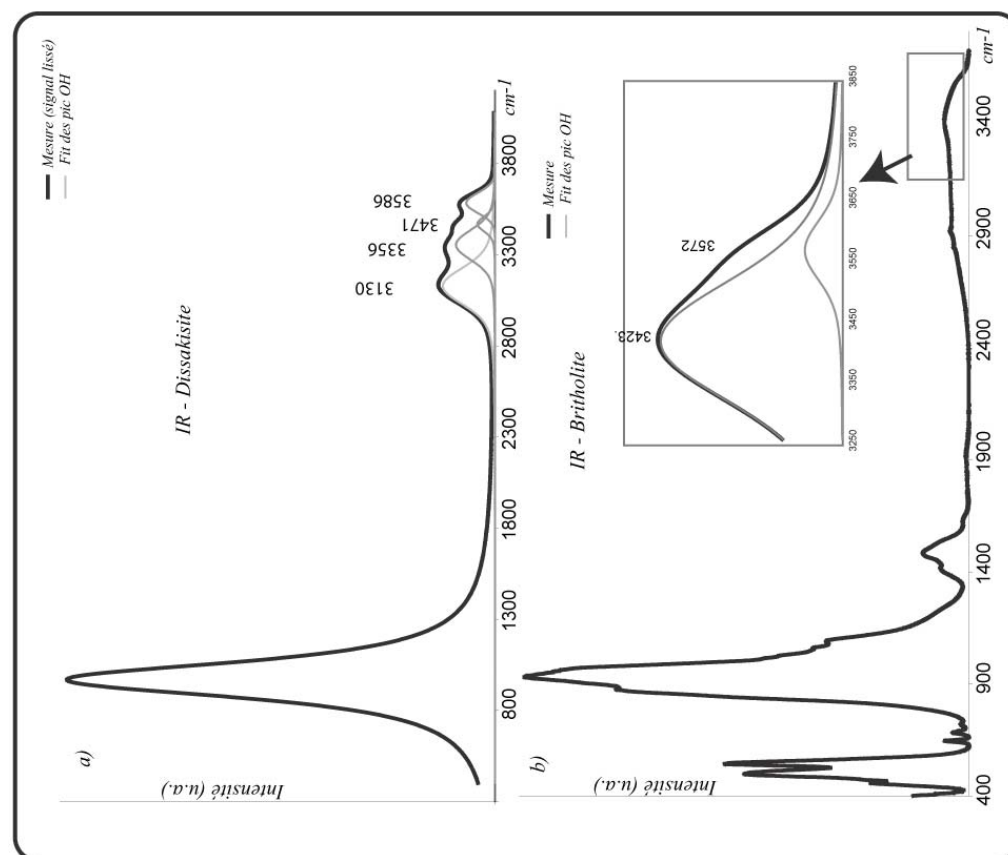
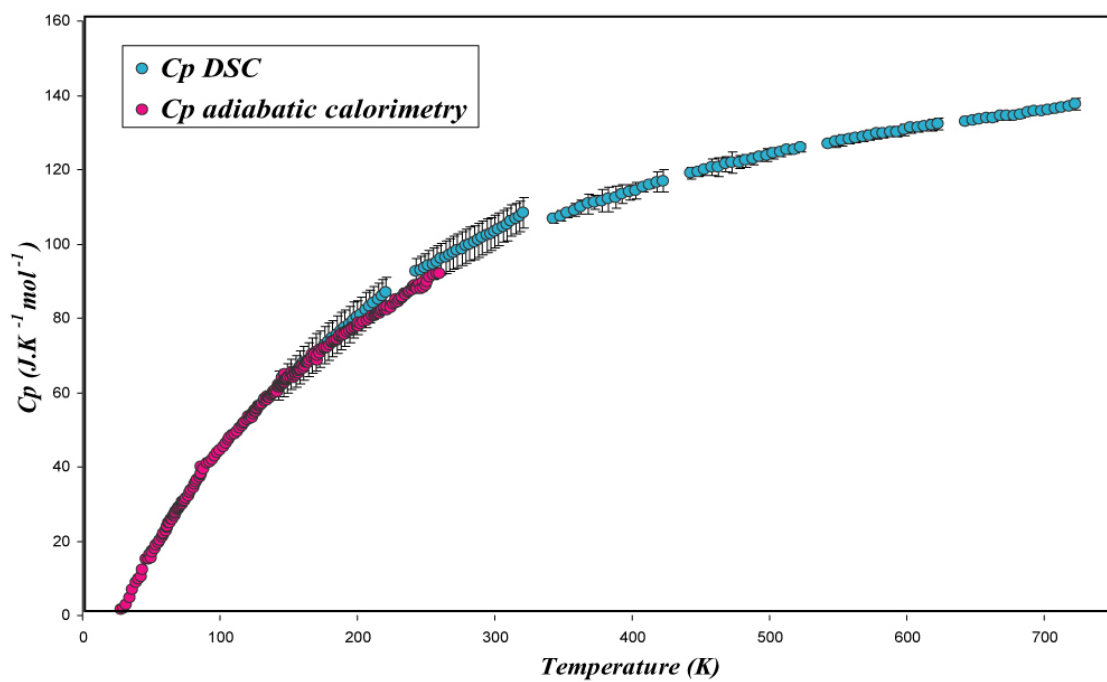


Figure II-13 : Spectres Infrarouge de a) la dissakisite, b) la britholite hydroxylée. Les fréquences des vibrations des vibrations sont obtenues par déconvolution avec le logiciel Peak Fit

Chapitre 3 : Propriétés thermodynamiques d'analogues synthétiques au lanthane



Chapitre 3 : Propriétés thermodynamiques d'analogues synthétiques au lanthane

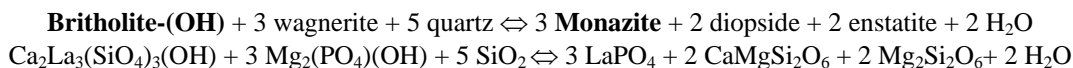
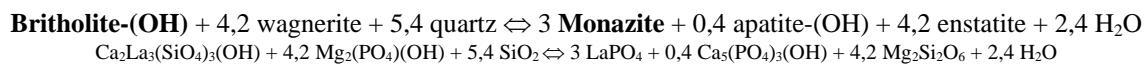
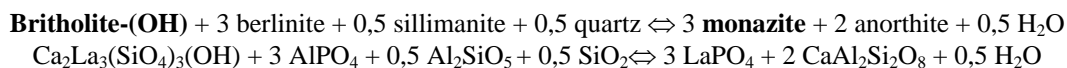
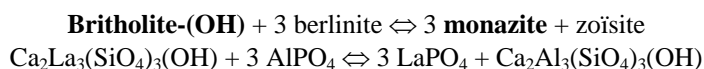
Ce chapitre est consacré à la présentation des propriétés thermodynamiques acquises sur les analogues synthétiques lanthanés. S'il existe de nombreuses données thermodynamiques pour les espèces du lanthane en solution (Diakonov et al., 1998), ce n'est pas le cas des minéraux lanthanés. Nous avons donc entrepris d'acquérir les données par mesures calorimétriques. Les enthalpies de formation, entropie et chaleurs spécifiques ont été déterminées respectivement par calorimétrie de dissolution haute température, calorimétrie adiabatique et calorimétrie différentielle à balayage. Afin de tenter de modéliser les relations de phase de ces minéraux dans le milieu naturel, les données acquises ont été introduites dans la base de Berman (1988) et nous avons calculé des diagrammes de phases dans le système chimique $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}/\text{-CO}_2$. Les principes de la thermodynamique chimique utilisés dans ce chapitre sont rappelés dans l'annexe 2.

I Mesures calorimétriques

Quand nous avons entrepris ce travail, les seules données disponibles pour les minéraux lanthanés étaient : les enthalpies de formation de la monazite (Rat'kovskii et al., 1973 ; Marinova et al., 1973 et 1976 ; Ushakov et al., 2001) et de l'oxyapatite $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, (Risbud et al., 2001), l'énergie libre de Gibbs de la florencite (Schwab et al., 1993) et la fonction C_p (HT : 298,15-1600 K) de la monazite (Tsagareishvili and Gvelesia, 1973). Une des méthodes d'extraction de données thermodynamiques courante en pétrologie expérimentale consiste à encadrer une courbe d'équilibre faisant intervenir des phases dont les propriétés sont connues. Cette méthode s'est avérée délicate à appliquer aux minéraux de terres rares du fait du manque de données thermodynamiques et de connaissances des équilibres naturels. Nous avons au départ de ce travail chercher à encadrer des courbes d'équilibre entre britholite et monazite (dont le système chimique est plus simple que celui de l'allanite). Des premières synthèses hydrothermales ont été effectuées dans les systèmes

Chapitre 3 : Propriétés thermodynamiques d'analogues synthétiques au lanthane

chimiques $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ et $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ selon les réactions suivantes :



Malgré un balayage assez large de compositions chimiques et de couples P,T (P = 1000 – 9000 kbar ; T = 500 - 900 °C), les expériences hydrothermales ont toutes mené à la synthèse de monazite.

C'est pourquoi les données thermochimiques ont été déterminées par mesures calorimétriques. La calorimétrie consiste en la détermination des échanges thermiques impliqués dans une transformation d'une phase individuelle afin d'en obtenir ses propriétés caloriques : enthalpie ($\Delta_f H^\circ_T$), entropie (S°_T) et capacité calorifique ($C_p(T)$). Le choix de la mesure des enthalpies de formation par calorimétrie de dissolution à haute température a été dicté par les récents travaux du laboratoire de Davis (Ushakov et al., 2001 ; Risbud et al., 2001 ; Helean and Navrotsky, 2002) qui ont montré que cette méthode est adaptée aux phases de terres rares réfractaires.

Pour comprendre les conditions de stabilité de la monazite à basse température, il nous a semblé judicieux de compléter les données d'enthalpies et de C_p HT [143-723 K] de la monazite par des mesures de C_p BT [0-300 K] pour l'acquisition de son entropie. Toutefois, cette mesure d'entropie a également été obtenue récemment par Thiriet et al. (sous presse). Pour les britholites et la dissakisite, la priorité a été de déterminer les enthalpies de formation, la propriété thermodynamique dont la contribution à l'énergie libre de Gibbs est la plus grande et qui est la plus difficile à approximer.

1) Enthalpies de formation par calorimétrie de dissolution haute température

Les enthalpies ont été mesurées par calorimétrie de type Tian-Calvet à l'Institut de Géologie, Minéralogie et de Géophysique, de l'Université de la Ruhr, à Bochum en Allemagne.

a) Principe

Le calorimètre de type Tian-Calvet est constitué par deux cellules identiques reliées à des piles thermoélectriques placées dans une enceinte calorimétrique isotherme (haute température : 975 K). La méthode repose sur la mesure de la variation de température entre la cellule dans laquelle est introduit l'échantillon et la seconde cellule, considérée comme référence. Ce dispositif expérimental différentiel permet de s'affranchir des perturbations thermiques externes dont la contribution est la même sur les deux cellules de mesure. La méthode de « drop-solution » consiste à lâcher l'échantillon équilibré à la température de la pièce (T_R) dans un solvant à la température du calorimètre (T_C). La chaleur mesurée (ΔH_{ds}) correspond à la chaleur nécessaire pour amener l'échantillon de la température de la pièce à celle du calorimètre ($H_{TC} - H_{TR}$), et à la chaleur de dissolution de l'échantillon (ΔH_{diss}) dans le solvant à la température T_C .

$$\Delta H_{ds}^{975} = \Delta H_{diss}^{975} + (H_{TC} - H_{TR})$$

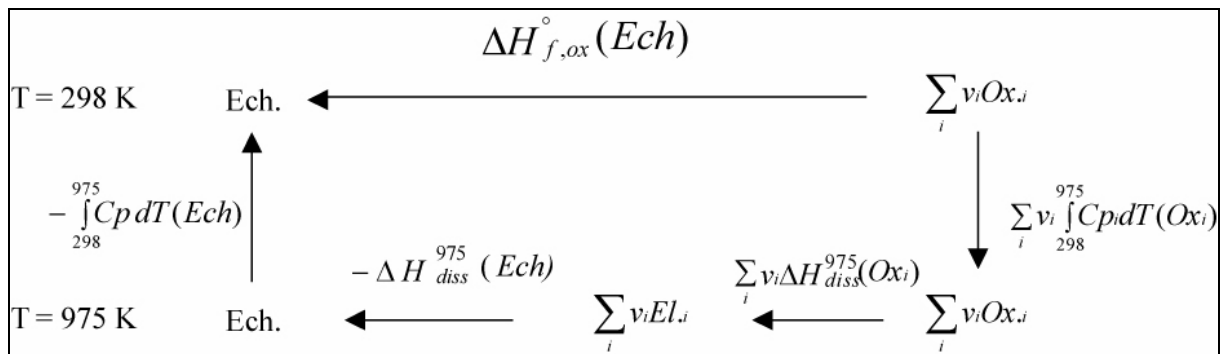
$$\Delta H_{ds}^{975} = \Delta H_{diss}^{975} + \int_{298}^{975} C_p \cdot dT$$

L'enthalpie de dissolution (ΔH_{diss}) comporte plusieurs termes : l'enthalpie de fusion du soluté, l'enthalpie de dissociation du soluté à l'état liquide sous forme d'entités généralement non identifiées, l'enthalpie de formation d'entités complexées avec celles du solvant modifiant ainsi la structure du liquide initial. Cette opération finalement fort complexe ne peut être étudiée dans les détails pour chaque système. Pour pouvoir écrire le cycle de réactions de dissolution menant à la réaction de formation à l'état standard (et à l'extraction de l'enthalpie de formation, $\Delta H_{f,298}^\circ(Ech)$ il faut pouvoir négliger les interactions dans le solvant c'est à dire considérer que l'enthalpie de mélange des solvants ayant déjà dissous les composés et

Chapitre 3 : Propriétés thermodynamiques d'analogues synthétiques au lanthane

constituants est nulle, ou bien, reproduire exactement les mêmes états finaux après dissolution. Cette hypothèse doit être vérifiée dans chaque cas expérimentalement aux concentrations dans le solvant étudiées, ce qui complique la procédure de mesure. L'hypothèse de non-interaction est aussi vérifiée lorsque les dissolutions sont considérées à dilutions strictement infinies. En calorimétrie de dissolution haute température en solvant borate de plomb, il a été maintes fois vérifié (e.g. Navrotsky, 1977) que les enthalpies de dissolution ne dépendent pas de la concentration dans le solvant dans la gamme de concentrations explorée et aux erreurs de mesure près. L'extrapolation à dilution infinie des mesures est alors aisée.

En considérant des dissolutions à dilution strictement infinies, il est alors possible d'extraire l'enthalpie de formation à partir de cycles de réactions suivants :



Il apparaît de ce cycle qu'en complétant les mesures de dissolution de l'échantillon par des mesures sur ses oxydes constitutifs ($\Delta H_{ds}^{975}(Ox_i)$), il est possible de calculer l'énergie de formation de l'échantillon par rapport aux oxydes ($\Delta H_{f,ox}^{298}(Ech)$),

$$\Delta H_{ox,298}^\circ(Ech) = \sum_i v_i \int_{298}^{975} Cp_i dT(Ox_i) + \sum_i v_i \Delta H_{diss}^{975}(Ox_i) - \Delta H_{diss}^{975}(Ech) - \int_{298}^{975} Cp dT(Ech)$$

$$\Delta H_{ox,298}^\circ(Ech) = \sum_i v_i \Delta H_{ds}^{975}(Ox_i) - \Delta H_{ds}^{975}(Ech)$$

Les oxydes de certains éléments étant particulièrement hygroscopiques ou encore difficilement dissociables, on a préféré dissoudre d'autres composés contenant ses éléments (hydroxyde, carbonate, silicate) désignés par «(c)».

Chapitre 3 : Propriétés thermodynamiques d'analogues synthétiques au lanthane

L'enthalpie de formation de l'échantillon par rapport aux composés ($\Delta H_{c,298}^{\circ}(Ech)$) s'écrit :

$$\Delta H_{c,298}^{\circ}(Ech) = \sum_i v_i \Delta H_{ds}^{975}(c_i) - \Delta H_{ds}^{975}(Ech)$$

Si on connaît les enthalpies de formation de ces composés par rapport à leurs éléments constitutifs ($\sum_i v_i \Delta H_{f,298}^{\circ}(c_i)$), il est alors possible de calculer l'enthalpie de formation de l'échantillon par rapport aux éléments ($\Delta H_{f,298}^{\circ}(Ech)$) :

$$\Delta H_{f,298}^{\circ}(Ech) = \Delta H_{c,298}^{\circ}(Ech) + \sum_i v_i \Delta H_{f,298}^{\circ}(c_i)$$

b) Protocole expérimental

Le calorimètre utilisé a été construit à Cambridge par M. Carpenter selon les plans de A. Navrotsky (1977) et installé à Bochum par W.A. Khal. Ce calorimètre est un modèle haute température qui permet de travailler à une température de 975K. Il est composé par un bloc calorimétrique cylindrique en acier, à l'intérieur duquel deux enceintes cylindriques en métal sont connectées aux piles thermoélectriques. Ces piles sont constituées par 64 thermocouples de type R (Pt/PtRh), gainés d'alumine, et montés en série. Le dispositif de mesure est constitué par une cellule en verre (environ un mètre de longueur) qui contient un tube en verre pour l'introduction des échantillons et l'extraction des volatiles libérés par la dissolution, et le creuset en platine avec le solvant dans un creuset en verre. Le calorimètre et le protocole de mesure sont schématisés sur la figure III-1.

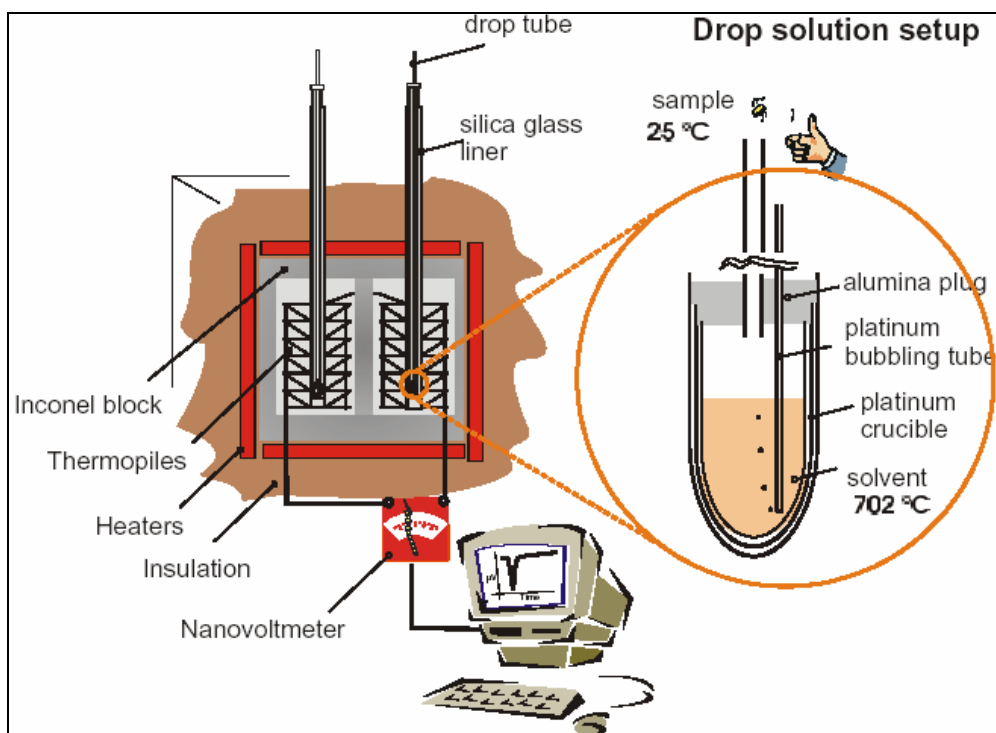


Figure III-1 : représentation schématique du dispositif expérimental de calorimétrie de dissolution haute température (d'après Navrotsky et al., 2002).

Les expériences de dissolution sont effectuées sur des pastilles de poudre d'échantillon de 1,5 mm de diamètre et de 5-8 mg. Le solvant est du borate de plomb ($2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$, 30g. dans chaque creuset en platine) à $T = 975 \text{ K}$. Bien que le solvant de molybdate de sodium à 975 K soit préconisé pour la dissolution des phases de terres rares (Helean and Navrotsky, 2002), le solvant de borate de plomb a été choisi, car il est plus adapté pour la dissolution des silicates (Navrotsky, 1977 ; Navrotsky et al., 1997, Helean and Navrotsky, 2002). Les pastilles d'échantillon sont lâchées dans le solvant via le tube en verre. Les mesures sont effectuées sous un flux d'Ar (pureté 4,8) de 90 ml/min ($1,5 \text{ cm}^3 / \text{sec}$) qui évacue les constituants volatiles, libérés par la dissolution des échantillons, hors du calorimètre (Navrotsky, 1994).

c) Traitement du signal

Les variations de température sont mesurées avec un nanovoltmètre Keithley (modèle 181, conditions : 20 mV, filtré). Un exemple de signal enregistré lors d'une dissolution est représenté sur la figure III-2.

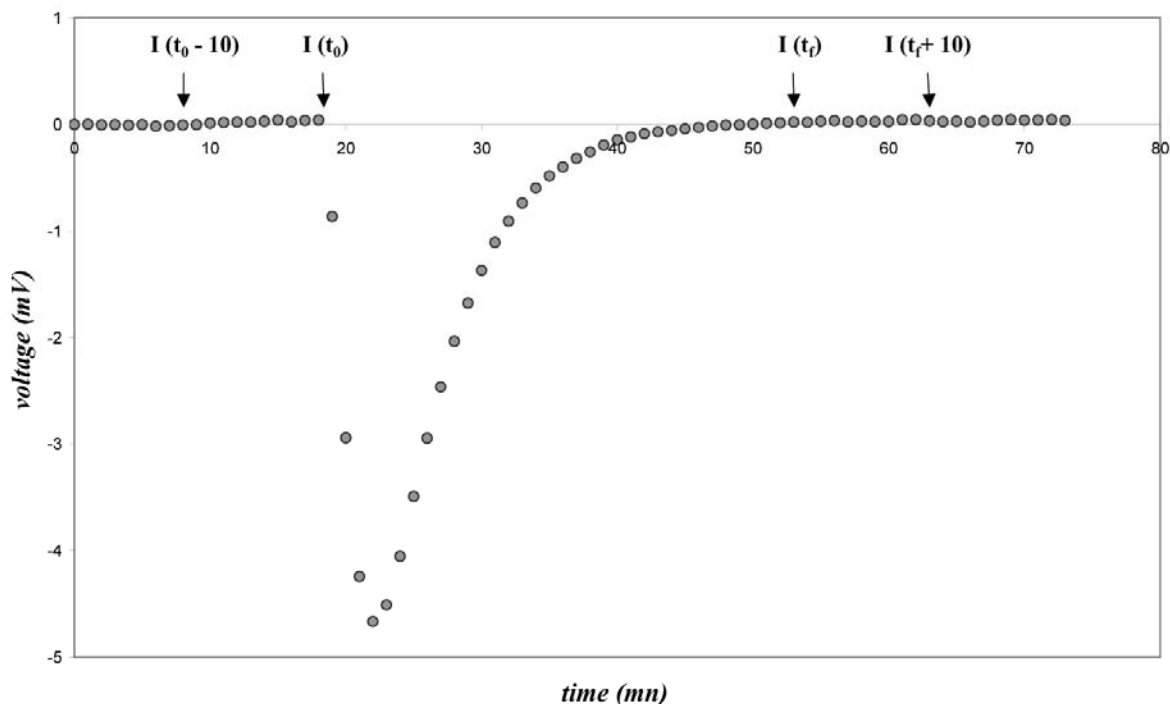


Figure III-2 : Exemple d'un signal de dissolution

L'énergie de dissolution est proportionnelle à l'intégration du signal entre le temps t_f et t_0 :

$$S_{ech} = I(t_f) - I(t_0)$$

Où $I(t_f)$ et $I(t_0)$ désigne l'intégration du signal aux temps t_f et t_0 (compté depuis $t = 0$)

La contribution de la ligne de base au signal de la dissolution ($S_{\text{ligne de base}}$) est calculé en moyennant le signal du calorimètre intégré sur 10 minutes avant l'introduction de l'échantillon ($I(t_0) - I(t_0-10)$) et 10 minutes après que celui-ci soit retourné sur la ligne de base ($I(t_f+10) - I(t_f)$). La ligne de base moyenne est calculée pour le temps de la dissolution (t_f-t_0) et soustraite au signal de l'échantillon (S_{ech}).

$$S_{\text{ligne de base}} = (t - t_0) * [(I(t_0) - I(t_0-10)) + (I(t_f+10) - I(t_f))]/2$$

$$S_{corr} = S_{ech} - S_{\text{ligne de base}}$$

Pour calibrer le signal électrique, des pastilles de platine équilibrées à température ambiante sont lâchées dans le solvant à 975 K dans chacune des deux cellules de mesure.

Chapitre 3 : Propriétés thermodynamiques d'analogues synthétiques au lanthane

Comme le platine ne se dissout pas dans le solvant, le signal mesuré, $S_{\text{corr}}(\text{Pt})$, correspond à l'énergie $(H_{\text{TC}} - H_{\text{TR}})_{\text{Pt}}$. Le facteur de calibration κ est donc déduit de l'expression :

$$\kappa = \frac{(H_{\text{TC}} - H_{\text{TR}})_{\text{Pt}}}{S_{\text{corr}}(\text{Pt})}$$

où $(H_{\text{TC}} - H_{\text{TR}})_{\text{Pt}}$ est calculé à partir du polynôme du C_p du platine (Robie et al., 1995)

Les facteurs de calibration mesurés pour chacune des deux cellules ($\sim 0,27 \text{ kJ.mV}^{-1}\text{min}^{-1}$) sont du même ordre que ceux obtenus par Kahl (2000) sur le même calorimètre ($0,28\text{-}0,30 \text{ kJ.mV}^{-1}\text{min}^{-1}$). Les énergies de dissolution dans le solvant s'obtiennent de l'équation suivante :

$$\Delta H_{ds}^{975} = \kappa * S_{\text{corr}}(\text{Ech})$$

Comme les échantillons sont équilibrés à des températures entre 290 et 293 K au lieu de 298,15 K avant leur dissolution, nous avons eu recours aux fonctions C_p mesurées des échantillons lanthanés et à ceux de leurs composants (Robie et al., 1995) pour corriger les énergies de dissolution :

$$\Delta H_{ds}^{975}(\text{corr}) = \Delta H_{ds}^{975} - \int_{\text{TR}}^{298} C_p.dT$$

2) Fonction C_p et Entropie par calorimétrie adiabatique

Les chaleurs spécifiques (C_p) à basses températures [30-300 K] ont été mesurées par calorimétrie adiabatique (LCP, Orsay) par Fabrice Brunet.

a) Principe

L'échantillon est chauffé à pression constante dans une enceinte adiabatique depuis des températures de 20-30 K jusqu'à 300 K environ par paliers de 2-3 K. En conditions adiabatiques, le C_p est obtenu à partir de la quantité de chaleur Q fournie entre t_0 et t_f , et de la mesure de l'augmentation de température ΔT de ce système (Annexe 2):

$$C_p = \frac{Q}{\Delta T}$$

D'après le troisième principe de la thermodynamique (Annexe 2), l'entropie peut être calculée par intégration de la courbe du C_p entre la température absolue 0 K et la température à l'état standard (298,15 K) :

$$S_{298,15}^{\circ} = \int_0^{298,15} \frac{C_p(T)}{T} .dT$$

b) Protocole expérimental

Les mesures ont été effectuées avec le calorimètre adiabatique du laboratoire de Chimie Physique (Orsay) construit et décrit par Pinvidic (1988) et par Brunet et al. (2004), dont la figure III-3 donne une représentation schématique.

De 5 à 7 grammes d'échantillon sont scellés dans un porte-échantillon en cuivre équipé d'un four (constantan) et suspendu au bloc thermique par des fils de nylon (mauvais conducteurs thermiques). Le bloc thermique et le porte-échantillon sont placés dans une enceinte sous vide ($P \cong 10^{-7}$ mbar) qui contient deux écrans adiabatiques (en cuivre). Ces écrans, maintenus à des températures identiques (ou légèrement inférieures) à celle de l'échantillon, limitent les échanges thermiques entre l'échantillon et le milieu extérieur.

Le refroidissement des échantillons se fait par l'introduction de liquides cryogéniques dans les dewars. Pour la gamme de température 10-90 K, le dewar interne est rempli d'hélium liquide ($T_{\text{fusion}} = 4,2$ K) et le dewar externe d'azote liquide. On utilise l'azote liquide introduit dans le dewar interne ($T_{\text{fusion}} = 70$ K) pour la gamme de température de 80-300 K.

La variation de température consécutive à la chauffe est déterminée à partir d'une résistance en Pt reliée à un ohmmètre de haute résolution (Keithley). La quantité de chaleur Q est fournie par effet Joule selon l'équation :

$$Q = \int U.I.dt$$

Où U et I désignent respectivement la tension et l'intensité de chauffage

Les variations de température sont acquises par paliers de 2-3 K pour des cycles de chauffe de 300 à 600 s.

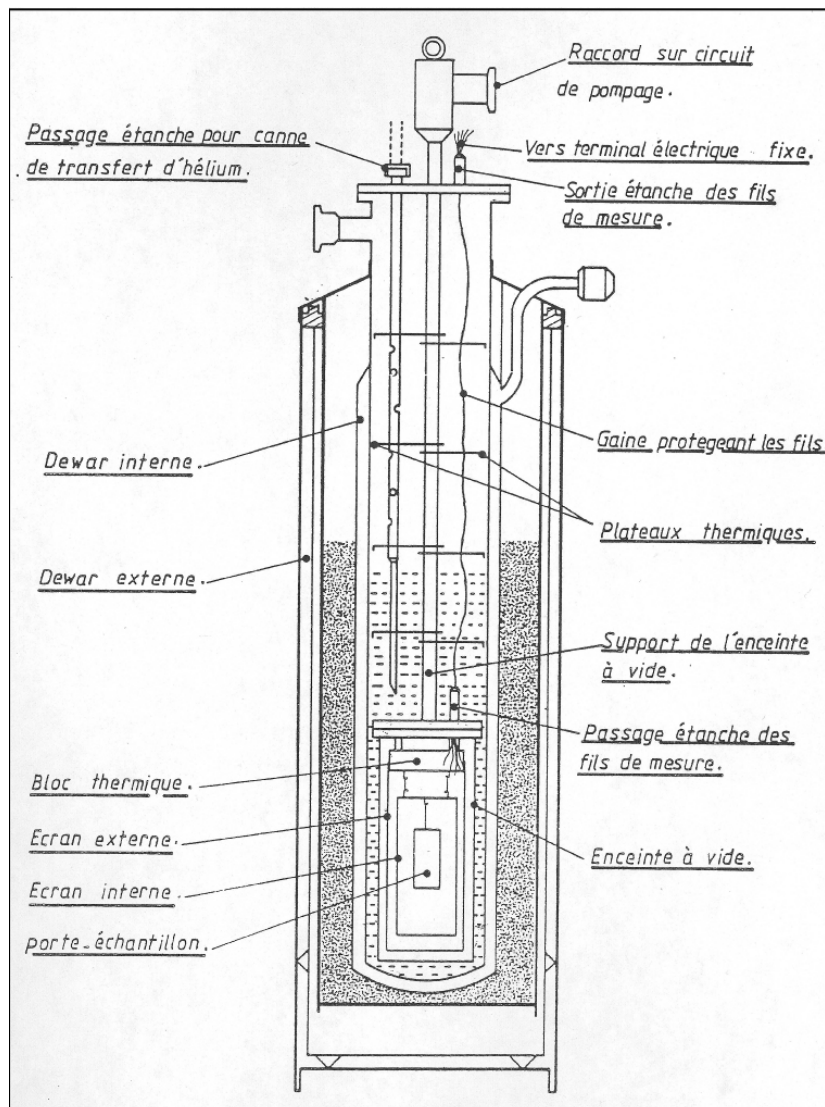


Figure III-3 : Représentation schématique du calorimètre adiabatique du LCP, Orsay (d'après Pindivic, 1988)

c) Traitement du signal

En l'absence d'échange thermique avec l'extérieur, on obtient le C_p molaire d'un échantillon C_{pE} [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$] de la mesure de la quantité de chaleur fournie et de son augmentation de température consécutive (pour n moles), en soustrayant le C_p du porte-échantillon, C_{pC} :

$$C_{pE} = \frac{C_{p_{C+E}} - C_{pC}}{n} = \frac{\left(\frac{Q}{\Delta T}\right)_{C+E} - \left(\frac{Q}{\Delta T}\right)_C}{n}$$

Chapitre 3 : Propriétés thermodynamiques d'analogues synthétiques au lanthane

Les données de C_p sont ajustées avec un polynôme du 9ème degré et extrapolées jusqu'à la température de 0 K selon une fonction cubique (fonction de Debye à basse température):

$$C_p = \alpha \cdot T^3$$

La justesse sur l'entropie est estimée à 1,5 % à partir de mesures sur le corindon ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, Merck) déterminées par Brunet et al. (2004) avec ce calorimètre.

3) Fonction C_p par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Ces mesures ont été effectuées avec l'aide de Petra Kluge au cours d'un séjour à l'Institut de Minéralogie et Pétrologie de l'université de Kiel en Allemagne.

a) Principe

La méthode de calorimétrie différentielle à balayage, en utilisant un calorimètre de type Perkin Elmer DSC 7, consiste à chauffer simultanément une référence et l'échantillon, placés dans deux fours disposés en parallèle dans l'enceinte du calorimètre. Les C_p sont déterminés à partir de la mesure de la différence de flux de chaleur ($\frac{dQ}{dt}$) entre la référence et l'échantillon soumis à une augmentation identique et constante de température ($\frac{dT}{dt}$) à pression atmosphérique. Cette méthode différentielle permet de s'affranchir de l'influence de perturbations thermiques qui affectent identiquement l'échantillon et la référence. D'après sa définition en annexe 2, le C_p se déduit de l'expression :

$$C_p \cdot \frac{dT}{dt} = \frac{dQ}{dt}$$

b) Protocole expérimental

Avant toute mesure, le calorimètre est calibré en température à partir des transitions de phase du cyclohexane à ($T = 186,09$ K et $T = 279,69$ K) pour les basses températures [143-321 K] et à partir de la température de fusion de l'indium ($T = 429,75$ K) et de la transition de

Chapitre 3 : Propriétés thermodynamiques d'analogues synthétiques au lanthane

phase du Li_2SO_4 ($T = 851,0 \text{ K}$) pour la gamme de haute température [343-923 K].

L'acquisition d'une courbe de C_p sur une gamme de température nécessite trois étapes :

- 1) Mesure du blanc, c'est à dire de la différence de flux de chaleur entre deux creusets

en or vides (dont un sert de référence): $(\frac{dQ}{dt})_{\text{mes1}}$

- 2) Calibration du flux de chaleur par la mesure entre la référence (creuset vide) et un

standard (creuset avec du corindon) : $(\frac{dQ}{dt})_{\text{mes2}}$

- 3) Mesure du flux de chaleur entre la référence et l'échantillon : $(\frac{dQ}{dt})_{\text{mes3}}$

Pour chaque balayage (blanc, calibration, échantillon), la référence est un creuset en or vide de diamètre voisin de 0,5 cm placé toujours dans le même four. Pour les balayages du standard et de l'échantillon, on utilise 20 à 50 mg de poudre confinés dans des creusets en or scellés.

On distingue deux gammes de températures (Figure III-4), une « basse température » [143-321 K] et une « haute température » [343-923 K].

Bien qu'il soit analytiquement possible de mesurer les C_p jusqu'à 923 K, les limites en température sont cependant imposées par la déstabilisation des échantillons. Pour chaque balayage, l'acquisition s'effectue par pas successifs d'intervalle de température de 100 K (Bosenick et al., 1996) illustrés sur la figure III-4. La mesure sur chaque intervalle (de 100 K) se subdivise en une ligne de base à température initiale pendant 2 minutes, la chauffe fixée à $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ et une ligne de base à température finale pendant trois minutes (Figure III-4).

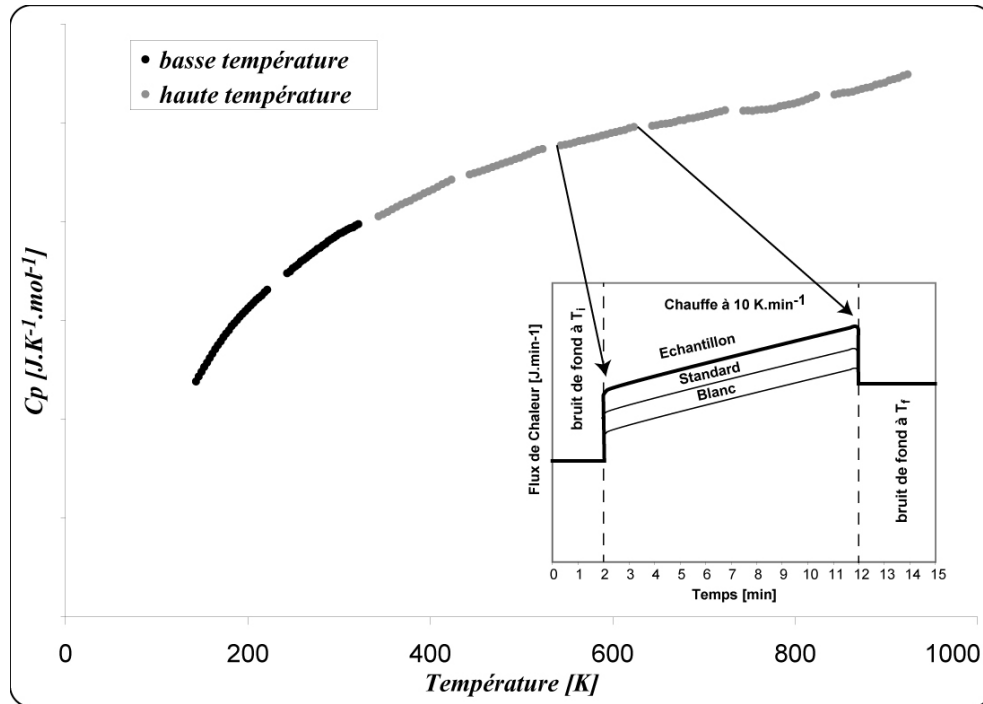


Figure III-4 : Exemple de courbe de Cp sur les gammes de basses (143-323 K) et hautes (343-923 K) températures découpé en intervalle de balayage de 100 K. Chaque intervalle est mesuré pour le blanc, le standard et l'échantillon, et se décompose en une ligne de base à température initiale et finale, et la chauffe à 10K.min⁻¹

c) Traitement du signal

Le signal est calibré afin de convertir le signal mesuré par le calorimètre $(\frac{dQ}{dt})_{mes}$ en flux de chaleur effectif $(\frac{dQ}{dt})$ tel que :

$$(\frac{dQ}{dt}) = \kappa \cdot (\frac{dQ}{dt})_{mes}$$

où κ désigne le facteur de calibration

Le facteur de calibration est obtenu à partir du flux de chaleur obtenu sur le standard pour chaque température, d'après l'expression :

$$(C_{pC} + C_{pS} - C_{pR}) \cdot \frac{dT}{dt} = \kappa \cdot (\frac{dQ}{dt})_{mes2}$$

où C_{pC} , C_{pS} et C_{pR} désignent respectivement les Cp [J.K⁻¹] du creuset en or vide, du corindon et de la référence

Chapitre 3 : Propriétés thermodynamiques d'analogues synthétiques au lanthane

Connaissant les valeurs de C_{pC} et C_{pR} (C_p de l'or, Robie et al., 1979) celui du corindon, C_S , (Ditmars and Douglas, 1971), le taux de chauffe $\frac{dT}{dt}$ et la valeur du flux de chaleur $(\frac{dQ}{dt})_{mes2}$, on obtient le facteur κ . La mesure du C_p de l'échantillon, C_E [$J.K^{-1}$] est déduite alors de l'expression suivante :

$$(C_p + C_{pE} - C_{pR}) \cdot \frac{dT}{dt} = \kappa \cdot (\frac{dQ}{dt})_{mes3}$$

En intégrant dans cette expression la formule du facteur κ et de la mesure du blanc

$$(C_p - C_{pR}) \cdot \frac{dT}{dt} = \kappa \cdot (\frac{dQ}{dt})_{mes1}$$

on détermine le C_{pE} de l'échantillon:

$$C_{pE} = C_{pS} \cdot \frac{(\frac{dQ}{dT})_{mes3} - (\frac{dQ}{dT})_{mes1}}{(\frac{dQ}{dT})_{mes3} - (\frac{dQ}{dT})_{mes2}}$$

Et le C_p molaire de l'échantillon :

$$C_p = \frac{C_{pE}}{n}$$

Les valeurs de C_p obtenues en fonction de la température définissent une courbe ajustée au polynôme proposé par Berman and Brown (1985) :

$$C_p(T) = C_p = k_0 + k_1 T^{-0.5} + k_2 T^{-2} + k_3 T^{-3} \text{ (avec } k_1 \text{ et } k_2 \leq 0)$$

Cette équation a été utilisée car elle reproduit de manière satisfaisante les données mesurées et assure une bonne extrapolation vers les hautes températures. En effet, ce formalisme assure que les valeurs de C_p calculées à hautes températures (proche de T_{fusion}) s'approchent de la limite prédite par le modèle vibratoires de Dulong et Petit :

$$C_p = 3 R + \frac{\alpha^2 VT}{\beta}$$

Où α et β désignent respectivement les coefficients d'expansion thermique et de compressibilité

Enfin ce formalisme permet d'intégrer ces données dans la base de données thermodynamiques à cohérence interne de Berman (1988) utilisée pour le calcul des relations de phase.

II Résultats

Les propriétés thermodynamiques déterminées sur la monazite, la britholite hydroxylée et la dissakisite dans le système chimique $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ font l'objet d'une publication (prête à la soumission). Les propriétés acquises pour les britholites fluorées sont récapitulées à la suite de cette publication. Toutes les énergies de dissolution haute température (drop solution) mesurées sont récapitulées avec leurs corrections de C_p dans l'annexe 3.

1) Article 3 : Propriétés thermodynamiques dans le système $\text{CaO-MgO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$

Résumé:

Les propriétés thermochimiques ont été déterminées pour des minéraux du système chimique $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$: la monazite, LaPO_4 , la britholite, $(\text{Ca}_2\text{La}_3(\text{SiO}_4)_3\text{OH})$, l'apatite silicatée au lanthane, et l'équivalent magnésien de l'allanite, la dissakisite, $(\text{CaLaMgAl}_2(\text{SiO}_4)_3\text{OH})$. Les enthalpies de formation ont été obtenues par calorimétrie de dissolution haute température (975 K) dans un solvant de borate de plomb (Bochum, Allemagne). Les enthalpies de formation de la dissakisite et de la britholite ainsi déterminées sont respectivement égales à $-6998,0 \pm 8,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ and $-7305,0 \pm 14,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$. La chaleur spécifique (C_p) de la monazite à basses températures [20-300 K] et pression atmosphérique a été mesurée par calorimétrie adiabatique (Orsay-France) permet d'extraire

Chapitre 3 : Propriétés thermodynamiques d'analogues synthétiques au lanthane

une valeur de la troisième loi d'entropie de $104,9 \pm 1,6 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Les chaleurs spécifiques (C_p) entre 143 et 723 K ont été déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC, Perkin Elmer, Kiel, Allemagne). Les résultats de la monazite sont en bon accord avec les valeurs préexistantes dans la littérature. Les enthalpies de formation obtenues par des cycles de dissolution avec du $\text{La}(\text{OH})_3$ montrent que celui-ci offre une alternative séduisante pour remplacer le La_2O_3 dont la dissolution demeure problématique dans le borate de plomb à 975 K. Les données acquises ont été introduites dans la base de Berman (1988), afin de modéliser les équilibres naturels. Les réactions calculées dans le système chimique $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ confirment l'existence d'un champ de la monazite à basse température.

Monazite-(La) Stability and Phase relations in the La_2O_3 -CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-P₂O₅-H₂O System : A Calorimetric study

E. JANOTS¹, F. BRUNET¹, M. BURCHARD² AND L. CEMIC³

¹Laboratoire de Géologie, ENS-CNRS, 24 rue Lhomond F-75005 Paris-France

²Institut für Geologie, Mineralogie und Geophysik, Ruhr-Universität Bochum, Germany

³Institut für Geowissenschaften der Universität Kiel Olshausenstraße 40 D-24098 Kiel. Germany

Abstract

Thermochemical properties have been determined for synthetic phases, LaPO_4 , monazite, $\text{Ca}_2\text{La}_3(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$, britholite (apatite structure), and $\text{CaLaMgAl}_2(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$, dissakisite, the Mg-equivalent of allanite which is the main LREE-bearing silicate in metamorphic rocks. Formation enthalpies were obtained by high-temperature drop-solution calorimetry using a Tian-calvet twin calorimeter (Bochum, Germany) at 975 K using lead borate as solvent. Formation enthalpy of dissakisite and britholite are $-6996,2 \pm 11.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ and $-7296.0 \pm 11.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$, respectively. Third-law entropy value of $104.9 \pm 1.6 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ was retrieved from low-temperature heat-capacity measured on synthetic LaPO_4 with an adiabatic calorimeter in the 30-300K range. Heat capacities (C_p) were measured in the 143 - 323 K and 341 - 723 K ranges with an automated Perkin-Elmer DSC 7. In this study, $\text{La}(\text{OH})_3$ appeared as suitable for drop-solution high-temperature calorimetry in lead borate solvent at 975 K and was used as input in thermodynamic cycles to derive formation enthalpy. We suggest that $\text{La}(\text{OH})_3$ could be an attractive alternative to La_2O_3 for HT dissolution calorimetry. Calculation of phase relations in La_2O_3 -CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-P₂O₅-H₂O system using TWQ (Berman, 1992) and the thermochemical data retrieved here, reveals a low temperature field for LaPO_4 which transforms into dissakisite (allanite equivalent) and hydroxylapatite in the 200 – 400 °C range. This result is actually in good agreement with monazite phase relations in low-grade metapelites.

Introduction

Among accessory minerals, monazite, the light rare earth-element (LREE) phosphate (LREEPO_4), has focussed the attention because of its potential for dating magmatic and metamorphic rocks using the U-Th-Pb systematics. In metapelitic rocks, monazite stability (and geochronology) has long been thought to be restricted to medium and high-grade metamorphic rocks typically at and above greenschist facies conditions (see Spear and Pyle, 2002 for a review). At lower grade (including diagenesis), monazite is mostly considered as unstable (Overstreet, 1967) or as detrital when it occurs (e.g. Suzuki et al., 1994). However, recent studies show that monazite could crystallize under subgreenschist and low-temperature blueschist conditions (Rasmussen et al., 2001) and Janots et al., 2005, respectively) or even during diagenesis (Evans and Zalasiewicz, 1996; Evans et al., 2002). These latter studies are mostly based on in-situ U-Pb and Th-Pb data and mineral assemblages evolution along a metamorphic transect (Janots et al., 2005). We propose here to address low-temperature monazite stability through phase equilibria calculation in a simplified pelitic chemical system (sub-system), La_2O_3 -CaO-MgO- Al_2O_3 - SiO_2 - P_2O_5 - H_2O . The study of the phase relations in this system is also relevant to high-level nuclear waste disposal since it includes monazite (LaPO_4) and britholite-(La) which exhibit two mineral structures envisaged as potential waste form (Boatner, 1988 and Weber et al., 1979, respectively). Mineral stability calculation in a multi-component system offers a mean to evaluate the durability of these analogues in a geochemical environment.

In a first stage, calorimetric data have been collected on three synthetic mineral analogues to serve as input data for phase-relations calculation: LaPO_4 , britholite ($\text{Ca}_2\text{La}_3(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$), the La-bearing silicate apatite, and dissakisite ($\text{CaLaMgAl}_2(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$), the Mg-equivalent of allanite which is the main LREE-bearing silicate in metamorphic rocks. Formation enthalpy, third-law entropy and C_p function have been derived from high-temperature solution calorimetry, low-temperature adiabatic calorimetry and differential scanning calorimetry, respectively.

Sample synthesis and characterisation

Britholite-(La), $\text{Ca}_2\text{La}_3(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$, and dissakisite, $\text{CaLaMgAl}_2(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$, have been synthesised hydrothermally from stoichiometric tetraethylorthosilicate-based gels calcinated, beforehand, at 1073 K (ambient pressure) and held at 873 K and 150 MPa for 30 days in a

Chapitre 3 : Propriétés thermodynamiques d'analogues synthétiques au lanthane

cold-seal vessel (see Brunet, 1995 for experimental details). $\text{La}(\text{OH})_3$ was synthesized hydrothermally from La_2O_3 (99.99%) at 773 K and 140 MPa for 8 days. Synthetic monazite, LaPO_4 , was prepared by J.M. Montel (LMTG, Toulouse, France) according to the following procedure : in a first stage, a precipitate is obtained by adding phosphoric acid to a lanthanum nitrate solution. The precipitate which, after drying was identified as rhabdophane-(La), $\text{LaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, was baked at 1525 K overnight, monazite is then produced. In a last stage, monazite crystals are grown in a $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$ flux for one week at 1273 K, the flux is removed by dissolution in hot water.

Lattice parameters of all experimental products were retrieved from Siemens D5000 data collected at the Institute of Geosciences (Kiel University, Germany) using Le Bail fitting (GSAS package, Larson et van Dreele, 2000), they are displayed and compared to literature data in Table 1. of (Ni, 1995), (Oberti et al., 2001) and (Rouse and Peacor, 1993), respectively.

Table 1 : Lattice parameters of monazite, britholite and dissakisite derived using Le Bail fitting. One sigma errors given by the software are indicated in parentheses.

Sample	a	b	c	α	β	γ	V (\AA^3)
Monazite	6,8405 (3)	7,0765 (3)	6,5098 (3)	90	103,292 (2)	90	306,68 (2)
Britholite	9,672 (4)	9,659 (5)	7,1190 (4)	90	90	120,02 (8)	575,8 (6)
Dissakisite	8,881 (5)	5,627 (4)	10,104 (6)	90	90	114,76 (5)	458,5 (5)

In addition, crystal morphology and grain size were characterised using scanning electron microscopy (Hitachi S-2500). Synthetic britholite-(La) form elongated grains (1-5 μm), probably along the hexagonal apatite *c*-axis. Dissakisite ($P2_1/m$) displays prismatic morphology with crystals of 1-2 μm across (Fig. 1). The monazite sample used for calorimetric measurements consists of homogeneous grains with sizes of ca. 50 μm (Fig. 2).

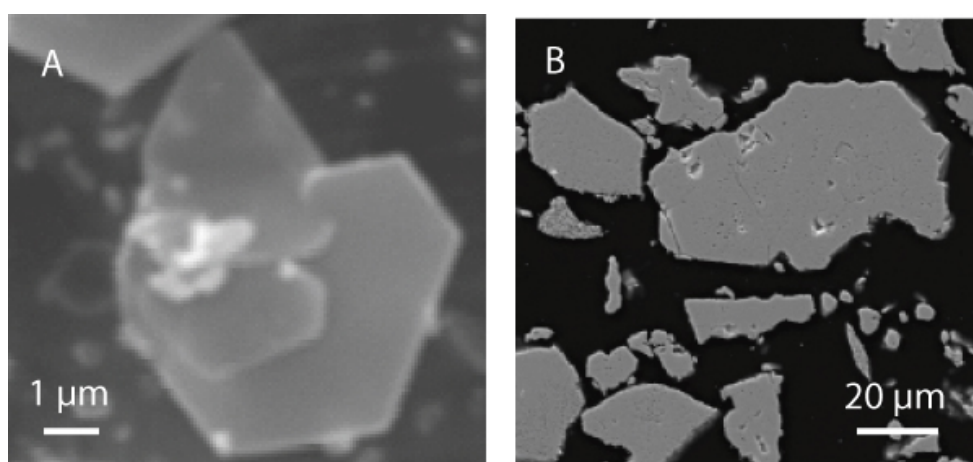


Figure 2 : SEM microphotographs of synthetic crystals of (A) dissakisite and (B) monazite

In order to achieve the reaction cycles required to retrieve formation enthalpy data, additional sample powders were used for drop-solution measurements : α -Al₂O₃ (Merck, %) annealed at 1300°C and stored under dry conditions, CaCO₃ (Aesar, 99.99%) and spinel MgAl₂O₄ (Kanto, 99.9 %). In addition, gem-quality specimen (mineral collection of the Ruhr-University, Bochum, Germany) were used: Brazilian quartz (99.9% purity), wollastonite, Ca_{2.98-3.00}Si_{3.00-3.03}O₃, from Kropfmuhl (Germany) and spinel, Mg_{1.02}Zn_{0.01}Cr_{0.03}Al_{1.94}O₄, from Myanmar (Burma).

Calorimetric methods

Low-Temperature Adiabatic Calorimetry

Heat capacity of synthetic monazite, LaPO₄, was measured between 30 and 300 K on 10.6 grams of sample using the low-temperature adiabatic calorimeter described in (Brunet et al., 2004). The calorimeter is equipped with two adiabatic shields and the sample temperature is measured with a platinum resistance. The powder sample is loaded under an He stream in a copper cell. Each experiment consists of a continuous temperature scan using 2 to 4 K steps and heating cycles of 300 to 600 seconds under a pressure of $\sim 10^{-7}$ mbar. Heat capacity of the sample is obtained after subtracting the copper-cell contribution (see Brunet et al., 2004 for the heat capacity of the empty cell). Cp accuracy is estimated to +/- 0.8 J.mol⁻¹.K⁻¹ based on measurements on a reference compounds (α -Al₂O₃, Furukawa et al., 1956). This accuracy can be converted into an entropy uncertainty (σ) of around 1.5 % (Brunet et al., 2004).

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Heat capacities (Cp) were measured in the 143 - 323 K and 341 - 923 K ranges with an automated Perkin-Elmer DSC 7 (Institute of Geosciences, Kiel University, Germany). Temperature calibration, purge gas and other technical details are found in Bosenick et al. (1996) and Bertoldi et al. (2001) for the measurements in the high-temperature and low-temperature regions, respectively. Measurements are performed on 20 to 55 mg of sample placed in a gold pan (6-mm diameter) and covered with a thin gold lid. A heat-capacity datum is obtained by measuring alternatively, a blank (empty pan), a standard for calibration (pan loaded with corundum) and the sample of interest (pan with sample). Heat capacity were collected in step-scanning mode as described in Bosenick et al. (1996), with a heating rate of 10 K.min⁻¹. The Cp-calibration factor is obtained from synthetic corundum measurements,

using the Cp-function by Ditmars and Douglas (1971). Correction for Au-pan weight differences is calculated using the gold Cp polynomial by Robie et al. (1979).

High-temperature drop-solution calorimetry

Formation enthalpies were derived from high-temperature drop-solution calorimetry ((Navrotsky, 1997)) in the Tian-Calvet twin calorimeter described by Kahl and Maresch, (2001) and located at the Institut for Geology, Mineralogy and Geophysics (Ruhr University, Bochum, Germany). Sample pellets of 5 to 8 mg are dropped from room temperature (290-293 K) into a lead-borate solvent (2 PbO.B₂O₃) held at the calorimeter temperature (975 K). Measurements are performed under dynamic conditions (Navrotsky et al., 1994), i.e. under an argon stream (flow rate of 1.5 cm³.s⁻¹), since volatile-bearing phases are investigated (e.g. carbonates and hydroxides). Before each set of measurements (typically, five measurements on both calorimeter sides), platinum scraps (30 mg) are dropped into the solvent in order to determine the calorimeter calibration factor. Since samples are equilibrated, before being dropped, at a temperature between 290 and 293 K instead of 298.15 K (reference temperature), measured drop-solution enthalpy (ΔH_{ds}) are corrected using the Cp function of the sample, either tabulated (CaCO₃, Al₂O₃, SiO₂, MgAl₂O₄ and CaSiO₃) in Robie et al. (1995) or measured here by DSC (britholite, dissakisite, La(OH)₃ and monazite),.

Results

Heat capacity data

The molar heat-capacity of the following lanthanum phases: monazite, britholite (fluorine-free), dissakisite and lanthanum hydroxide, was measured by DSC, temperature range, sample weight and Cp functions (Berman and Brown, 1985) are recapitulated in Table 2.

Table 2: Sample weight, temperature range and number of DSC-runs used for heat capacity measurement of each sample. k0, k1, k2, k3 are the coefficients of the Cp polynomial proposed by Berman and Brown (1985) which has been used to fit the Cp data.

Sample	weight (mg)	T-range (K)	N [Tlow]	N [Tsup]	k0	k1	k2	k3
Monazite	38.7	143-723	5	5	202.53936	-1747.54846	-0.00665078	13.471835.8
Britholite	19.9	143-623	5	4	603.36086	-1924.21096	-9992947.52	812546226
Dissakisite	43.82	143-623	4	4	650.0	-2650.0	-1669015213	16.69

Chapitre 3 : Propriétés thermodynamiques d'analogues synthétiques au lanthane

In addition, monazite molar heat-capacity was measured from 30 K up to 300 K using adiabatic calorimetry (Table 3). Cp data from 30 to 300 K are fitted to a 9th order polynomial and extrapolated down to absolute temperature using a cubic temperature approximation ($C_p = \alpha.T^3$). Integration of these $C_p(T)/T$ functions between 40 to 298.15 K, and 0 to 40 K, respectively, yields a third-law entropy (S°_{298}) of 104.9 (1.6) J.mol⁻¹.K⁻¹ for LaPO₄. Recently, Thiriet et al. (2005) proposed a LaPO₄ entropy of 108.24 J. mole⁻¹ K⁻¹ from adiabatic data collected in the 2 – 380 K range. This entropy value is consistent with ours if a 1.5 % uncertainty is considered, what actually falls in the uncertainty range (1-3%) proposed by Thiriet et al. (2005) for their Cp measurements. Accordingly, we will consider the mean third-law entropy value of 106.6 J.mole⁻¹K⁻¹ for LaPO₄, hereafter. Combining adiabatic and DSC data, the Cp function of monazite could be determined in the 30 - 723 K range with around 150 K overlap between the two independent datasets acquired on the same sample.

Chapitre 3 : Propriétés thermodynamiques d'analogues synthétiques au lanthane

Table 3 : heat capacity (Cp) in J.K⁻¹.mol⁻¹ of monazite, LaPO₄, measured using adiabatic calorimetry

T (K)	Cp	T (K)	Cp	T (K)	Cp	T (K)	Cp	T (K)	Cp	T (K)	Cp
28,1	1,67	82,9	35,86	134,4	58,08	162,9	67,90	211,3	80,50	270,7	94,06
30,2	1,97	84,0	36,55	134,5	58,80	163,8	68,11	212,5	80,72	271,2	93,95
32,3	2,97	84,0	36,46	135,3	58,48	164,9	67,88	213,5	81,05	272,4	94,69
34,5	4,59	85,1	37,09	136,1	58,71	165,7	68,63	214,4	81,16	273,0	94,83
36,8	7,03	86,2	37,83	136,1	58,48	166,8	70,31	215,6	81,56	273,5	94,17
38,9	8,68	86,3	38,06	137,4	59,17	167,6	69,39	216,3	81,40	274,7	95,17
40,7	9,83	86,8	39,95	137,8	59,54	168,7	69,32	217,7	81,87	277,1	96,07
42,3	10,38	88,5	39,22	138,0	59,45	169,4	70,10	218,2	82,23	278,2	95,86
43,9	12,40	90,7	40,93	139,4	60,02	170,6	68,79	219,8	82,12	278,2	95,98
46,4	15,14	92,7	41,16	139,5	59,89	171,3	70,06	220,2	82,95	279,4	96,71
47,9	15,00	94,7	42,00	139,6	59,88	172,6	71,59	221,9	82,36	280,6	96,44
49,4	16,46	96,6	42,87	140,2	60,45	173,1	70,59	222,2	83,08	280,6	96,12
49,7	15,54	98,5	43,72	141,2	60,72	174,4	71,39	224,1	83,24	281,7	97,12
50,8	17,39	100,4	44,44	141,2	60,79	174,9	71,64	224,3	82,77	282,9	96,96
51,2	16,87	102,3	45,39	141,5	60,25	176,3	71,89	226,3	83,85	283,0	96,34
52,6	17,83	104,1	46,43	142,7	61,91	176,7	72,08	226,4	83,76	284,1	96,25
54,0	18,76	105,9	47,38	142,8	61,29	178,2	72,24	228,4	83,98	285,2	96,86
55,3	19,47	107,7	47,80	142,9	61,46	178,5	72,13	228,6	85,07	285,3	97,49
56,6	20,17	109,5	48,40	143,5	61,44	180,0	72,63	230,4	84,33	286,4	97,49
57,9	21,12	111,2	48,80	144,5	61,86	180,3	72,71	230,8	84,99	287,5	97,51
58,8	21,66	112,9	49,59	144,6	62,08	181,9	73,41	232,4	85,26	287,6	98,02
59,2	21,97	114,6	50,53	145,2	64,03	182,1	73,55	233,1	85,52	288,5	99,29
60,5	23,09	116,3	51,06	145,5	61,96	183,7	73,84	234,4	86,52	288,7	98,82
60,5	22,72	117,7	51,60	146,1	62,26	183,9	74,11	235,3	86,31	290,0	98,76
61,7	23,63	118,0	51,93	146,4	62,79	185,5	74,17	237,5	86,93	291,0	99,44
62,2	23,84	118,4	52,05	147,5	62,77	185,7	74,41	238,4	87,25	292,3	99,02
63,2	24,74	119,6	52,61	147,7	64,88	187,4	74,85	239,7	87,46	292,9	99,24
63,8	24,97	119,6	52,56	147,7	63,24	187,4	75,24	240,4	87,62	294,6	99,04
64,7	25,80	120,1	52,55	148,4	63,37	189,2	75,24	240,8	88,46	295,1	99,65
65,4	25,97	121,2	53,42	149,3	63,45	189,2	75,88	241,9	88,94	296,7	100,19
66,2	26,81	121,3	53,42	149,5	63,60	191,0	75,89	242,4	88,30	296,9	100,24
66,9	26,82	121,7	52,77	150,2	64,23	191,0	75,68	243,3	88,56	298,2	101,55
67,6	27,44	122,9	53,62	150,4	64,04	192,7	76,49	244,0	87,74	298,5	100,83
68,4	27,92	123,2	54,21	151,5	63,92	192,8	76,08	245,8	89,05	300,3	101,33
68,4	27,81	123,3	53,36	152,3	64,87	194,4	76,48	246,0	88,02		
69,0	28,25	124,5	54,57	152,6	65,48	194,6	76,53	248,2	88,31		
69,8	28,56	124,9	54,03	153,2	63,84	196,2	76,77	248,2	89,69		
70,4	28,99	125,4	55,04	153,4	64,45	196,2	77,44	250,4	88,66		
71,2	29,35	125,6	54,80	154,3	65,45	196,3	77,11	250,7	89,92		
71,8	29,55	126,6	54,91			197,9	77,48	253,1	91,03		
72,5	30,04	127,4	55,56	155,0	64,71	198,1	77,45	255,6	91,51		
73,1	30,53	127,6	55,84	155,4	65,05	198,4	77,47	258,0	92,00		
73,8	30,66	128,2	56,24	156,2	65,90	199,6	77,85	260,4	91,85		
74,4	30,95	129,2	56,23	157,0	65,20	200,0	77,76	262,8	92,37		
75,7	31,64	129,8	56,55	157,3	65,72	200,5	77,95	263,8	92,59		
76,9	32,23	129,8	56,64	158,1	66,28	201,3	78,71	265,2	92,46		
78,2	33,05	130,9	56,97	159,0	66,01	202,7	78,43	266,1	93,42		
79,4	33,75	131,4	56,94	160,1	67,15	204,9	78,92	267,6	93,25		
80,5	34,45	132,7	57,52	161,0	66,49	207,1	79,40	268,4	94,11		
81,7	35,15	132,9	58,41	162,0	67,20	209,2	79,93	270,0	94,16		

These Cp data are plotted as a function of temperature in Figure 2 along with data from previous studies (*i.e.* Thiriet et al., 2005 and Tsgareishvili and Gvelesia, 1973).

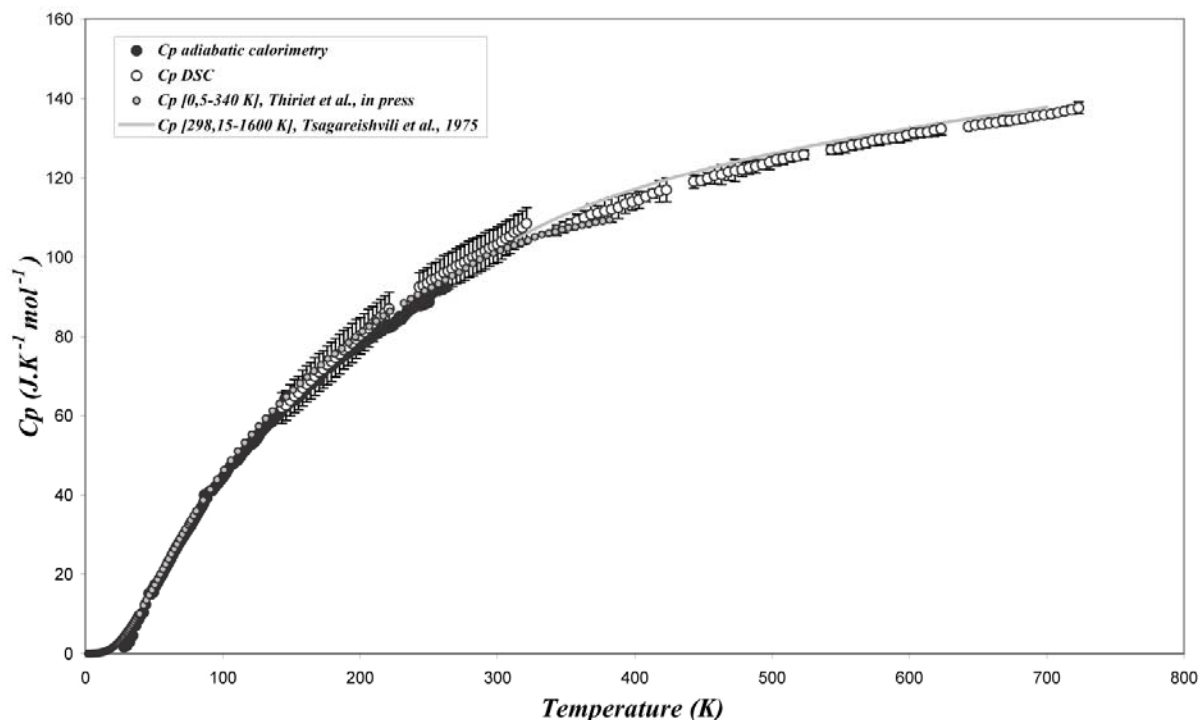


Figure 2 : LaPO_4 heat capacity measured using LT adiabatic calorimetry (30-300 K) and DSC (143-723 K). Data from Thiriet et al. (2005) and Tsagareishvili and Gvelesia (1973) are plotted for comparison.

Heat-capacity data for britholite and dissakisite could not be measured above 623 K due to decomposition (dehydration) in the vicinity of that temperature. For the same reason, $\text{La}(\text{OH})_3$ heat-capacity could be measured up to 323 K only. Mean C_p value averaged over three to five DSC temperature scans are listed with their two standard deviation of the mean in Appendix A. The precision for low-temperature and superambient DSC data is estimated to around 2-7 % and 1-3 %, respectively (Fig. 2 and Fig. 3a, 3b, 3c). The heat-capacity data for $\text{La}(\text{OH})_3$ are consistent (within +/- 3%) with previous adiabatic measurements (Chirico and Westrum, 1980, Fig. 3).

For further thermochemical calculation, the heat-capacity function of all phases (apart from that of $\text{La}(\text{OH})_3$) measured by differential scanning calorimetry was fitted to the C_p -polynomial proposed by Berman and Brown (1985) : $C_p = k_0 + k_1T^{-0.5} + k_2T^{-2} + k_3T^{-3}$ (Table 2, Fig. 3).

Chapitre 3 : Propriétés thermodynamiques d'analogues synthétiques au lanthane

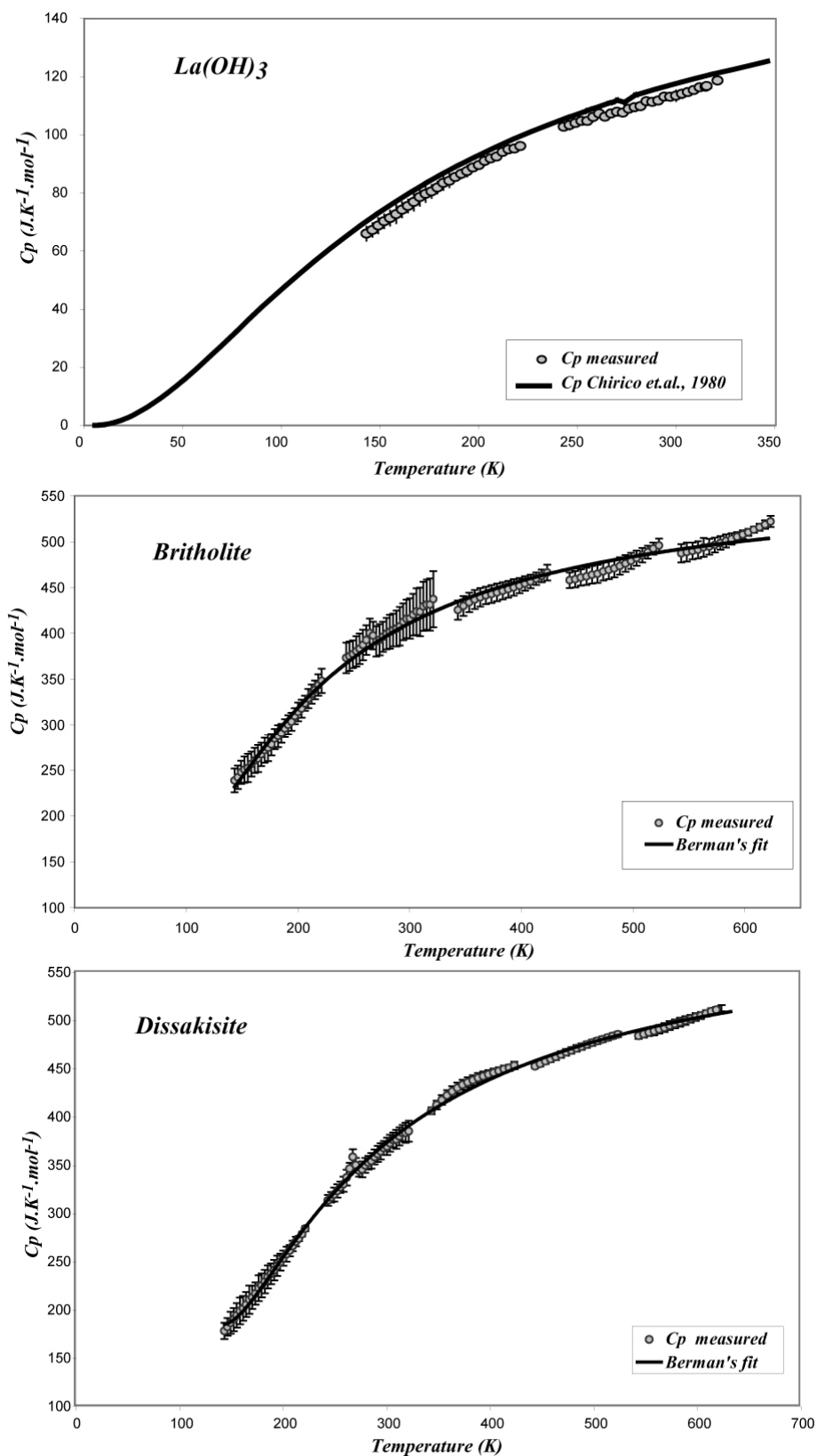


Figure 3: DSC data obtained on La(OH)_3 , britholite-(La) and dissakisite-(La) with the corresponding fit to Berman and Brown's polynomial (1985).

Formation-enthalpy data

Drop-solution enthalpies (ΔH_{ds}) for monazite, britholite, dissakisite and their reactant phases were measured in lead borate solvent at 975 K (Table 4). The reaction cycle used to derive britholite formation enthalpy $\Delta H_{f,298}^\circ$ is given as an example in Table X. Volatile components (H_2O and CO_2) are assumed to be totally released by the lead borate melt (Navrotsky et al., 1994) and flushed by the argon stream (*i.e.* under dynamic conditions). The dissolution enthalpy of $CaCO_3$ (Table 4) is consistent with published data obtained under dynamic conditions (Navrotsky et al., 1994; Kahl and Maresch, 2001).

Table 4: Corrected drop-solution enthalpies (ΔH_{ds}) and comparison to literature data

Sample	ΔH_{ds} (kJ.mol ⁻¹)	Corresponding literature data (kJ.mol ⁻¹)
Britholite-(OH), Ca ₂ La ₃ (SiO ₄) ₃ OH	510.5 ± 5.9 (14)	
Dissakisite, CaLaMgAl ₂ (SiO ₄) ₃ OH	565.4 ± 4.7 (10)	
La(OH) ₃	170.5 ± 3.8 (14)	
Monazite, LaPO ₄	142.1 ± 3.3 (8)	141.7 ± 1.25 (6) ^(a)
Calcite, CaCO ₃	190.9 ± 0.8 (17)	191.1 ± 1.1 (7) ^(b) ; 194.1 ± 0.9 ^(c) ; 193.4 ± 0.7 (10) ^(d) ; 189.6 ± 1.1 (9) ^(e)
Corundum, Al ₂ O ₃	107.8 ± 1.9 (7)	107.4 ± 1.2 (22) ^(b) ; 108.0 ± 1.0 ^(c) ; 106.4 ± 0.5 (8) ^(f) ; 107.9 ± 1.0 (8) ^(d)
Quartz, SiO ₂	38.8 ± 1.1 (8)	38.8 ± 0.8 (9) ^(b) ; 38.4 ± 0.8 ^(c) ; 39.1 ± 0.3 (9) ^(d) ; 40.0 ± 0.2 (6) ^(g)
Spinel, MgAl ₂ O ₄	Nat : 165.7 ± 1.8 (10) Syn : 164.9 ± 0.2 (2)	^(h) 165.9
Wollastonite, CaSiO ₃	105.8 ± 3.1 (8)	105.4 ± 0.7 (8) ^(g)

ΔH_{ds} from (a) Ushakov et al., 2001(b) Kahl and Maresch, 2001(c) Grevel et al., 2001 (d) Kiseleva et al., 1996(e) Navrotsky et al., 1994 (f) McHale et al., 1997 (g) Chai and Navrotsky, 1993. Value (h) corresponds to a calculated ΔH_{ds} from ΔH_f values of spinel at 997 K (Charlu et al., 1975), $\Delta H_{(298-975)}$ of spinel (Robie et al., 1995). Drop-solution enthalpies for spinel are presented for natural (Nat) and synthetic (Syn) samples. Numbers in parentheses correspond to the number of drop-solution measurements. Reported uncertainties are two standard deviations of the mean.

The reaction cycle presented for britholite (Table 5) involves $CaCO_3$ and yields a formation enthalpy of -7305.0 ± 14.5 kJ.mol⁻¹.

Table 5: Thermochemical cycle used to derive the standard enthalpy of formation from the elements $\Delta H_{f,el(298)}$ of britholite, Ca₂La₃(SiO₄)₃(OH).^(a) Robie et al., 1995^(b) Cordfunke et al., 1990

Reaction		ΔH (kJ.mol ⁻¹)
Ca ₂ La ₃ (SiO ₄) ₃ (OH) ₍₂₉₈₎ → Ca ₂ La ₃ (SiO ₄) ₃ (OH) ₍₉₇₅₎	(1) ΔH_{ds} Ca ₂ La ₃ (SiO ₄) ₃ (OH)	510.5 ± 5.9
CO ₂₍₂₉₈₎ → CO ₂₍₉₇₅₎	(2) $\Delta H_{[298-975]}CO_2$	32.3
CaCO ₃₍₂₉₈₎ → CaCO ₃₍₉₇₅₎	(3) $\Delta H_{ds} CaCO_3$	190.9 ± 0.8
La(OH) ₃₍₂₉₈₎ → La(OH) ₃₍₉₇₅₎	(4) $\Delta H_{ds} La(OH)_3$	170.5 ± 3.8
SiO ₂₍₂₉₈₎ → SiO ₂₍₉₇₅₎	(5) $\Delta H_{ds} SiO_2$	39.3 ± 1.1
H _{2O(298)} → H _{2O(975)}	(6) $\Delta H_{[298-975]}H_2O$	25.2
2CaCO ₃₍₂₉₈₎ + 3 La(OH) ₃₍₂₉₈₎ + 3 SiO ₂₍₂₉₈₎ → Ca ₂ La ₃ (SiO ₄) ₃ (OH) ₍₂₉₈₎ + 2CO ₂₍₂₉₈₎ + 4H _{2O(298)}	(7) $\Delta H_{ox,298}^\circ Ca_2La_3(SiO_4)_3(OH)$	334.2
$\Delta H(7) = -\Delta H(1) - 2\Delta H(2) - 4\Delta H(6) + 2\Delta H(3) + 3\Delta H(4) + 3\Delta H(5)$		
C ₍₂₉₈₎ + 1/2O ₂₍₂₉₈₎ → CO ₂₍₂₉₈₎	(8) $\Delta H_f^\circ CO_2^{(a)}$	-393,5 ± 0.1
Ca ₍₂₉₈₎ + C ₍₂₉₈₎ + 3/2O ₂₍₂₉₈₎ → CaCO ₃₍₂₉₈₎	(9) $\Delta H_f^\circ CaCO_3^{(a)}$	-1207,4 ± 1.3
La ₍₂₉₈₎ + 3/2O ₂₍₂₉₈₎ + 3/2 H ₂₍₂₉₈₎ → La(OH) ₃₍₂₉₈₎	(10) $\Delta H_f^\circ La(OH)_3^{(b)}$	-1415.5 ± 1.4
Si ₍₂₉₈₎ + O ₂₍₂₉₈₎ → SiO ₂₍₂₉₈₎	(11) $\Delta H_f^\circ SiO_2^{(a)}$	-910,7 ± 1.0
H ₂₍₂₉₈₎ + 1/2O ₂₍₂₉₈₎ → H _{2O(298)}	(12) $\Delta H_f^\circ H_2O^{(a)}$	-241,8 ± 0.0
2Ca ₍₂₉₈₎ + 3La ₍₂₉₈₎ + 3Si ₍₂₉₈₎ + 0.5H ₂₍₂₉₈₎ + 6.5O ₂₍₂₉₈₎ → Ca ₂ La ₃ (SiO ₄) ₃ (OH) ₍₂₉₈₎	(13) $\Delta H_f^\circ Ca_2La_3(SiO_4)_3(OH)$	-7305.0 ± 14.5
$\Delta H(13) = \Delta H(7) - 2\Delta H(8) - 4\Delta H(12) + 2\Delta H(9) + 3\Delta H(10) + 3\Delta H(11)$		

Chapitre 3 : Propriétés thermodynamiques d'analogues synthétiques au lanthane

A second cycle built up with CaSiO_3 instead of CaCO_3 yields $\Delta H_{f,298}^\circ = -7308.7 \pm 15.1$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for britholite. The good consistency between the formation enthalpy derived from these two reaction cycles validates the assumption of CO_2 degassing out of the solvent. In a similar way, the dissakisite formation enthalpy derived using CaCO_3 or CaSiO_3 are very consistent, -6998.0 ± 8.3 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and -6999.8 ± 8.2 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively.

In the four reaction cycles mentioned above, La_2O_3 is considered as reactant and literature data for La_2O_3 drop-solution enthalpy are used in the cycle (solution-enthalpy value from Bularzik et al. (1991) and Cp function from Robie et al., 1979). The use of the drop-solution enthalpy of $\text{La}(\text{OH})_3$, measured here (Table 6), instead of the La_2O_3 literature value leads to a formation enthalpy of -7305.0 ± 14.5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ instead of -7298.4 ± 10.8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for britholite and -6998.0 ± 8.3 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ instead of 6995.8 ± 7.7 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for dissakisite. Examination of lead borate solvent after dissolution reveals no evidence of undissolved particles or reaction products of $\text{La}(\text{OH})_3$. $\text{La}(\text{OH})_3$ appears as suitable for high-temperature dissolution experiments in lead borate solvent and, actually, it offers an interesting alternative to La_2O_3 which shows a sluggish dissolution and an exothermic enthalpy of solution in lead borate at 975 K (Helean and Navrotsky, 2002).

Monazite formation enthalpy was derived using the ΔH_{ds} value for P_2O_5 taken from Ushakov et al. (2001). Reaction cycles with both $\text{La}(\text{OH})_3$ and La_2O_3 yielded -1977.8 ± 3.9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and -1975.6 ± 4.1 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively. These values compare well with dissolution data in $3\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{MoO}_3$ solvent (-1970.7 ± 1.8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) and with acidic solubility data (-1962 ± 8), (Marinova et al., 1976). There is some discrepancy with aqueous acidic data interpreted by Ushakov et al. (2001) as an effect of the inaccurate thermodynamic properties for the considered aqueous species (Rat'kovskii et al., 1973 ; Marinova et al., 1973).

Table 6: Reactions used for the calculation of standard enthalpy of formation $\Delta H_f(298)$ and results obtained for britholite, dissakisite and monazite.

Reaction	$\Delta H_f(298)$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Britholite, $\text{Ca}_2\text{La}_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$	
(1) $2 \text{CaCO}_3 + 3 \text{La}(\text{OH})_3 + 3 \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ca}_2\text{La}_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH}) + 2 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	-7305.0 ± 14.5
(2) $2 \text{CaSiO}_3 + 3 \text{La}(\text{OH})_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ca}_2\text{La}_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH}) + 4 \text{H}_2\text{O}$	-7308.7 ± 15.1
(3) $2 \text{CaCO}_3 + 1.5 \text{La}_2\text{O}_3^{(a)} + 3 \text{SiO}_2 + 0.5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_2\text{La}_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH}) + 2 \text{CO}_2$	-7298.4 ± 10.8
Dissakisite, $\text{CaLaMgAl}_2(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$	
(4) $\text{CaCO}_3 + \text{La}(\text{OH})_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 + 3 \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaLaMgAl}_2(\text{SiO}_4)_3(\text{OH}) + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-6998.0 ± 8.3
(5) $\text{CaSiO}_3 + \text{La}(\text{OH})_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 + 2 \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaLaMgAl}_2(\text{SiO}_4)_3(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$	-6999.8 ± 8.2
(6) $\text{CaCO}_3 + 0.5 \text{La}_2\text{O}_3^{(a)} + \text{MgAl}_2\text{O}_4 + 3 \text{SiO}_2 + 0.5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaLaMgAl}_2(\text{SiO}_4)_3(\text{OH}) + \text{CO}_2$	-6995.8 ± 7.7
Monazite, LaPO_4	
$\text{La}(\text{OH})_3 + 0.5 \text{P}_2\text{O}_5^{(b)} \rightarrow \text{LaPO}_4 + 1.5 \text{H}_2\text{O}$	-1977.8 ± 3.9
$0.5 \text{La}_2\text{O}_3^{(a)} + 0.5 \text{P}_2\text{O}_5^{(b)} \rightarrow \text{LaPO}_4$	-1975.6 ± 4.1

(a) calculated from ΔH_s at 997 K from Bularzik et al. (1991) and $\Delta H_{(298-975)}$ from Robie et al. (1979)

(b) Ushakov et al., 2001

Implication for the monazite stability in metapelites

(N.b. this section is in preparation and is therefore not ready for submission)

The thermochemical data derived in this study (Table 7) were input in the internally consistent database by Berman (1988). The $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ system in which phase relations were calculated, does not include some major components as FeO and Fe_2O_3 as well as alkali (Na_2O and K_2O). Therefore, iron bearing minerals will be represented by their end-member Mg-counterpart and micas will be ignored in this first attempt of establishing a petrogenetic grid including La-bearing minerals.

Table 7 : Thermochemical data input in the (internally consistent) thermochemical dataset (TWQ) of Berman (1988) in order to derive phases diagram

Phase	ΔHf° (kJ.mol ⁻¹)	S° (J.K.mol ⁻¹)	k0	k1	k2	k3 (.10 ⁻⁸)	$\Delta\text{G}^\circ\text{f}$ (kJ.mol ⁻¹)
Monazite	-1972,8	106,5	202,5	-1747,5	-6,651.10 ⁻³	1,35	-1858,4
Britholite-OH	-7305,0	434,3	603,4	-1924,2	-9,994.10 ⁶	81,32	-6924,1
Dissakisite	-6998,0	309,9	650,0	-2650,0	-16,640.10 ⁶	16,69	-6998,

The consideration of P_2O_5 (for monazite-(La) and florencite) led us to incorporate to Berman's database some phosphate minerals. Mg-phosphate thermochemical data are taken from the Leyx et al. (in prep.): $\text{Mg}_2\text{PO}_4\text{OH}$ (althausite, holtedahlite et wagnérite-OH), $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (farringtonite et Mg-sarcopside) and phosphoellenbergerite, ideally, $\text{Mg}_{14}\text{P}_8\text{O}_{38}\text{H}_8$. Hydroxylapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ as well as berlinite, AlPO_4 , are taken from Robie et al. (1978). Lazulite thermochemical data, $\text{MgAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ are from Schmid-Beurmann (personal comm.) and Brunet et al. (2004). For all phosphate data, red phosphorus is the standard state for phosphorus. Stable reaction curves are plotted in Figure 4. All the minerals involved in the calculated phase relations are considered as end-members with an activity equal to unity. This is obviously a gross approximation which must be kept in mind when interpreting these phase relations.

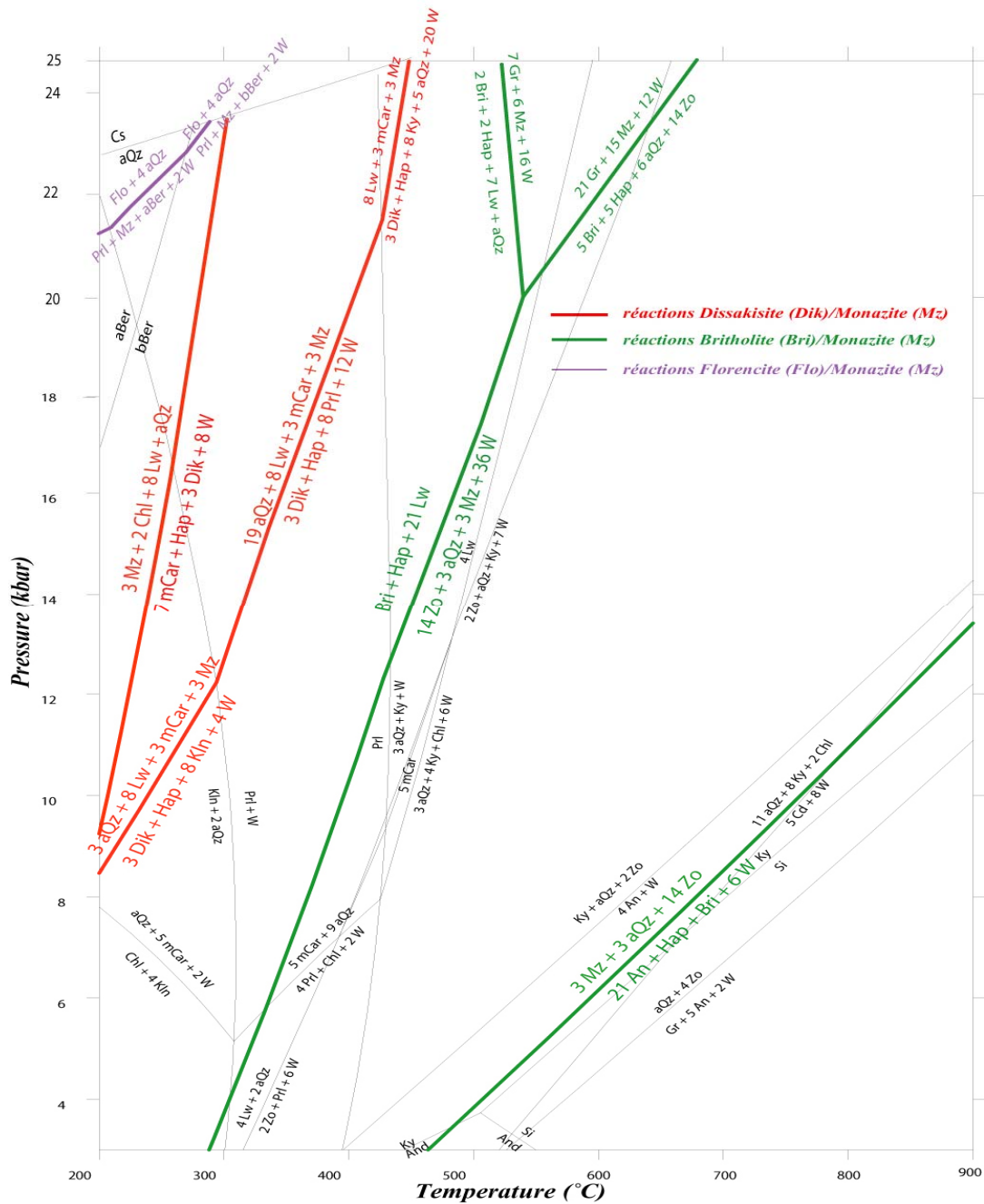


Figure 4: Phase relations in the La₂O₃-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-P₂O₅-H₂O system. Reactions involving lanthanum are highlighted. Abb. monazite (Mz), hydroxylapatite (Hap), quartz (aQz), kaolinite (Kln), Chlinochlore (Chl), lawsonite (Lw), dissakisite (Dik), berlinite (aBer), coesite (Cs), pyrophyllite (Prl), Mg-carpholite (mCar), britholite-(OH) (Bri), kyanite (Ky), cordierite (Cd), zoïsite (Zo), clino-zoïsite (cZo), garnet (Gt), andalusit (And), florencite-(La) (Flo), sillimanite (Si) and water (w).

Phase relations (Fig. 4) show a field for monazite which is restricted to low-temperature conditions (8 kbar, 200°C to 25 kbar, 450°C). Interestingly, monazite breaks down into a phase assemblage that includes dissakisite and hydroxyapatite. Although these phase relations

have been established only tentatively, they show some agreement with natural data since they confirm the possibility of a low-temperature stability field for monazite. In keeping with, the LT-HP field of monazite derived here, the Ca required to form apatite from monazite is provided by lawsonite. Partition coefficient of REE between allanite and apatite is sufficiently high (550) to consider that no significant REE will partition into apatite (Hermann, 2002). However, one should question whether a dissakisite end-member can be considered as the product of monazite breakdown in a calcium-bearing environment. A clue is found in the calculation of exchange reactions between clinozoisite and dissakisite *e.g.* in a metapelitic assemblage (Fig. 5). An ideal solid-solution (REE in the A2 site, Rouse et al., 1993) was assumed. Figure 5 shows that dissakisite field strongly expands when XLa (XLa = La/Ca in dissakisite) decreases slightly (from 0.99 to 0.95). This indicates that epidotes in equilibrium with monazite should be REE-rich.

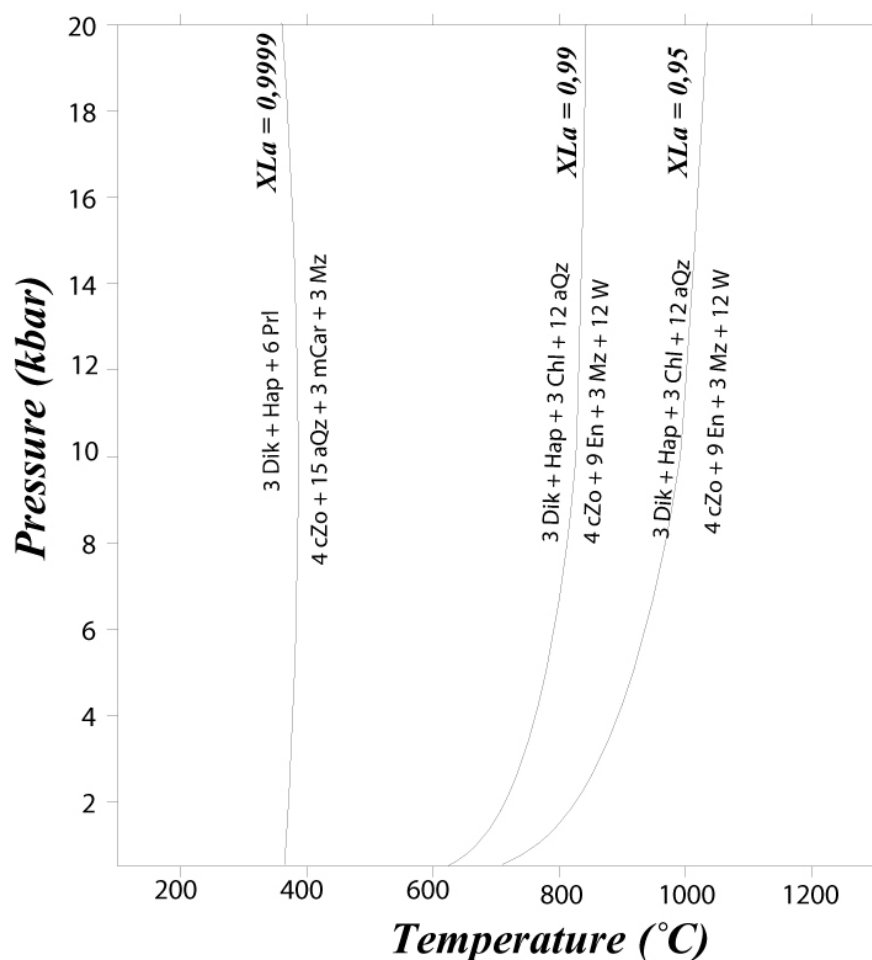


Figure 5 : Examples of clinozoisite / dissakisite exchange reactions at various $X_{La} = \frac{La}{Ca}$ (in dissakisite).

Chapitre 3 : Propriétés thermodynamiques d'analogues synthétiques au lanthane

Actually, in metapelites where monazite is an accessory phase, it will be consumed at low grade (to form Ca-poor allanite) so that REE-content in epidote is no longer buffer by this mineral allowing the growth of a Ca-rich component.

We have also tested the influence of the presence of carbonates on monazite phase relations at low grade. Actually, carbonates are good candidates to supply the required Ca to form hydroxylapatite at the expense of monazite. Furthermore, Wing et al. (2003) proposed that allanite breakdown into monazite involves decarbonation reactions. Figure 6 shows phase relations obtained using the same database but adding Ca and Mg- carbonates. Fluid is still considered as pure water and REE-carbonates are ignored due to the lack of thermochemical data for these phases. Figure 6 shows numerous reactions at low grade where monazite plus carbonate react to form dissakisite plus hydroxylapatite. Interestingly, these reactions occur at moderate pressure in the 200 – 400 °C range. These results tend to indicate that the low-grade monazite field derived in the CO₂-free system is not restricted to high pressure as soon as carbonates are involved.

Chapitre 3 : Propriétés thermodynamiques d'analogues synthétiques au lanthane

properties were successfully derived for La-dissakisite and lanthanum OH-britholite (formation enthalpy and heat capacity). Knowledge of monazite entropy offers the possibility to approximate the entropy of unknown La-bearing phases. The thermochemical data obtained in this study were input in a thermodynamic database (Berman, 1988) in order to calculate phase relations in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ system. They seem to be consistent with the existence of a low-grade field for monazite with interesting consequences for dating low grade rocks using the U-Th-Pb systematics (Rasmussen et al., 2001); Janots et al., 2005; Evans and Zalasiewicz, 1996; Evans et al., 2002) . Finally, the thermochemical data obtained in this study can serve as reference to model the behaviour of high-level nuclear waste disposal in geological-like environment assuming lanthanum as an analogue of some high-level actinides.

Chapitre 3 : Propriétés thermodynamiques d'analogues synthétiques au lanthane

APPENDIX A: Summary of all Cp data obtained by DSC

T [K]	Cp	2 σ	T [K]	Cp	2 σ	T [K]	Cp	2 σ	T [K]	Cp	2 σ	T [K]	Cp	2 σ
Monazite														
143.15	61.89	3.86	218.15	86.05	4.26	312.15	106.20	4.22	463.15	120.78	2.52	603.15	131.26	1.47
146.15	62.50	3.71	221.15	86.98	4.11	315.15	106.75	4.12	468.15	121.44	2.07	608.15	131.36	1.27
149.15	63.79	3.97	243.15	92.48	3.55	318.15	107.44	4.21	473.15	121.81	2.78	613.15	131.54	1.27
152.15	64.86	4.14	246.15	92.88	3.82	321.15	108.47	4.07	478.15	122.04	1.76	618.15	131.95	1.53
155.15	65.65	4.23	249.15	93.48	3.89	343.15	106.72	1.34	483.15	122.48	1.71	623.15	132.90	1.58
158.15	66.90	4.43	252.15	94.22	4.05	348.15	107.50	1.41	488.15	122.88	1.62	643.15	132.90	0.69
161.15	67.93	4.58	255.15	94.59	4.19	353.15	108.30	1.37	493.15	123.31	1.14	648.15	133.26	0.48
164.15	68.75	4.62	258.15	95.22	4.26	358.15	109.12	1.61	498.15	123.89	1.78	653.15	133.45	0.61
167.15	69.89	4.80	261.15	96.03	4.27	363.15	109.89	1.83	503.15	124.51	1.53	658.15	133.77	0.81
170.15	70.86	4.90	264.15	96.49	4.43	368.15	110.75	2.61	508.15	124.73	1.33	663.15	133.91	0.92
173.15	71.64	4.77	267.15	97.04	4.32	373.15	111.09	1.85	513.15	125.33	1.34	668.15	134.34	1.20
176.15	72.69	4.96	270.15	97.74	4.44	378.15	111.61	2.90	518.15	125.44	1.13	673.15	134.37	1.00
179.15	73.62	4.99	273.15	98.16	4.57	383.15	111.99	3.22	523.15	125.83	1.17	678.15	134.63	0.92
182.15	74.59	4.90	276.15	98.72	4.58	388.15	112.59	2.86	543.15	127.04	1.19	683.15	134.94	0.99
185.15	75.53	5.05	279.15	99.42	4.56	393.15	113.44	2.44	548.15	127.41	1.45	688.15	135.28	0.78
188.15	76.62	5.01	282.15	99.95	4.67	398.15	113.93	2.02	553.15	127.76	1.53	693.15	135.63	0.82
191.15	77.42	4.88	285.15	100.42	4.54	403.15	114.41	2.16	558.15	128.22	1.26	698.15	135.80	0.78
194.15	78.31	4.96	288.15	100.97	4.48	408.15	115.25	1.29	563.15	128.49	1.26	703.15	135.98	0.79
197.15	79.41	4.91	291.15	101.58	4.59	413.15	115.97	1.12	568.15	128.81	1.24	708.15	136.41	0.74
200.15	80.18	4.64	294.15	102.26	4.55	418.15	116.62	2.68	573.15	129.29	1.27	713.15	136.78	0.86
203.15	81.09	4.64	297.15	102.67	4.34	423.15	116.97	2.99	578.15	129.65	1.38	718.15	137.10	1.16
206.15	82.18	4.71	300.15	103.20	4.45	443.15	119.06	1.63	583.15	129.74	1.20	723.15	137.61	1.47
209.15	83.16	4.44	303.15	103.88	4.41	448.15	119.30	1.18	588.15	130.02	1.23			
212.15	84.14	4.36	306.15	104.72	4.30	453.15	119.84	1.45	593.15	130.20	1.33			
215.15	84.98	4.37	309.15	105.21	4.34	458.15	120.57	2.15	598.15	130.75	1.48			
Britholite														
143.15	178.60	8.37	206.15	261.75	5.92	288.15	359.01	7.75	388.15	440.87	5.06	508.15	480.79	2.96
146.15	182.80	9.11	209.15	266.61	5.48	291.15	362.05	8.35	393.15	442.73	4.76	513.15	482.58	2.84
149.15	187.02	11.38	212.15	271.18	4.98	294.15	364.78	8.41	398.15	444.54	4.35	518.15	484.35	2.81
152.15	190.43	12.03	215.15	274.40	2.76	297.15	368.22	7.33	403.15	446.30	4.12	523.15	486.01	2.93
155.15	194.77	12.74	218.15	279.00	2.64	300.15	369.91	9.04	408.15	448.13	3.80	543.15	484.51	3.34
158.15	199.41	13.93	221.15	284.62	2.66	303.15	373.24	8.69	413.15	450.05	3.90	548.15	486.30	3.59
161.15	201.88	12.83	243.15	313.95	5.63	306.15	376.59	7.81	418.15	451.39	3.38	553.15	488.13	3.88
164.15	205.99	12.94	246.15	317.22	5.37	309.15	377.23	9.78	423.15	453.74	3.96	558.15	489.50	4.62
167.15	211.10	14.62	249.15	319.96	7.26	312.15	380.28	9.36	443.15	453.04	2.64	563.15	491.32	4.57
170.15	213.48	12.01	252.15	323.81	6.90	315.15	383.83	8.47	448.15	455.56	2.89	568.15	492.98	4.56
173.15	217.30	11.50	255.15	327.54	5.88	318.15	383.96	10.44	453.15	458.20	3.07	573.15	495.13	4.50
176.15	222.95	13.38	258.15	330.77	7.95	321.15	385.64	10.71	458.15	460.51	3.20	578.15	496.84	4.56
179.15	225.85	12.42	261.15	337.55	8.10	343.15	406.82	3.55	463.15	462.75	3.37	583.15	498.46	4.65
182.15	229.71	12.06	264.15	346.85	6.09	348.15	412.83	4.48	468.15	465.09	3.42	588.15	500.31	4.42
185.15	234.43	11.92	267.15	358.98	8.06	353.15	418.00	5.03	473.15	467.39	3.43	593.15	502.11	4.13
188.15	237.72	10.74	270.15	350.40	7.60	358.15	422.66	5.52	478.15	469.41	3.48	598.15	504.05	3.98
191.15	241.54	10.55	273.15	344.71	6.18	363.15	426.83	5.63	483.15	471.48	3.49	603.15	505.59	3.74
194.15	246.03	10.52	276.15	346.07	8.16	368.15	430.44	5.53	488.15	473.32	3.44	608.15	507.67	3.32
197.15	249.92	8.75	279.15	350.25	7.80	373.15	433.79	5.21	493.15	475.44	3.31	613.15	509.78	3.28
200.15	253.94	7.79	282.15	353.10	7.06	378.15	436.34	5.13	498.15	477.30	3.26	618.15	511.54	3.15
203.15	258.12	7.75	285.15	354.99	8.12	383.15	438.43	5.17	503.15	479.12	3.17	623.15	513.12	3.21
Dissakisite														
143.15	238.75	12.97	206.15	323.94	8.25	288.15	405.39	19.54	388.15	448.22	9.11	508.15	485.33	7.87
146.15	242.29	12.73	209.15	329.17	10.37	291.15	407.72	20.98	393.15	450.23	8.85	513.15	488.64	7.07
149.15	247.67	12.73	212.15	334.04	10.45	294.15	412.70	20.08	398.15	452.10	8.28	518.15	492.52	6.55
152.15	250.61	14.32	215.15	338.52	10.11	297.15	415.95	21.03	403.15	454.42	7.87	523.15	495.94	7.49
155.15	252.36	15.36	218.15	343.82	11.65	300.15	416.42	21.95	408.15	456.58	7.46	543.15	487.43	10.03
158.15	256.68	13.67	221.15	348.30	13.24	303.15	420.51	22.74	413.15	459.61	6.87	548.15	488.79	10.34
161.15	260.68	13.81	243.15	373.41	16.58	306.15	423.88	25.46	418.15	462.77	6.91	553.15	489.93	9.09
164.15	262.84	14.82	246.15	375.21	15.97	309.15	423.58	26.38	423.15	466.43	8.61	558.15	491.21	9.39
167.15	267.28	12.82	249.15	377.47	15.01	312.15	429.53	26.74	443.15	458.04	8.53	563.15	493.89	10.32
170.15	271.87	13.70	252.15	380.68	16.57	315.15	431.38	27.25	448.15	459.09	8.82	568.15	494.61	8.71
173.15	274.45	14.68	255.15	383.43	16.57	318.15	431.45	28.43	453.15	461.01	8.85	573.15	496.42	8.02
176.15	278.22	11.97	258.15	387.45	16.66	321.15	437.47	30.58	458.15	462.18	9.44	578.15	498.68	7.35
179.15	284.50	11.37	261.15	392.78	16.17	343.15	425.56	10.53	463.15	464.05	9.60	583.15	500.90	7.07
182.15	287.45	12.48	264.15	400.47	15.75	348.15	429.95	10.77	468.15	465.05	9.89	588.15	503.04	6.25
185.15	290.74	10.68	267.15	397.78	15.13	353.15	433.95	10.54	473.15	467.59	9.84	593.15	505.43	5.03
188.15	296.37	10.17	270.15	391.49	16.50	358.15	436.94	10.26	478.15	469.32	9.99	598.15	507.86	4.54
191.15	300.41	10.41	273.15	393.19	16.99	363.15	439.39	10.03	483.15	470.97	9.72	603.15	510.25	3.78
194.15	303.75	9.76	276.15	396.38	16.34	368.15	441.49	9.57	488.15	473.48	9.53	608.15	513.11	3.54
197.15	309.90	8.67	279.15	399.85	17.14	373.15	442.96	9.67	493.15	476.30	9.15	613.15	515.88	3.94
200.15	314.50	10.12	282.15	401.85	18.43	378.15	444.70	9.57	498.15	479.07	8.79	618.15	518.78	4.67
203.15	318.06	9.71	285.15	403.72	17.83	383.15	446.45	9.33	503.15	482.09	8.24	623.15	522.09	6.01
La(OH)3														
143.15	66.00	2.49	176.15	80.52	2.26	209.15	92.51	0.98	261.15	107.32	1.14	294.15	113.14	0.95
146.15	67.27	2.37	179.15	81.86	2.05	212.15	94.11	1.29	264.15	106.24	0.57	297.15	113.07	1.10
149.15	68.77	2.71	182.15	83.43	2.41	215.15	95.01	0.97	267.15	107.36	0.40	300.15	113.49	1.83
152.15	70.28	2.44	185.15	84.22	2.32	218.15	95.29	0.92	270.15	107.95	0.74	303.15	114.12	1.50
155.15	71.35	2.62	188.15	85.47	1.39	221.15	96.16	0.67	273.15	107.62	0.55	306.15	114.71	0.72
158.15	72.72	3.09	191.15	86.57	1.60	243.15	102.79	1.24	276.15	108.96	1.32	309.15	115.43	0.52
161.15	74.23	2.64	194.15	87.54	1.92	246.15	103.37	1.52	279.15	109.51	1.41	312.15	116.36	1.32
164.15	75.51	2.26	197.15	88.76	1.08	249.15	104.09	1.37	282.15	109.87	0.64	315.15	116.58	0.77
167.15	7													

REFERENCES

- Bertoldi, C., Benisek, A., Cemic, L. and Dachs, E., 2001. The heat capacity of two natural chlorite group minerals derived from differential scanning calorimetry. *Physics and Chemistry of Minerals*, 28(5): 332-336.
- Berman, R.G. and Brown, T.H., 1985. Heat capacity of minerals in the system Na₂O-K₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-H₂O-CO₂: representation, estimation, and high temperature extrapolation. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 89, 168-183.
- Boatner L.A., Sales B.C., 1988. Monazite in Radioactive waste forms for the future, eds W. Lutze and R.C. Ewing, Elsevier, 8, 495-564.
- Bosenick, A., Geiger, C.A. and Cemic, L., 1996. Heat capacity measurements of synthetic pyrope-grossular garnets between 320 and 1000 K by differential scanning calorimetry. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 60(17): 3215-3227.
- Brunet, F., Chopin, C., 1995. Bearthite, Ca₂Al(PO₄)₂OH : stability, thermodynamic properties and phase relations. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 121: 258-266.
- Brunet, F., Morineau, D. and Schmid-Beurmann, P., 2004. Heat capacity of lazulite, MgAl₂(PO₄)₂(OH)₂, from 35 to 298 K and a (S-V) value for P₂O₅ to estimate phosphate entropy. *Mineralogical Magazine*, 68(1): 123-134.
- Bularzik, J. et al., 1991. Energetics of La₂-xSrxCuO_{4-y} Solid-Solutions (0.0≤x≤1.0). *Journal of Solid State Chemistry*, 93(2): 418-429.
- Chai, L.A. and Navrotsky, A., 1993. Thermochemistry of Carbonate-Pyroxene Equilibria. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 114(2): 139-147.
- Charlu, T.V., Newton, R.C. and Kleppa, O.J., 1975. Enthalpies of Formation At 970 K of Compounds in System MgO-Al₂O₃-SiO₂ From High-Temperature Solution Calorimetry. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 39(11): 1487-1497.
- Chirico, R.D. and Westrum, E.F., 1980. Thermophysics of the Lanthanide Hydroxides .1. Heat-Capacities of La(OH)₃, Gd(OH)₃, and Eu(OH)₃ From Near 5-K to 350-K Lattice and Schottky Contributions. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 12(1): 71-85.
- Cordfunke, E.H.P., Konings, R.J.M. and Ouweltjes, W., 1990. The Standard Enthalpies of Formation of Hydroxides .4. La(OH)₃ and LaOOH. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 22(5): 449-452.
- Ditmars, D.A. and Douglas, T.B., 1971. Measurement of Relative Enthalpy of Pure Alpha-Al₂O₃ (Nbs Heat Capacity and Enthalpy Standard Reference Material No 720) From 273 to 1173 K. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section a-Physics and Chemistry*, A 75(5): 401-420.
- Evans, J. and Zalasiewicz, J., 1996. U-Pb, Pb-Pb and Sm-Nd dating of authigenic monazite: Implications for the diagenetic evolution of the Welsh Basin. *Earth and Planetary Science Letters*, 144(3-4): 421-433.
- Evans, J.A., Zalasiewicz, J.A., Fletcher, I., Rasmussen, B. and Pearce, N.J.G., 2002. Dating diagenetic monazite in mudrocks: constraining the oil window? *Journal of the Geological Society*, 159: 619-622.
- Furukawa, G.T., Douglas, T.B., McCoskey, R.E. and Ginnings, D.C., 1956. Thermal Properties of Aluminum Oxide From 0-Degrees to 1200-Degrees-K. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 57(2): 67-82.
- Grevel, K.D., Schoenitz, M., Skrok, V., Navrotsky, A. and Schreyer, W., 2001. Thermodynamic data of lawsonite and zoisite in the system CaO- Al₂O₃-SiO₂-H₂O based on experimental phase equilibria and calorimetric work. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 142(3): 298-308.
- Helean, K.B. and Navrotsky, A., 2002. Oxide melt solution calorimetry of rare earth oxides - Techniques, problems, cross-checks, successes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 69(3): 751-771.
- Kahl, W.A. and Maresch, W.V., 2001. Enthalpies of formation of tremolite and talc by high-temperature solution calorimetry - a consistent picture. *American Mineralogist*, 86(11-12): 1345-1357.
- Kiseleva, I., Navrotsky, A., Belitsky, I.A. and Fursenko, B.A., 1996. Thermochemistry and phase equilibria in calcium zeolites. *American Mineralogist*, 81(5-6): 658-667.
- Marinova L.A. and Yaglov V.N., 1976. *Zh. Fiz.Khim.*, 50 : 802
- Marinova L.A., Glibin V.P. and Volkov A.I., 1973. *Rassh. Tezisi Dokl. Tbilisi, Meznerba*, 71 : 203
- McHale, J.M., Auroux, A., Perrotta, A.J. and Navrotsky, A., 1997. Surface energies and thermodynamic phase stability in nanocrystalline aluminas. *Science*, 277(5327): 788-791.

Chapitre 3 : Propriétés thermodynamiques d'analogues synthétiques au lanthane

- Navrotsky, A., 1997. Progress and new directions in high temperature calorimetry revisited. *Physics and Chemistry of Minerals*, 24(3): 222-241.
- Navrotsky, A., Rapp, R. P., Smelik, E., Burnley, P., Circone, S., Chai, L., Bose, K. and Westrich, H. R., 1994. The Behavior of H₂O and CO₂ in High-Temperature Lead Borate Solution Calorimetry of Volatile-Bearing Phases. *American Mineralogist*, 79(11-12): 1099-1109.
- Ni, Y., Hugues, J., Mariano, A.N., 1995. Crystal Chemistry of the monazite and xenotimes structures. *American Mineralogist*, 80: 21-26.
- Oberti, R., Ottolini, L., della Ventura, G. and Parodi, G.C., 2001. On the symmetry and crystal chemistry of britholite: New structural and microanalytical data. *American Mineralogist*, 86(9): 1066-1075.
- Rasmussen, B., Fletcher, I.R. and McNaughton, N.J., 2001. Dating low-grade metamorphic events by SHRIMP U-Pb analysis of monazite in shales. *Geology*, 29(10): 963-966.
- Ratkovskii I.A., Butylin, B.A., Novikov, G.I., Orlovski.Vp and Ionkina, E.A., 1973. Mass-Spectrometric and Tensiometric Study of Lanthanum Orthophosphate. *Doklady Akademii Nauk Sssr*, 210(3): 609-610.
- Rouse, R.C. and Peacor, D.R., 1993. The Crystal-Structure of Dissakisite-(Ce), the Mg Analog of Allanite-(Ce). *Canadian Mineralogist*, 31: 153-157.
- Robie, R.A. & Hemingway, B.S. 1995. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (105 Pascals) pressure and at higher temperatures. U.S. Geological Survey Bulletin 2131, Government Printing Office, Washington, 461 p.
- Robie, R.A., Hemmingway, B.S. and Fisher J.R. 1979. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (105 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures, U.S. Geological Survey Bulletin 1452, U.S. Government Printing Office, Washington 454 p.
- Spear, F.S. and Pyle, J.M., 2002. Apatite, monazite, and xenotime in metamorphic rocks, Phosphates: Geochemical, Geobiological, and Materials Importance. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, pp. 293-335.
- Suzuki, K., Adachi, M. and Kajizuka, I., 1994. Electron-Microprobe Observations of Pb Diffusion in Metamorphosed Detrital Monazites. *Earth and Planetary Science Letters*, 128(3-4): 391-405.
- Tsagareishvili, D.S and Gvelesia, G.G., 1973. Enthalpy and Specific-Heat of Germanium Dioxide At High-Temperatures. *High Temperature*, 11(2): 260-262.
- Ushakov, S.V., Helean, K.B., Navrotsky, A. and Boatner, L.A., 2001. Thermochemistry of rare-earth orthophosphates. *Journal of Materials Research*, 16(9): 2623-2633.
- Weber, W.J., 1982. Radiation-Damage in a Rare-Earth Silicate With the Apatite Structure. *Journal of the American Ceramic Society*, 65(11): 544-548.

2) Propriétés thermodynamiques des britholites fluorées

Bien que les britholites fluorées synthétiques ne soient pas totalement monophasées (chapitre 2), elles ont tout de même fait l'objet de mesures calorimétriques. Des mesures de dissolution à haute température ont été effectuées sur le pôle pur de la britholite fluorée au lanthane en solvant de borate de plomb à 975 K. Le cycle considéré pour le calcul de l'enthalpie de formation sont présentés sur le tableau III-1. Les valeurs de dissolution des phases constituantes de la britholites sont celles présentées dans l'article 3, à l'exception de celle de la fluorite qui est issue de la littérature (enthalpie en solution de Westrich and Navrotsky, 1981 et fonction Cp dans Robie et al., 1979). La valeur d'enthalpie de formation obtenue est $-7347,0 \pm 14,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Les britholites fluorées et hydroxylées ($-7305,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$) ont des enthalpies de formation supérieures à celles des apatites phosphocalciques fluorées ($-6872,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et hydroxylées ($6738,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Si l'on considère que les produits de synthèse de la britholite fluorée Si6b contiennent 10 % de larnite ($\Delta H_{f,el(298)} = -5510,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$, Sarkar et al., 1982), l'enthalpie de formation de la britholite fluorée est de 7551 kJ.mol^{-1} , ce qui correspond à une incertitude de 2,8 % sur l'enthalpies mesurée. C'est pourquoi, nous proposons une enthalpie de formation de la britholite de $-7347 \text{ kJ.mol}^{-1} \pm 3\%$.

Tableau III-1 : cycle thermochimique utilisé pour le calcul de l'enthalpie de formation à l'état standard $\Delta H_{f,el(298)}$ de la britholite, $\text{Ca}_2\text{La}_3(\text{SiO}_4)_3\text{F}$.

Reaction		$\Delta H \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
$\text{Ca}_2\text{La}_3(\text{SiO}_4)_3(\text{F})_{(298)} \rightarrow \text{Ca}_2\text{La}_3(\text{SiO}_4)_3(\text{F})_{(975)}$	(1) $\Delta H_{ds} \text{ Ca}_2\text{La}_3(\text{SiO}_4)_3(\text{F})$	$450,7 \pm 6,2$
$\text{CO}_2_{(298)} \rightarrow \text{CO}_2_{(975)}$	(2) $\Delta H_{[298-975]}\text{CO}_2$	32,4
$\text{CaCO}_3_{(298)} \rightarrow \text{CaCO}_3_{(975)}$	(3) $\Delta H_{ds} \text{ CaCO}_3$	$192,4 \pm 0,8$
$\text{La}(\text{OH})_3_{(298)} \rightarrow \text{La}(\text{OH})_3_{(975)}$	(4) $\Delta H_{ds} \text{ La}(\text{OH})_3$	$170,5 \pm 3,8$
$\text{SiO}_2_{(298)} \rightarrow \text{SiO}_2_{(975)}$	(5) $\Delta H_{ds} \text{ SiO}_2$	$39,3 \pm 1,1$
$\text{CaF}_2_{(298)} \rightarrow \text{CaF}_2_{(975)}$	(6) $\Delta H_{ds} \text{ CaF}_2^{(a,b)}$	$147,72 \pm 6,42$
$\text{H}_2\text{O}_{(298)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(975)}$	(7) $\Delta H_{[298-975]}\text{H}_2\text{O}$	25,2
$1,5\text{CaCO}_3_{(298)} + 1,5\text{La}_2\text{O}_3_{(298)} + 3\text{SiO}_2_{(298)} + 0,5\text{CaF}_2_{(298)} \rightarrow \text{Ca}_2\text{La}_3(\text{SiO}_4)_3(\text{F})_{(298)} + 1,5\text{CO}_2_{(298)}$	(7) $\Delta H_{f,ox}^\circ \text{ Ca}_2\text{La}_3(\text{SiO}_4)_3(\text{F})$	-78,4
$\Delta H(8) = -\Delta H(1) - 1,5\Delta H(2) - 1,5\Delta H(8) + 1,5\Delta H(3) + 3\Delta H(4) + 3\Delta H(5) + 0,5\Delta H(6)$		
$\text{C}_{(298)} + \frac{1}{2}\text{O}_2_{(298)} \rightarrow \text{CO}_2_{(298)}$	(9) $\Delta H_{f,el}^\circ \text{ CO}_2^{(c)}$	$-393,5 \pm 0,1$
$\text{Ca}_{(298)} + \text{C}_{(298)} + \frac{3}{2}\text{O}_2_{(298)} \rightarrow \text{CaCO}_3_{(298)}$	(10) $\Delta H_{f,el}^\circ \text{ CaCO}_3^{(c)}$	$-1207,4 \pm 1,3$
$3\text{La}_{(298)} + \frac{3}{2}\text{O}_2_{(298)} + \frac{3}{2}\text{H}_2_{(298)} \rightarrow \text{La}(\text{OH})_3_{(298)}$	(11) $\Delta H_{f,el}^\circ \text{ La}(\text{OH})_3^{(d)}$	$-1415,5 \pm 1,4$
$\text{Si}_{(298)} + \text{O}_2_{(298)} \rightarrow \text{SiO}_2_{(298)}$	(12) $\Delta H_{f,el}^\circ \text{ SiO}_2^{(c)}$	$-910,7 \pm 1,0$
$\text{Ca}_{(298)} + 2\text{F}_{(298)} \rightarrow \text{CaF}_2_{(298)}$	(13) $\Delta H_{f,el}^\circ \text{ CaF}_2^{(c)}$	$-1228,0 \pm 2,0$
$\text{H}_2_{(298)} + \frac{1}{2}\text{O}_2_{(298)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(298)}$	(12) $\Delta H_f^\circ \text{ H}_2\text{O}^{(c)}$	$-241,8 \pm 0,0$
$2\text{Ca}_{(298)} + 3\text{La}_{(298)} + 3\text{Si}_{(298)} + 6\text{O}_2_{(298)} + \text{F}_{(298)} \rightarrow \text{Ca}_2\text{La}_3(\text{SiO}_4)_3(\text{F})_{(298)}$	(13) $\Delta H_{f,el}^\circ \text{ Ca}_2\text{La}_3(\text{SiO}_4)_3(\text{F})$	$-7347,0 \pm 14,8$
$\Delta H(13) = \Delta H(7) - 1,5\Delta H(8) + 1,5\Delta H(9) + 1,5\Delta H(10) + 3\Delta H(11) + 0,5\Delta H(12)$		

Données de (a et b) valeur de drop solution de CaF_2 de Westrich and Navrotsky, 1981, et $\Delta H_{[298-975]}\text{CaF}_2$ de Robie et al., 1979 (c) Robie et al., 1995 (d) Cordfunke et al., 1990

Les chaleurs spécifiques molaires des trois compositions Si2, Si4 et Si6, ont été mesurées par calorimétrie différentielle à balayage. Le poids des échantillons, la gamme de température

Chapitre 3 : Propriétés thermodynamiques d'analogues synthétiques au lanthane

balayée, et les coefficients du Cp obtenus sont récapitulés dans le tableau III-2. Les courbes moyennes des Cp mesurées (nombre de mesures dans tableau III-2) sont reportées sur la figure III-5 avec celles obtenues à partir des coefficients du polynôme de Berman, 1988.

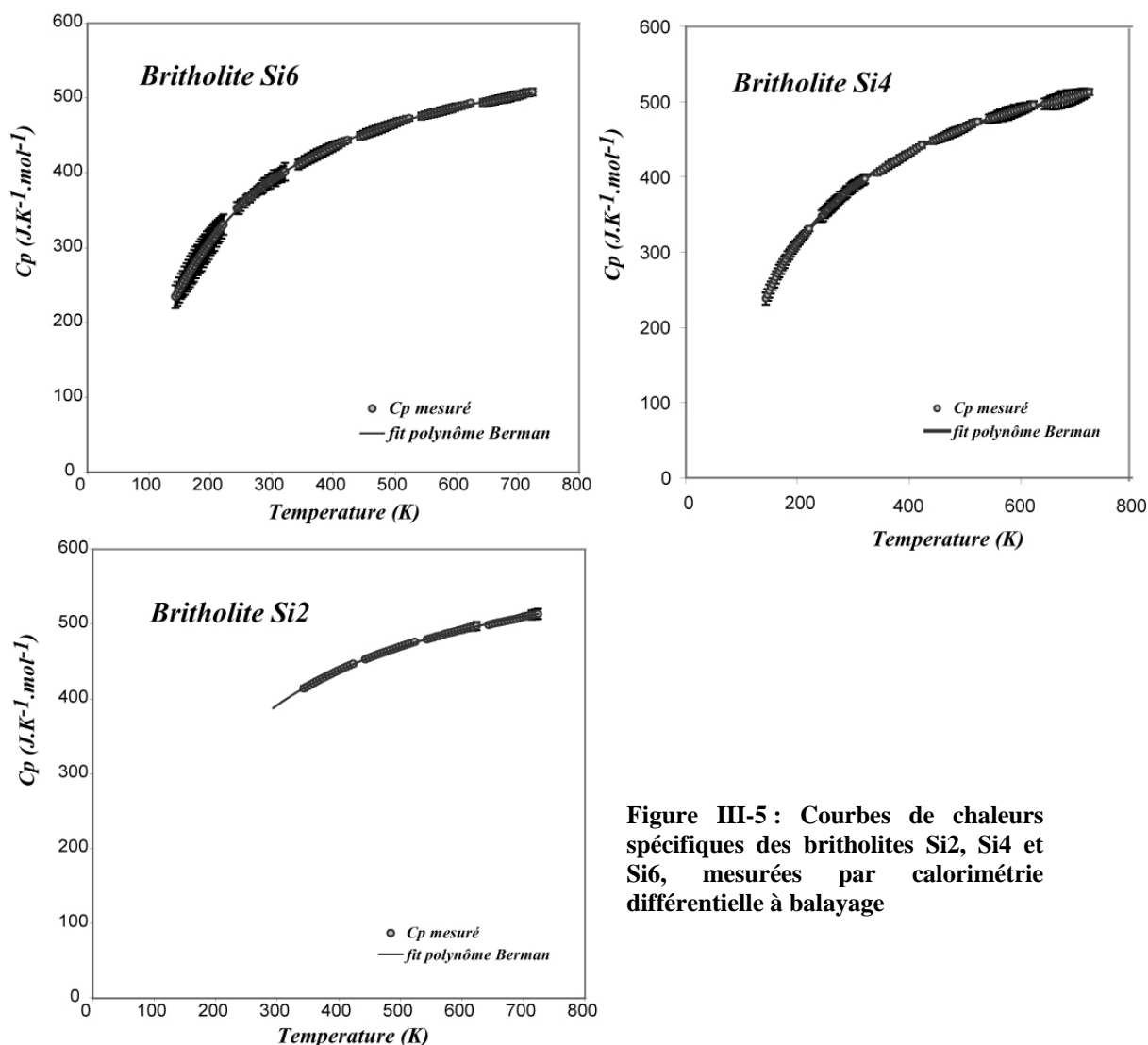


Figure III-5: Courbes de chaleurs spécifiques des britholites Si2, Si4 et Si6, mesurées par calorimétrie différentielle à balayage

Table III-2 : Poids, gamme de température et nombre de mesures de balayage DSC utilisé pour l'acquisition de la capacité calorifique de chaque pôle de britholite fluorée. Les paramètres k0, k1, k2, k3 sont obtenus des courbes de Cp fitté avec le polynôme de Berman, 1988.

Echantillon	Poids (mg)	Gamme T (K)	N [Tinf]	N [Tsup]	k0	k1	k2	k3
Britholite Si6	47,71	143-723	5	4	685,9	-4661,9	-3,446.10 ⁶	3,11
Britholite Si4	19,9	343-723	0	2	730,2	-5819,2	-0,14	-0,67
Britholite Si2	39,26	143-723	3	5	739,5	-6142,5	-0,02	0,45

III Relations de phase

Un des motifs de ce travail est de modéliser les équilibres entre minéraux de terres rares et plus particulièrement les conditions de stabilité de la monazite à basse température. Nous avons donc calculé des diagrammes de phases afin d'étudier les réactions à l'équilibre dans le système chimique $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$. L'application de ces diagrammes de phase aux minéraux de terres rares dans le milieu naturel doit être pondérée car :

- 1) nous avons introduit des données calorimétriques dans une base de données optimisées,
- 2) les pôles purs considérés sont uniquement lanthanés,
- 3) nous avons dû estimer les données thermochimiques indisponibles et nécessaires au calcul des équilibres,
- 4) nous avons considéré un système chimique uniquement magnésien (les épidotes et les autres minéraux magnésiens contiennent le plus souvent du fer)

1) La base de données thermodynamiques

Pour caractériser les réactions thermochimiques des minéraux de terres rares, les propriétés mesurées ont été introduites dans la base de données thermodynamiques de Berman (1988). Cette base de données optimisées a été préférée car elle sert de référence au logiciel Twq 2.02 utilisé. Elle présente l'avantage de contenir la majorité des silicates rencontrés dans les roches métamorphiques.

Les propriétés thermodynamiques de chaque nouveau pôle pur introduit dans la base de données respectent le formalisme suivant:

- l'énergie libre de Gibbs de formation ($G^\circ_{298,15}$) exprimée en J.mol^{-1}
- l'enthalpie de formation ($\Delta_f H^\circ_{298,15}$) exprimée en J.mol^{-1}
- l'entropie ($S^\circ_{298,15}$) exprimée en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- le volume molaire (V°) exprimé en J.bar^{-1} ,
- les coefficients du polynôme de Berman de la fonction C_p (k_0, k_1, k_2, k_3)
- les températures de transition de phase
- les coefficients d'expansion thermique et de compressibilité exprimés par l'équation de Berman:

$$\frac{V(P, T)}{V(1, 298)} = 1 + V_1(T-298) + V_2(T-298)^2 + V_3(P-1) + V_4(P-1)^2$$

Dans cette base, l'enthalpie de formation ($\Delta_f H^\circ_{298.15}$) est définie relativement à ses éléments tandis que l'entropie est une entropie de troisième principe ($S^\circ_{298.15}$) où la contribution des éléments ($\sum_i n_{el,i} S^\circ_{el,i,T}$) n'est pas prise en compte (puisque'elle s'annule dans une réaction) :

$$\Delta_f S^\circ_T = S^\circ_T - \sum_i n_{el,i} S^\circ_{el,i,T}$$

$$\Delta S^\circ_{r,T} = \Delta S^\circ_T - \Delta \sum_i n_{el,i} S^\circ_{el,i}$$

$$\text{où } \Delta \sum_i n_{el,i} S^\circ_{el,i} = 0 \text{ car la réaction est stœchiométrique}$$

Pour des arguments similaires, l'énergie de Gibbs considérée est l'énergie apparente de formation :

$$G^\circ_T = \Delta_f H^\circ_T - T \cdot S^\circ_T = \Delta_f H^\circ_{298.15} + \int_{298.15}^T C_p \cdot dT - T \cdot [S^\circ_{298.15} + \int_{298.15}^T \frac{C_p}{T} \cdot dT] + \int_{P_0}^P V^\circ \cdot dP$$

2) Les données thermodynamiques des minéraux lanthanés introduites dans la base de Berman (1988)

Le tableau III-3 récapitule les données thermodynamiques utilisées pour le calcul des relations de phase et des diagrammes de solubilité. Ces valeurs proviennent de nos mesures calorimétriques, des données de la littérature et d'estimations à partir de modèles de prédiction des propriétés thermodynamiques. Les données d'expansion thermique et de compressibilité n'ayant pas été mesurées, le volume est admis indépendant de la pression et de la température et est égal à sa valeur à 298,15 K et 1 bar:

$$\left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_P = \left(\frac{\delta V}{\delta P} \right)_T = 0$$

Tableau III-3 : Propriétés thermodynamiques mesurées (noir) ou estimées (gris) de la monazite, des britholites, de la dissakisite et de la florencite.

phase	ΔH_f° (kJ.mol ⁻¹)	S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	k0	k1	k2	k3 (10 ⁻⁸)	ΔG°_f (kJ.mol ⁻¹)
monazite	-1972,8	106,5	202,5	-1747,5	-6,651.10 ⁻³	1,35	-1858,4
britholite-OH	-7305,0	434,3	603,4	-1924,2	-9,994.10 ⁶	81,32	-6924,1
Britholite Si6	-7347,0	432,8	685,9	-4661,9	-3,446.10 ⁶	3,11	-6985,5
dissakisite	-6998,0	309,9	650,0	-2650,0	-16,640.10 ⁶	16,69	-6998,
Florencite	-6255,3	320,5	861,7	-7416,8	-7,037.10 ⁶	9,01	-5749,9 ^a

a) Gaboreau et al., 2004

a) Monazite

L'enthalpie de formation considérée est la valeur moyenne pondérée des incertitudes de l'enthalpie de formation obtenue ($-1977,8 \pm 3,9$) et des valeurs mesurées par Ushakov et al. (2001) par dissolution haute température en solvants de borate de plomb ($1970,7 \pm 1,8$) et de molybdate de sodium ($1975,2 \pm 2,7$). Bien que cette valeur moyenne de $1972,8 \pm 8,3$ kJ.mol⁻¹ ne soit pas dans la gamme d'incertitudes de notre mesure, nous pensons qu'elle est la plus représentative car elle est majoritairement pondérée par la seule valeur de dissolution pour laquelle le cycle de dissolution est complet (molybdate de sodium).

La fonction Cp à basse température de la monazite lanthanée a été acquise très récemment par Thiriet et al. (sous presse) sur la gamme de température de 0,5 à 300 K. Ces résultats sont en accord avec les nôtres en considérant la gamme d'incertitudes des deux jeux de données (1-3 %). Nous considérerons donc pour la suite la moyenne des deux valeurs égale à 106,6 J.mol⁻¹K⁻¹.

Les seules mesures de Cp répertoriées pour des températures supérieures à 300 K ont été déterminées par Tzagareishvili and Gvelesia (1973). La courbe de Cp obtenue à partir du polynôme proposé donne des résultats très similaires avec ceux obtenus par calorimétrie différentielle à balayage (Article 3). N'ayant pas réussi à me procurer cet article, il n'est pas possible de savoir comment ont été acquises ces données, et j'ai préféré utiliser les mesures obtenues dans cette étude.

b) Dissakisite et britholites

En l'absence de données thermodynamiques de la britholite et de l'allanite, nous avons utilisé les valeurs mesurées d'enthalpies de formation et coefficients du Cp. Seules les entropies ont été estimées.

En minéralogie, il est assez commun d'estimer empiriquement les propriétés thermodynamiques par différentes méthodes de sommation, dans des proportions stœchiométriques, des propriétés de composants constitutifs de la phase inconnue (éléments,

Chapitre 3 : Propriétés thermodynamiques d'analogues synthétiques au lanthane

oxydes, minéraux isostructuraux...). Nous avons eu recours à la **méthode de Holland (1989)** où l'approximation de l'entropie d'un minéral M repose sur le principe de sommation suivant:

$$S_M = \sum_i n_i (S_i - kV_i) + kV_M = \sum_i n_i S'_i + V_M$$

n_i , S_i et V_i désignent les coefficients stœchiométriques, les entropies et les volumes molaires des oxydes i constitutifs du minéral M, S_M et V_M sont l'entropie et le volume du minéral M S'_i représente $S_i - kV_i$ avec k une constante égale à 1 si les entropies sont exprimées en $J.K^{-1}.mol^{-1}$ et les volumes molaires en $cm^3.mol^{-1}$

Cette méthode présente l'avantage de combiner les données des oxydes, du volume et de la coordinence des cations. En outre, les valeurs S'_i , acquises à partir de mesures expérimentales d'entropies et de volume, sont disponibles pour les oxydes majeurs (Holland, 1989). Les incertitudes sur l'entropie approximée sont estimées inférieures à 2 %.

L'absence d'un (S-V) de La_2O_3 nous a obligé à le calculer à partir des entropies de minéraux lanthanés disponibles dans la littérature. Le tableau III-4 récapitule les (S-V) obtenus à partir des entropies, volumes molaires et les (S-V) des oxydes constitutifs (Holland, 1989 ; Brunet et al., 2004) des phases lanthanées. Nous obtenons ainsi une gamme de valeurs de (S-V) La_2O_3 assez large sans doute représentative de la variété des états de coordinence du lanthane dans les différents édifices cristallins.

Tableau III-4 : S° , V et S' de phases lanthanées et de leurs oxydes constitutifs. Les S' La_2O_3 extraits de chaque minéral sont présentés ainsi que la moyenne obtenue.

Sample	S°	V	S'	Références	S' La_2O_3	Coordinence	
Monazite	106,5	45,7	(1) 62,5	a	$S' La_2O_3 = 2 S'(1) - S'(7)$	67,6	IX
La_2O_3	127,3	27,6	(2) 99,8	b	$S' La_2O_3 = S'(2)$	99,8	
$La(OH)_3$	117,8	43,1	(3) 74,7	c	$S' La_2O_3 = 2 S'(3) - 3 S'(8)$	102,3	
$La_2Si_2O_7$	210,7	94,5	(4) 116,2	d	$S' La_2O_3 = S'(4) - 2 S'(9)$	81,3	VI
$LaAlO_3$	86,6	32,9	(6) 53,7	e	$S' La_2O_3 = 2 S'(6) - S'(11)$	84,9	XII
P_2O_5			(7) 57,4	f			
H_2O			(8) 15,7	g			
SiO_2			(9) 17,5	g			
Fe_2O_3			(10) 50,2	g			
Al_2O_3			(11) 22,6	g			
Moyenne						86,5	

Références (a) la moyenne de notre mesure et de la mesure de Thiriet et al. (sous presse), (b) Robie et al (1979), (c) Chrico et al (1980), (d) Bolech et al (1996), (e) Schnelle et al (2001), (f) Brunet et al (2004), (g) Holland (1989)

Chapitre 3 : Propriétés thermodynamiques d'analogues synthétiques au lanthane

Nous avons choisi d'utiliser la valeur moyenne des (S-V) du La_2O_3 sans tenir compte de l'état de coordinence. La comparaison des entropies calculées avec cette valeur de **86,5** et de celles mesurées est représentée sur la figure III-6 ; l'écart moyen est estimé autour de 5-6 %.

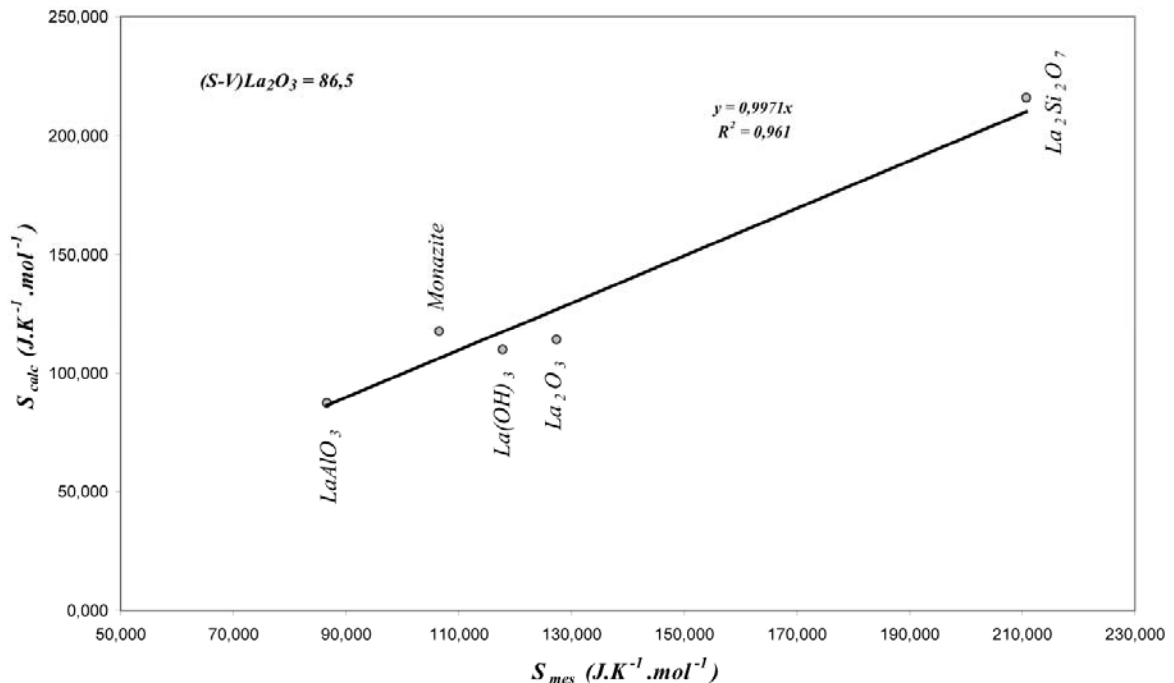


Figure III-6 : Comparaison des entropies S mesurées des phases lanthanées avec celles calculées par sommation d'oxydes selon la méthode de Holland (1989) à partir du (S-V) La_2O_3 moyen déduit de ces phases.

Les entropies de la dissakisite et de la britholite hydroxylée sont obtenues par sommation d'oxyde :

$$S_{\text{britholite-OH}} = 1,5*(S-V)_{\text{La}_2\text{O}_3} + 2*(S-V)_{\text{CaO}} + 3*(S-V)_{\text{SiO}_2} + 0,5*(S-V)_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{britholite-OH}}$$

$$S_{\text{dissakisite}} = 0,5*(S-V)_{\text{La}_2\text{O}_3} + (S-V)_{\text{CaO}} + (S-V)_{\text{MgO}} + (S-V)_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 3*(S-V)_{\text{SiO}_2} + 0,5*(S-V)_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{dissakisite}}$$

La britholite fluorée a nécessité une sommation d'oxyde combiné au (S-V) de la fluoroapatite:

$$S_{\text{britholite-F}} = (S-V)_{\text{apatite-F}} + 1,5*(S-V)_{\text{La}_2\text{O}_3} + 3*(S-V)_{\text{SiO}_2} - 3*(S-V)_{\text{CaO}} - 1,5*(S-V)_{\text{P}_2\text{O}_5} + V_{\text{britholite-F}}$$

Les entropies obtenues par ces sommations sont récapitulées dans le tableau III-5. Le calcul de l'entropie pour les valeurs de $S'_{\text{La}_2\text{O}_3}$ les plus extrêmes ($S'(\text{monazite}) = 67,6$ et

Chapitre 3 : Propriétés thermodynamiques d'analogues synthétiques au lanthane

$S'(\text{La}(\text{OH})_3) = 102,3$) montre un écart d'entropie de 5-6,5 % pour les britholites et de 2-3 % pour la dissakisite par rapport à l'entropie calculée avec le $S'_{\text{La}_2\text{O}_3 \text{ moyen}}$ (Tableau III-5).

Tableau III-5 : Entropies estimées des deux compositions de britholite et de la dissakisite à partir de la méthode de Holland (1989). Smoy, Smax et Smin correspondent aux entropies calculées respectivement à partir de $S'_{\text{La}_2\text{O}_3 \text{ moyen}}$, $S'_{\text{La}_2\text{O}_3 \text{ (monazite)}}$ et $S'_{\text{La}_2\text{O}_3 \text{ (La}(\text{OH})_3\text{)}$

Echantillon	V° ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	Smoy ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) $S'_{\text{La}_2\text{O}_3 \text{ moyen}}$	Smax ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) $(S'_{\text{La}_2\text{O}_3 \text{ monazite)})$	Smin ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) $(S'_{\text{La}_2\text{O}_3 \text{ La}(\text{OH})_3\text{)})$
Britholite-OH	175,6	434,3	454,1	405,9
Britholite-F	172,2	432,8	452,6	404,4
Dissakisite	137,8	309,9	316,5	300,4

c) La florencite : une estimation de ses paramètres thermodynamiques

La présence d'alumino-phosphates du groupe minéralogique des crandallites dans les échantillons rifains de plus bas degré métamorphique (chapitre 1) suggère que ce groupe auquel appartient la florencite est stable dans des conditions de basse température (<350 °C). Afin de déterminer si un champ de stabilité peut être prédit par la thermodynamique, il nous a paru judicieux d'estimer ses propriétés thermodynamiques. A notre connaissance, parmi les propriétés thermodynamiques des crandallites disponibles, seules les valeurs d'énergie libre de Gibbs (ΔG_f^0) ont été déterminées expérimentalement par Schwab et al., (1991) et (1993) à 298 K et 333 K. La valeur de (ΔG_f^0) de la florencite au lanthane obtenue à 333 K a été extrapolée à 298 K par Gaboreau et al. (2004) à partir des $\text{Log}K_{298}$ et $\text{Log}K_{333}$ de la crandallite, la goyasite et la plumbogummite et des $\Delta G_\gamma^0(298)$ des ions constitutifs de la florencite (Wagman et al., 1982 ; Shock and Helgeson, 1988).

L'entropie de la florencite est obtenue par la méthode de sommation des (S-V) des oxydes constituants proposée par Holland (1989). Nous avons utilisé les valeurs du (S-V) La_2O_3 déterminé, (S-V) Al_2O_3 et H_2O (Holland,1989), et (S-V) P_2O_5 (Brunet et al., 2004). Le volume molaire ($V_{\text{florencite}}$) est calculé à partir des paramètres de maille et de la densité.

$$S_{\text{florencite}} = 0,5*(S-V)_{\text{La}_2\text{O}_3} + 1,5*(S-V)_{\text{Al}_2\text{O}_3} + (S-V)_{\text{P}_2\text{O}_5} + 3*(S-V)_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{florencite}}$$

$$S_{\text{florencite}} = 320,53 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'enthalpie de formation est calculée à partir de l'expression de l'énergie libre de Gibbs et de l'entropie calculée:

$$\Delta_f G_{298,15} = \Delta_f H_{298,15} - 298,15 * \Delta_f S_{298,15}$$

avec $\Delta_f G_{298,15} = -5749.94 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (Gaboreau et al., 2004), et $\Delta_f S_{298,15}$ calculé à partir de l'entropie estimée et l'entropie de ses éléments constitutifs.

$$\Delta_f H_{298,15} = -6255,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La fonction Cp de la florencite est obtenue en suivant la méthode de Berman et al., 1985 qui consiste en une sommation d'oxyde :

$$C_{PM} = \sum_i n_i C_{p_i}$$

où n_i et C_{p_i} désignent respectivement la fraction molaire et le Cp des oxydes i constitutif du minéral M.

L'avantage de cette méthode est qu'elle ne tient pas compte de l'état de coordinence des cations dont l'influence sur les fonctions Cp haute température est apparue suffisamment faible pour être négligée (< 2% dans les aluminosilicates). Elle permet l'extraction des coefficients k_0, k_1, k_2, k_3 du polynôme de Berman avec une résolution autour de 2% sur le Cp. Toutefois, pour obtenir le polynôme du Cp de la florencite, il est nécessaire de connaître les coefficients de chacun de ses oxydes constitutifs. Or, seuls les coefficients des oxydes des éléments majeurs sont disponibles (e.g., Tableau III-6) dans Berman and Brown (1985). La première étape a donc été d'extraire le Cp de P_2O_5 et celui du La_2O_3 . Le polynôme du Cp de P_2O_5 a été obtenu par la méthode de sommation d'oxyde à partir du Cp de l'hydroxyapatite, $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ et des coefficients du CaO et H₂O (structural) de Berman and Brown (1985). Le polynôme ainsi obtenu est cohérent avec celui déterminé à partir d'une dizaine de phosphates (Catherine Leyx, communication personnelle).

Tableau III-6: Coefficients des chaleurs spécifiques ($J.K^{-1}mol^{-1}$) utilisés pour la sommation d'oxydes. Les coefficients sont obtenus par régressions linéaires à partir de minéraux du système $Na_2O-K_2O-CaO-MgO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2-H_2O-CO_2$ (Berman and Brown, 1985).

	k_0	$k_1 * 10^{-2}$	$k_2 * 10^{-5}$	$k_3 * 10^{-7}$
CaO	60,395	-2,3629	0,0	0,0
MgO	58,196	-1,6114	-14,0458	11,2673
SiO ₂	87,781	-5,0259	-25,2856	36,3707
Al ₂ O ₃	155,390	-8,5229	-46,9130	64,0084
H ₂ O (structural)	106,330	-12,4322	0,0	9,0628
H ₂ O (zeolitic)	87,617	-7,5814	0,0	0,5291

Chapitre 3 : Propriétés thermodynamiques d'analogues synthétiques au lanthane

Le Cp de La₂O₃ a été obtenu à partir des Cp de la monazite, de la britholite hydroxylée et du La₂O₃ de Robie et al. (1978) telle que:

$$Cp_{La_2O_3} = \frac{Cp_M - \sum_i n_i Cp_i}{n_{La_2O_3}}$$

La moyenne des résultats des données de Cp La₂O₃ récapitulées sur la figure III-7 donne la fonction Cp suivante :

$$Cp_{La_2O_3} = 174,5567 - 1166,1942 * T^{-0,5} - 0,043 * T^{-2} + 1,4 \cdot 10^8 * T^{-3}$$

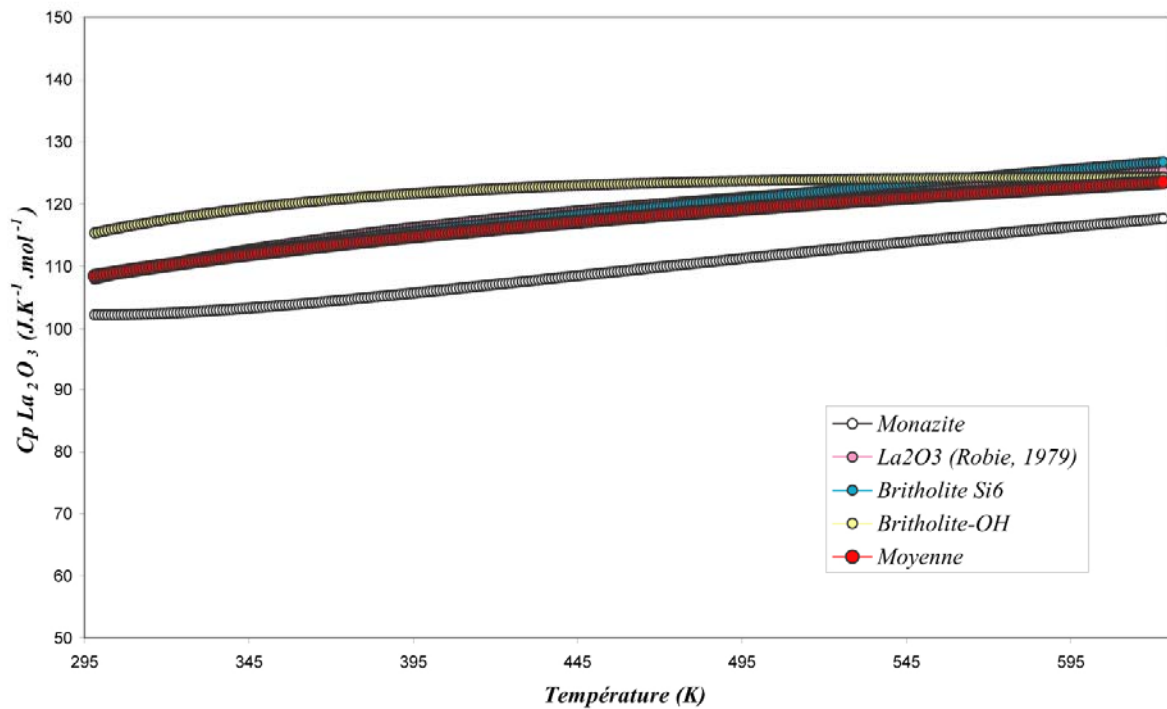


Figure III-7 : Courbes de chaleur spécifique (Cp) de La₂O₃ déduite des mesures de Cp de la monazite et des britholites, et du calcul du Cp du La₂O₃ à partir du polynôme dans Robie et al., 1978

Cette fonction nous permet de déduire le Cp de la florencite et ses coefficients k₀, k₁, k₂ et k₃:

$$Cp_{florencite} = 0,5 * Cp_{La_2O_3} + 1,5 * Cp_{Al_2O_3} + Cp_{P_2O_5} + 3 * Cp_{H_2O}$$

$$Cp_{florencite} = 901,709712 - 8492,27641 * T^{-0,5} - 7036950,09 * T^{-2} + 14,810^8 * T^{-3}$$

Nous n'avons pas tenu compte de la courbe de CpLa_2O_3 extraite de la fonction Cp de la dissakisite car elle présente un écart moyen de 30 % en comparaison de celles obtenues avec les autres phases lanthanées.

3) Relations de phase dans le système chimique $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O+/-CO}_2$

Le système chimique le plus simple qui permet d'appréhender le comportement des minéraux de terres rares légères dans le milieu naturel et, en particulier, dans les métapelites, est le système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$. Le grand absent de ce système qui va limiter la validité des résultats présentés dans cette partie est évidemment le couple $\text{FeO} / \text{Fe}_2\text{O}_3$. Cependant, la majorité des minéraux ferreux ont un équivalent magnésien et, par conséquent, la plupart des minéraux du métamorphisme seront tout de même considérés dans nos calculs. Les alcalins K_2O et Na_2O n'ont pas non plus été considérés et, par conséquent, les micas ont été ignorés de cette première grille pétrogénétique pour les minéraux au lanthane (monazite, dissakisite, britholite-(OH) et florencite dont la chimie a déjà été détaillée avant).

La prise en considération du phosphore (P_2O_5) nous a conduit à introduire dans la base de Berman (1988), l'hydroxyapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (Robie et al., 1978) ainsi que les phosphates de magnésium (Brunet and Vielzeuf, 1996 ; Leyx, 2004) : $\text{Mg}_2\text{PO}_4\text{OH}$ (althausite, holtedahlite et wagnérite-OH), $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (farringtonite et Mg-sarcopside), la phosphoellenbergerite, idéalement, $\text{Mg}_{14}\text{P}_8\text{O}_{38}\text{H}_8$, ainsi que deux phosphates alumineux, la berlinite (AlPO_4 , Robie et al., 1978), isomorphe du quartz et la lazulite, $\text{MgAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ (Schmid-Beurmann, communication personnelle ; Brunet et al., 2004) , un phosphate relativement répandu dans les quartzites métamorphiques. Nous avons veillé à ce que toutes les données utilisent le phosphore rouge comme état standard du phosphore.

Comme le logiciel (TWQ2.02) ne peut calculer qu'un nombre limité de réactions (< 3-4 millions), il nous a fallu tout d'abord repérer les réactions faisant intervenir les minéraux de terres rares en découpant le champ P-T. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III-8 où les courbes mettant du lanthane en jeu sont marquées en gras. On observe que toutes les réactions calculées font intervenir la monazite qui réagit pour former la dissakisite, la britholite ou la florencite. Les principales réactions du système CMASH ($\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$), très étudiés par les pétrographes, sont aussi reportées. Il est fondamental de noter que tous les minéraux impliqués dans ce diagramme sont des pôles purs dont l'activité est prise égale à un. C'est une grossière approximation qui nécessitera de considérer les résultats

Chapitre 3 : Propriétés thermodynamiques d'analogues synthétiques au lanthane

obtenus avec un regard critique. Les abréviations des minéraux intervenant dans les réactions de la figure III-8 sont récapitulées dans le tableau III-7.

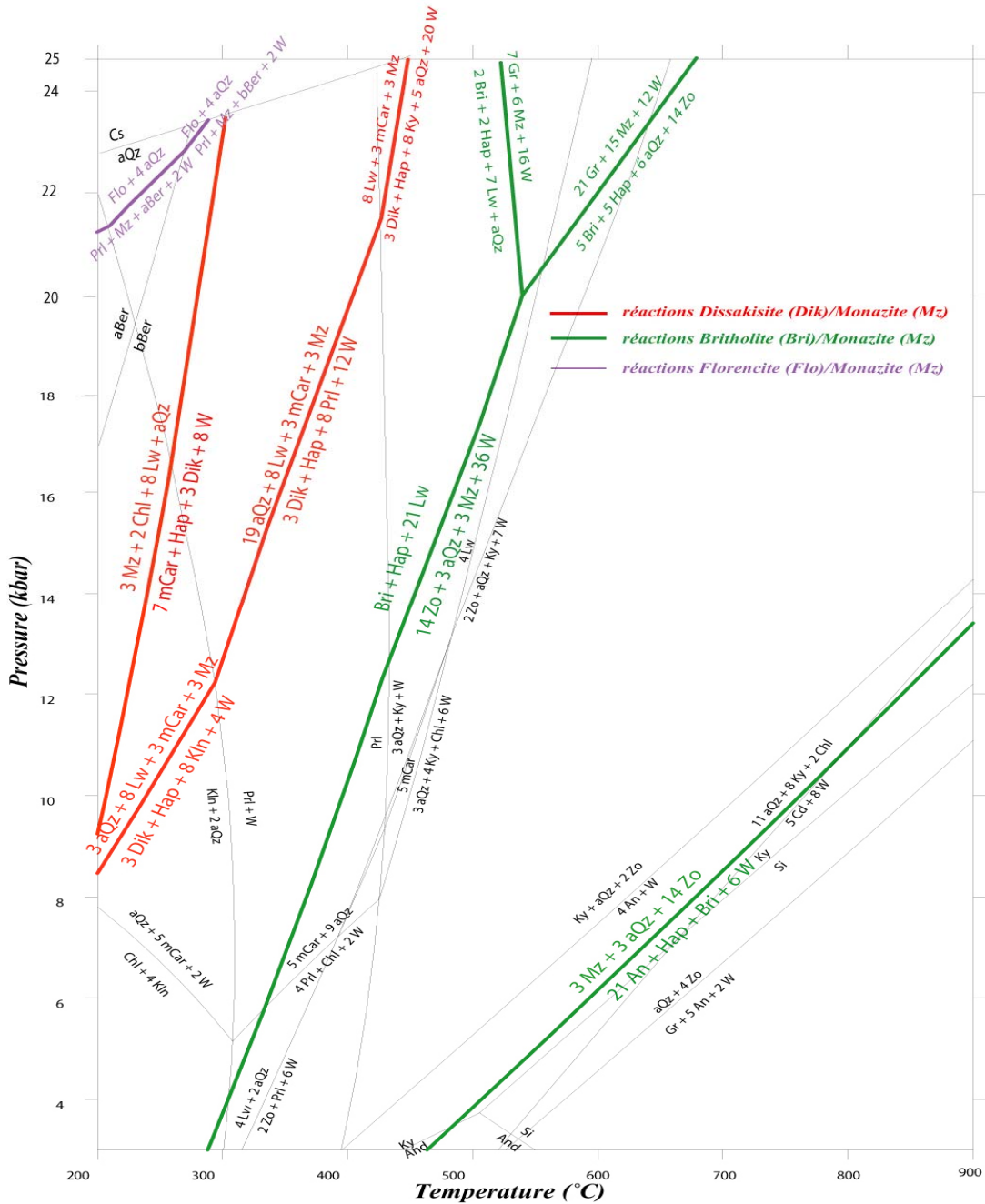


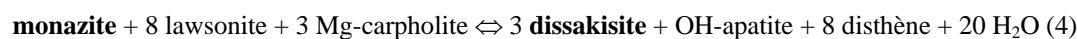
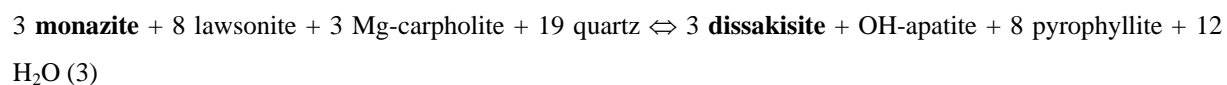
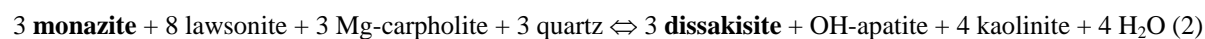
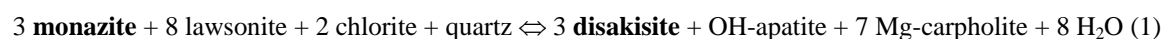
Figure III-8 : Relations de phases dans le système chimique $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ sur lequel sont représentées les réactions faisant intervenir les minéraux du lanthane (en gras) ainsi que les réactions majeures du système CMASH

Tableau III-7 : Minéraux considérés pour les réactions de la figure III-8 avec leurs abréviations entre parenthèses

Minéral	Phosphates	Polymorphes du quartz	Minéraux du système ASH	Minéraux du système MASH	Minéraux du système CASH
Monazite (Mz)	Apatite-OH (Hap)	Quartz (aQ z)	Kaolinite (Kln)	Chlinochlore (Chl)	Lawsonite (Lw)
Dissakisite (Dik)	Berlinite- α (aBer)	Coesite (Cs)	Pyrophyllite (Prl)	Mg-carpholite (mCar)	Grenat (Gr)
Britholite-OH (Bri)	Berlinite- β (bBer)		Disthène (Ky)	Cordierite (Cd)	Zoïsité (Zo)
Florencite (Flo)			Andalousite (And)		Clinozoïsité (cZo)
			Sillimanite (Si)		

a) Les réactions entre monazite et dissakisite

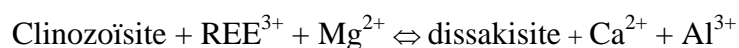
Nous nous attarderons sur ces réactions puisqu'elles sont l'équivalent des réactions de disparition de la monazite au profit de l'allanite rencontrées dans le milieu naturel. Il existe quatre courbes de réaction stables entre la monazite et la dissakisite (en rouge sur la figure III-8):



Ces réactions sont observées dans la gamme de température de 200 à 350 °C pour des pressions supérieures à 8-9 kbar. La monazite est stable vers les basses températures et réagit avec l'augmentation de température pour former un assemblage à apatite et dissakisite. Le calcium nécessaire à la formation de la dissakisite et de l'apatite est fourni par la lawsonite, un minéral caractéristique du faciès schiste bleu de basse température (Figure I-1). Le coefficient de distribution des terres rares entre l'allanite et l'apatite ($D_{La}(all/ap)$) est suffisamment élevé (550) dans les roches métamorphiques de haute pression (Hermann, 2002) pour que l'on considère que l'apatite n'incorpore pas de terres rares dans ces réactions.

Toutefois, comme mentionné précédemment, on peut se poser la question de l'applicabilité de ce genre de réactions puisqu'elles mettent en jeu des phases calciques et que l'activité de la dissakisite est prise égale à 1. En d'autres termes, peut-on envisager le développement d'un pôle pur dissakisite dans une roche calcique ? Nous savons qu'il existe une solution solide entre la dissakisite et la clinozoïsité (chapitre 2) via l'échange cationique suivant:

Chapitre 3 : Propriétés thermodynamiques d'analogues synthétiques au lanthane



Nous avons calculé des courbes d'échange entre ces deux minéraux, afin de sonder les teneurs en lanthane des épidotes (Zo – Dik) dans une paragenèse métapélitique (Figure III-9). En l'absence de contraintes expérimentales sur l'énergie de mélange entre ces minéraux, nous avons considéré la solution solide (Zo – Dik) comme idéale en utilisant un modèle d'activité ionique (Annexe 2/solutions solides). Comme les terres rares contenues dans l'allanite et la dissakisite s'organisent préférentiellement dans le site A2 (Chapitre 2, Rouse et al., 1993), l'énergie de mélange s'écrit :

$$\Delta G_m = -R \cdot ((X_{zo} \ln(X_{zo})) + (X_{dik} \ln(X_{dik})))$$

où X_{zo} et X_{dik} représentent les fractions molaires de clinozoïsite et de dissakisite.

L'évolution de la courbe d'échange montre que le champ de la dissakisite s'agrandit énormément quand X_{La} ($X_{La} = \text{La}/\text{Ca}$ dans la dissakisite) diminue faiblement depuis sa valeur unitaire (de 0.99 à 0.95). Ceci montre à priori, qu'une dissakisite de composition proche de celle du pôle pur est stable dans la gamme de température qui nous intéresse. Ce résultat peut paraître contradictoire car on sait très bien que les épidotes calciques abondent dans le métamorphisme. En fait, dans un roche naturelle, les terres rares (représentées ici par le lanthane) sont des éléments mineurs (voire des traces). Si bien que la monazite, minéral accessoire, va être rapidement consommée sur le chemin prograde pour former des épidotes très riches en composante dissakisite (où plutôt allanite dans le cas naturel). La figure III-9 montre que tout le lanthane de la roche est emmagasiné par la dissakisite lorsque celle-ci est stable puis, lorsque la monazite est consommée des compositions calciques peuvent alors se développer.

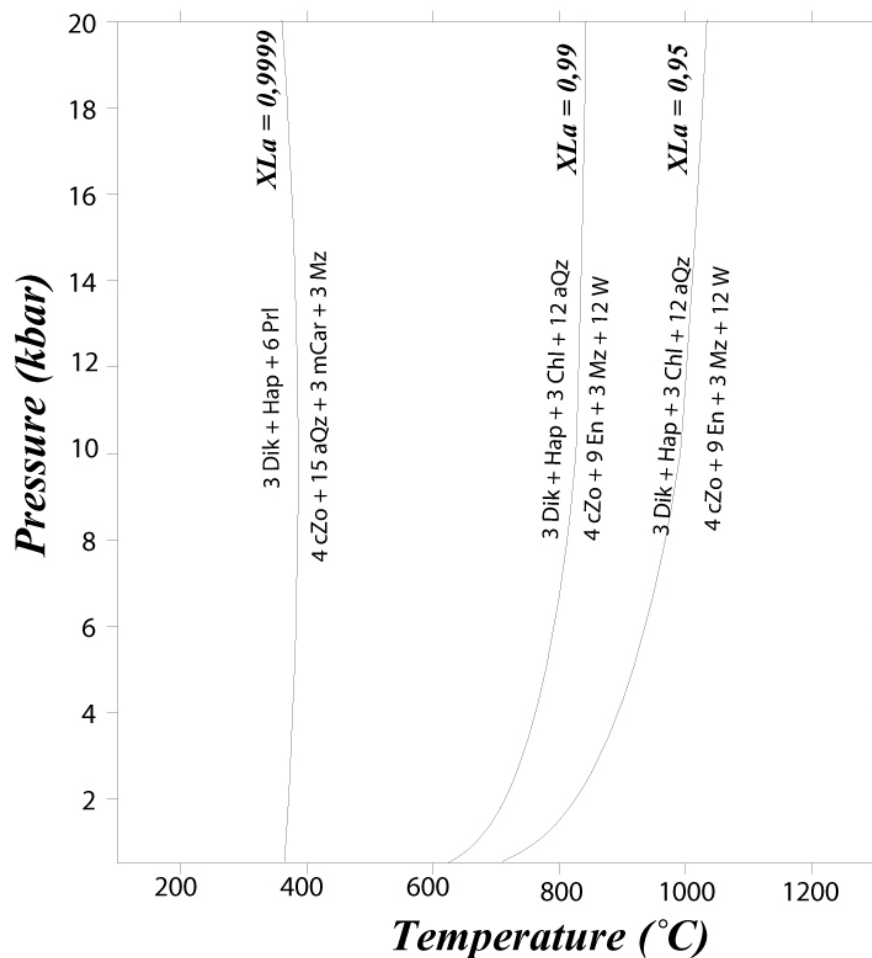


Figure III-9 : Evolution d'une courbe d'échange entre la clinozoïsité et dissakisite en fonction du contenu en lanthane dans le champ P-T. $X_{La} = \frac{La}{Ca}$ dans la dissakisite

Dans les métapélites du Rif (Chapitre 1), nous avons mis en évidence la déstabilisation de la monazite en allanite pour des conditions de pression de 10-12 kbar et des températures comprises entre 350 et 450 °C. Les réactions stables entre monazite et dissakisite obtenues (figure III-8) dans le système chimique $La_2O_3-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-H_2O$, que nous avons montré être pertinentes du fait de l'incorporation massive de lanthane dans la dissakisite, sont donc cohérentes en première approximation (absence de fer, lanthane comme représentant des REE et modèles de solution solide approximatifs ou inexistant) avec les réactions observées dans les métapélites du Rif (± 100 °C). Toutefois, remarquons que la lawsonite n'a jamais été trouvée dans les métapélites rifaines. Le calcium nécessaire à la formation d'allanite semblerait plutôt être fourni par des phyllosilicates calciques, comme la margarite, ou par des carbonates (voir ci-après). Cependant, les réactions modélisées peuvent expliquer les assemblages à lawsonite-pyrophyllite-allanite et Mg-carpholite des metabauxites HP-BT (faciès schiste bleu à lawsonite) de la Vanoise (Goffé, 1982).

b) Les réactions entre monazite et britholite

Le diagramme de la figure III-8 montre quatre réactions d'équilibre entre monazite et britholite (en vert). Pour chacune de ces réactions, la monazite réagit pour former un assemblage à britholite et hydroxyapatite. Ces courbes sont donc difficiles à interpréter dès lors qu'il existe certainement une solution solide entre l'apatite et la britholite mais dont l'étendue est mal connue. Ceci est montré par l'absence d'assemblages à apatite et britholite dans les roches métamorphiques tandis que les apatites riches en terres rares y sont fréquentes (Bingen et al., 1996 ; Pan, 1997 ; Finger et al., 1998). Mais on peut remarquer que ces réactions ne sont pas aberrantes puisque Bingen et al. (1996) ont montré que la monazite se déstabilise en apatite riche en terres rares durant le chemin prograde à haute température (isograde de l'orthopyroxène,) et Bea et Montero (1999) ont observé le processus inverse durant le chemin rétrograde. Quoiqu'il en soit, ces réactions font intervenir la zoisite, qui, comme nous l'avons montré Figure III-9 devrait avoir une activité très faible (au profit de la dissakisite). Si bien que ces réactions ne semblent être valides que dans le sous-système CASH où l'absence de Mg ne permettrait pas l'expression du pôle dissakisite. On pourra considérer, par exemple, ce genre de réactions dans le cas de l'altération locale de monazite par des fluides calciques.

On peut aussi noter qu'aucune des réactions obtenues ne fait intervenir les phosphates magnésiens ou alumineux. Ceci explique pourquoi au début de ce travail, nous avons rencontré des difficultés à encadrer une courbe d'équilibre entre la monazite, la britholite et des phosphates magnésiens ou alumineux.

c) Les réactions entre monazite et florencite

Les calculs d'équilibre réalisés avec des données approximatives pour la florencite aboutissent au fait que les réactions entre la monazite et la florencite sont limitées au domaine des ultra hautes pressions (à la limite de la transition quartz-coésite) et à très basse température (< 200 °C). Si les températures de réaction de déstabilisation de la florencite en monazite autour de 200°C sont en bon accord avec les observations naturelles (chapitre 1), les conditions de pression sont beaucoup trop élevées. En outre, ces conditions P-T ne sont pas

réalisées sur Terre. Apparemment, de véritables données thermodynamiques sont nécessaires pour la florencite.

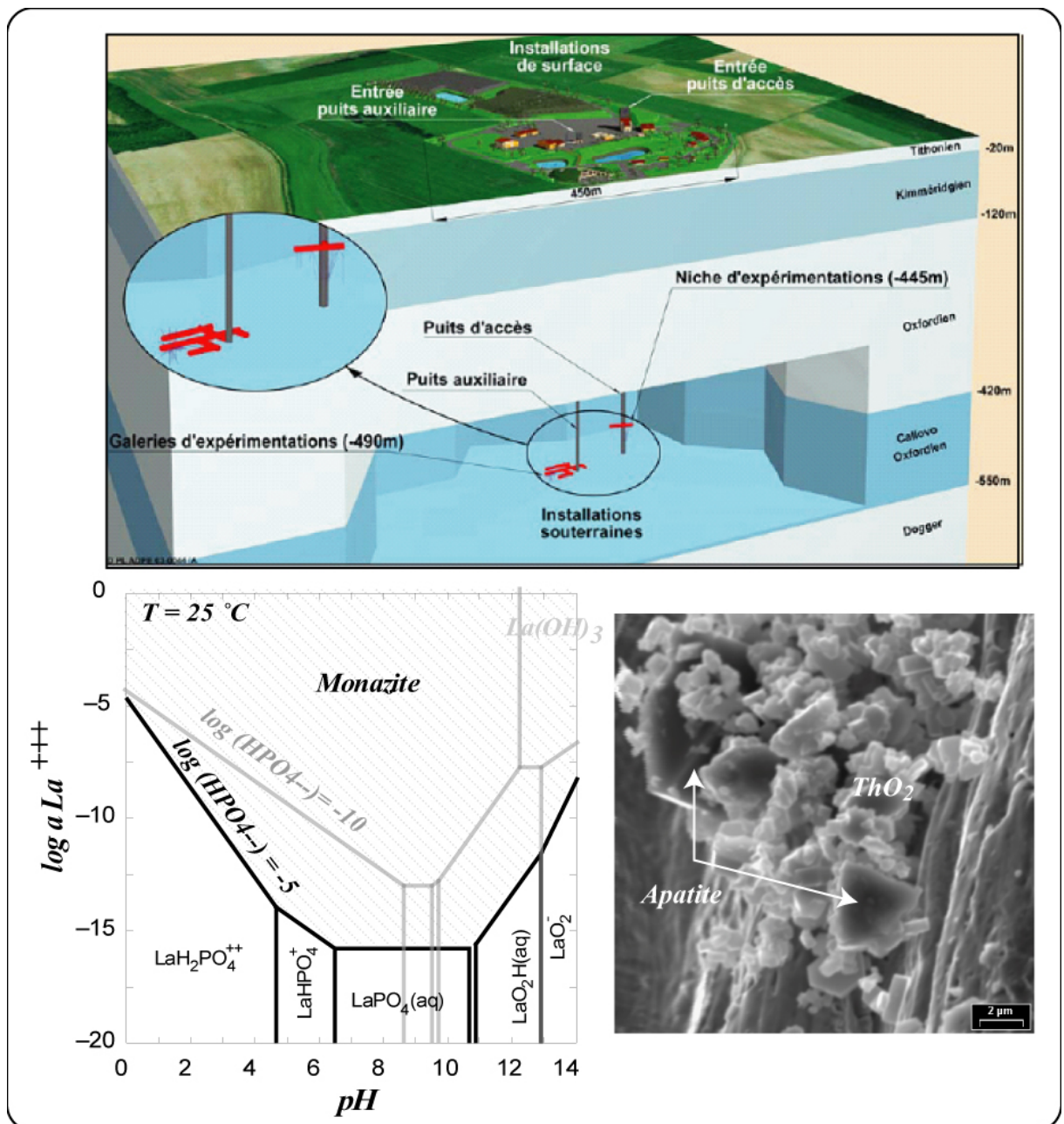
d) L'influence des carbonates

Il est difficile de négliger l'influence possible des carbonates sur les relations de phases précédemment décrites. D'une part, il a été proposé qu'ils interviennent dans les réactions de déstabilisation des allanites métamorphiques (Wing et al., 2003) et d'autre part, ils offrent une source de calcium pour former de l'apatite à partir de la monazite ; la lawsonite et l'épidote calcique remplissent ce rôle dans le système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$. Afin d'éviter d'avoir à manipuler des fluides $\text{H}_2\text{O-CO}_2$, tous les calculs sont réalisés pour une activité d'eau unitaire et les réactions mettant en jeu des carbonates ne produisent pas de CO_2 (e.g. pas de décarbonatation). Les carbonates de terres rares rencontrés dans les métapélites rifaines ne sont pas pris en compte par manque de données thermochimiques, ce qui montre en passant l'étendu du travail qu'il reste à faire pour modéliser correctement ces systèmes ! Sinon, les mêmes phases que celles considérées précédemment sont utilisées avec les carbonates (MgCO_3 , magnésite, CaCO_3 , calcite et $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, dolomite) en plus. La prise en compte des carbonates génère une multitude de réactions mettant en jeu des phases de REE (Figure III-10). Nous nous concentrerons ici sur les réactions qui traduisent la déstabilisation de la monazite au profit de la dissakisite et l'apatite quand la température augmente. Ces réactions sont nombreuses et, contrairement à ce que nous avons obtenu dans le système sans CO_2 , elles ont lieu à des pressions modérées, toujours dans une gamme de température qui s'échelonne de 200 à 400°C. Comme prévu, le carbonate sert de source de calcium afin de permettre la formation d'apatite phosphocalcique (à nouveau, d'autres phosphates aux propriétés thermochimiques connues ont été considérés mais n'apparaissent pas) à partir de la monazite. Les courbes aux plus basses températures traduisent la déstabilisation d'assemblages à calcite + monazite pour former de la dissakisite, de l'apatite et de la dolomite, entre autres. Pour des températures plus élevées, c'est l'association dolomite + monazite qui réagit pour former de la dissakisite, de l'apatite et de la magnésite, encore faut-il qu'il reste de la monazite à ces conditions.

e) Conclusions

Les réactions calculées entre la monazite-(La) et la dissakisite-(La) sont cohérentes, malgré de nombreuses approximations, avec les relations de phase entre la monazite de bas degré et l'allanite déduites de l'étude des métapélites de HP-BT. Dans le système chimique simplifié, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O+/-CO}_2$, les équilibres calculés confirment le champ de stabilité à basse température de la monazite et par conséquent sa possible cristallisation aux dépens de l'allanite lors du chemin rétrograde. De plus, les courbes d'échange entre la dissakisite et la clinozoïsite montrent que, sur le chemin prograde, la première épidote qui cristallise doit être très riche en composant dissakisite. Les réactions obtenues en présence de carbonates semblent indiquer que la déstabilisation de la monazite à bas degré ne soit pas le simple résultat d'un gradient de HP-BT. L'analyse du diagramme de relations de phases ouvre de nouvelles pistes sur les conditions physico-chimiques à considérer pour de futurs encadrements de courbes d'équilibre. Ce qui, en plus d'affiner notre base de données thermodynamiques pour les minéraux du lanthane, permettra de tester la validité de la topologie obtenue. Enfin, les deux absents de ces relations de phases sont la florencite et les carbonates de REE pour lesquels l'acquisition de données thermodynamiques apparaît comme une nécessité.

Chapitre 4 : Evaluation de la résistance des minéraux de terres rares comme matrice de confinement



Chapitre 4 : Evaluation de la résistance des minéraux de terres rares comme matrice de confinement

Une des motivations majeures qui a guidé ce travail est l'évaluation des minéraux de terres rares comme matrice pour le confinement des actinides mineurs issus de l'industrie nucléaire civile. Par leurs propriétés à incorporer les actinides, leur durabilité chimique dans le milieu naturel et leurs résistances aux dégâts d'irradiation, les monazites et les apatites silicatées répondent aux exigences requises d'une matrice de confinement. La première étape de notre travail a consisté à évaluer la solubilité de ces matrices à partir des propriétés calorimétriques acquises. Pour compléter ces résultats, leur réactivité à l'altération a été évaluée expérimentalement en présence de fluides supercritiques et de réactifs simulant le champ proche. L'originalité de notre démarche a été de toujours chercher à nous placer dans des conditions chimiques complexes représentatives de solutions au sein de formations géologiques.

I Conditionnement des déchets nucléaires

Ce chapitre a pour objet de présenter brièvement le contexte des recherches sur le devenir des déchets nucléaires et pourquoi des propositions ont été faites sur un conditionnement spécifique dans des minéraux de terres rares.

1) La gestion des déchets nucléaires de haute activité en France

a) Les déchets nucléaires (d'après Poinssot, 1998)

En France, les déchets sont distingués en trois classes (d'après l'Agence Nationale des Déchets Radioactifs, ANDRA)

- catégorie A : ce sont les déchets de faible et moyenne activité ne contenant pratiquement que des émetteurs β et γ (déchets de faible et de moyenne activité de la

classification AIEA). Ils ont une période de désintégration inférieure à 30 ans. Il s'agit essentiellement des fluides utilisés dans les réacteurs nucléaires ainsi que des déchets produits par les applications médicales et de recherche. La limite réglementaire est fixée à 370 Bq/g d'émetteurs α en moyenne pour cette catégorie, avec des teneurs maximales admissibles pouvant atteindre localement 3700 Bq/g. Les déchets de type A constituent de loin le plus gros lot, avec 90 % du volume, mais ne représentent que 1 % de l'activité totale (Table IV-1).

- catégorie B : il s'agit de déchets de faible et moyenne activité contenant des émetteurs à vie longue, notamment des émetteurs α , d'où leur nom courant de « déchets alpha », classification AIEA. Il s'agit essentiellement de matières contaminées par des transuraniens lors du cycle du combustible. Les déchets de type B constituent en France autour de 10 % du volume et de 9 % de l'activité totale (Table IV-1).
- catégorie C : il s'agit de déchets contenant des quantités importantes en émetteurs β et γ à l'origine de leur forte activité, mais aussi des émetteurs α à longue durée de vie. Ils proviennent du retraitement du combustible usagé des centrales nucléaires (actinides, produits de fission, produits d'activation et fines). Il peut s'agir aussi éventuellement de barres de combustible usagées, dans le cas de pays n'ayant pas fait le choix du retraitement. Ces déchets concentrent près de 90 % de l'activité mais leur volume est inférieur à 1% (Table IV-1).

De loin les plus radioactifs, les déchets de type C sont ceux dont la gestion demande le plus de précautions. Toutefois, il est à noter que leur volume total estimé en 2020 ne devrait pas dépasser 4000 à 6000 m³ (Table IV-1).

Table IV-1 : Prévisions en volume des trois principaux types de déchets qui seront accumulés en 2020 pour la France et pourcentages activité. Source transparents de M. Genet.

	Volume en m ³	% en volume	% en activité
Catégorie A	1 000 000	89,7%	1 %
Catégorie B	110 000	9,8%	9 %
Catégorie C	4 à 6 000	0,5 %	90 %

b) La Loi Bataille (1991)

Suite à la loi Bataille votée par l'assemblée le 30 décembre 1991, se sont décidés trois axes d'étude sur le devenir des déchets de haute activité à explorer jusqu'à 2006:

- La séparation et transmutation des radionucléides à vie longue,

- L'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans des formations géologiques profondes, notamment grâce à la réalisation de laboratoires souterrains
- L'étude de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface.

Les pouvoirs publics ont confié au Commissariat à l'énergie Atomique (CEA) le pilotage des recherches sur le conditionnement-entreposage et la séparation-transmutation. Ils ont confié à l'Agence Nationale pour les Déchets Radioactifs (ANDRA) le pilotage des recherches sur le stockage. Ces deux établissements collaborent avec des laboratoires du CNRS et des Universités, et avec EDF, Framatome et la Cogema, les industriels producteurs et gestionnaires des déchets. Le CNRS, partenaire des recherches sur l'aval du cycle électronucléaire, s'est engagé notamment dans le programme NOMADE.

Après avoir trié les déchets et en avoir extrait les éléments à vie longue qui représentent la plus grande part de l'inventaire radiotoxique ou qui montrent la plus grande mobilité chimique, la solution la plus séduisante est d'éliminer ces éléments par **transmutation** en les recyclant dans des réacteurs nucléaires. La faisabilité scientifique de la transmutation de certains déchets est aujourd'hui démontrée : ils se transforment en éléments à vie courte. Toutefois, il reste encore nombre de questions à régler sur la transmutation avant que celle-ci puisse être mise en œuvre (Clefs CEA n°46). Il faut noter que si la transmutation peut contribuer à la diminution des proportions des isotopes à vie longue, il demeurera toujours des déchets. Les **solutions de stockage et d'entreposage** sont donc actuellement considérées plus réalistes en attendant les progrès des techniques de transmutation.

c) Le stockage en formation géologique

La solution de référence envisagée aujourd'hui pour les déchets nucléaires ultimes est le **stockage après conditionnement**. L'idée du stockage en profondeur est d'offrir le maximum d'obstacles à la migration des éléments radioactifs grâce à un concept multi-barrières (Figure IV-1). La première barrière de protection est la « matrice de confinement », le matériau qui accueille les éléments radioactifs : verres, matrices,... La seconde est constituée par un conteneur et un surconteneur métallique dont la durée de vie doit être au minimum de 1000 ans. La troisième est constituée par la « barrière ouvragée » qui évite le contact entre les conteneurs et la roche. Une argile gonflante (e.g. bentonite MX80) est actuellement préconisée pour ses propriétés de bouchon mécanique et chimique, mais il est également envisagé d'avoir recours à des bétons. La dernière barrière de protection est celle de la formation géologique d'enfouissement qui se doit d'être peu perméable. Les barrières

constituées par le colis, son conteneur et la barrière ouvragée sont appelées le champ proche, tandis que l'environnement constitué par la formation hôte jusqu'à la biosphère définit le champ lointain.

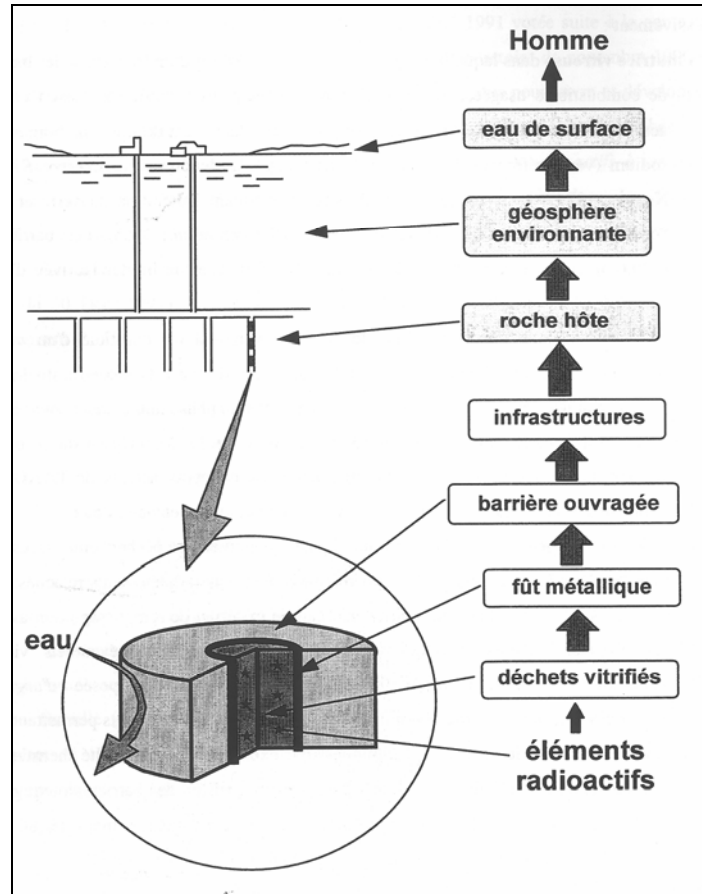


Figure IV-1 : Concept multi-barrières servant de référence pour le stockage des déchets de haute activité (d'après Poinssot, 1998)

Pour étudier la faisabilité d'un stockage en formation géologique, il a été choisi en France de construire un premier laboratoire souterrain de recherche (Meuse/Haute Marne) dans une couche argileuse continue d'argilites du Callovo-Oxfordien, d'une épaisseur de 130 m qui se situe entre les profondeurs de 420 m et 550 m (Figure IV-2). Cette construction a pour objectif de confirmer les propriétés de la roche hôte et la validité des modèles prédits.

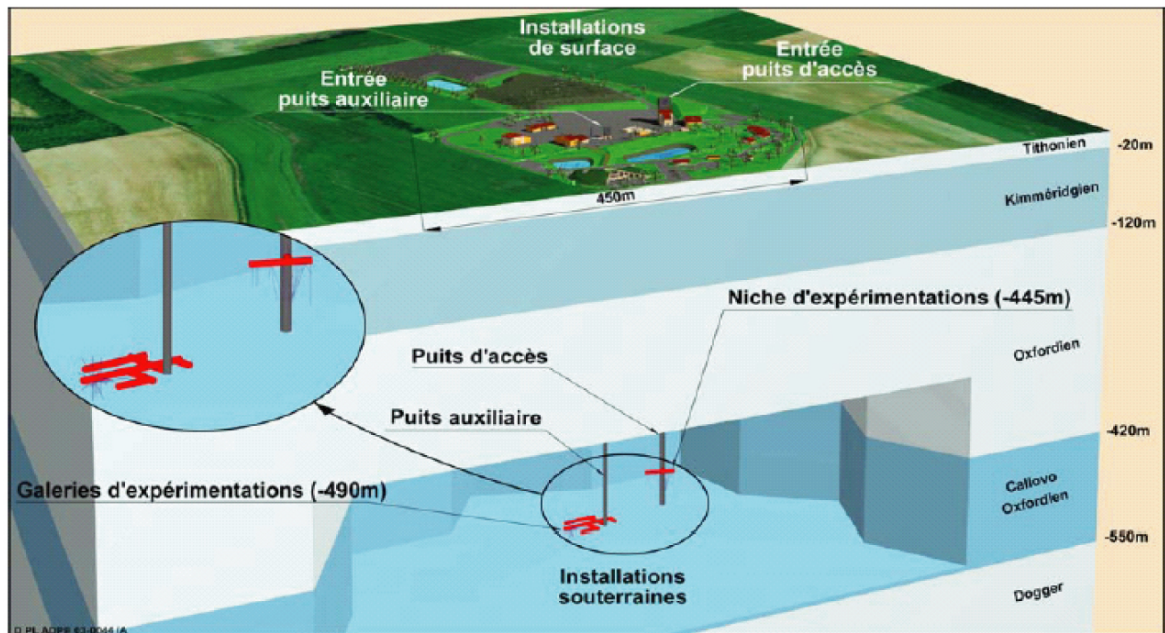


Figure IV-2 : Représentation schématique du laboratoire expérimental de Meuse/Haute Marne et des formations géologiques traversées par le forage

2) Vers un conditionnement spécifique ?

La difficulté de prédire la résistance à long terme du concept d'enfouissement repose sur la difficulté d'intégrer et d'évaluer tous les paramètres contrôlant la migration des radionucléides durant des périodes aussi longues que des centaines de milliers d'années. Garantir le moindre risque impose tout d'abord de modéliser le relâchement de radionucléides par chacune des barrières du concept d'enfouissement. Mais à ces paramètres il s'ajoute également tous les risques provenant de changements majeurs de la configuration actuelle : variations climatiques, activités tectoniques et volcaniques, intrusions anthropiques (Figure IV-3). Il apparaît donc essentiel d'insister sur la garantie de confinement des radionucléides dans le colis qui constitue la première barrière.

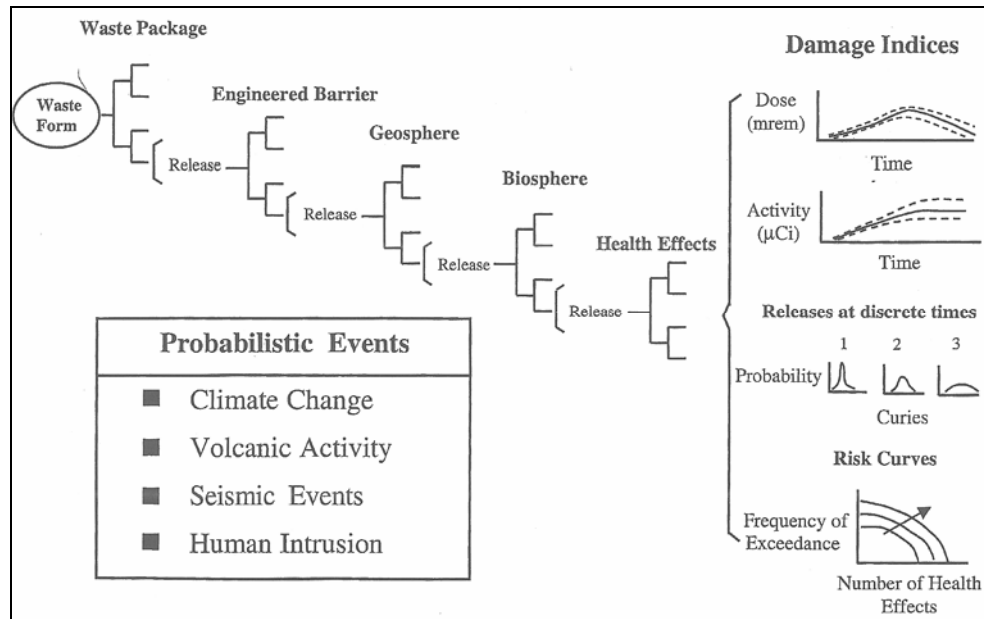


Figure IV-3 : Représentation schématique des modèles de prédiction du stockage des déchets nucléaires en formation géologique (d'après Ewing, 2001)

Les déchets de type C sont actuellement vitrifiés sous forme de verres borosilicatés, résistant bien à la chaleur et aux radiations. Ces verres nommés R7T7 (Nogues, 1984) présentent l'avantage d'incorporer tous les radionucléides de manière non sélective (Lutze, 1988) dans des quantités proches de 14% en poids. Des études de lixiviation de ces verres montrent que ceux-ci sont peu solubles et que leur dissolution est ralentie par la formation de gels lors de l'altération (Crovisier et al., 2003).

La « séparation poussée » se propose d'extraire des déchets ultimes, aujourd'hui destinés à la vitrification, les éléments radioactifs les plus gênants en raison de leur radiotoxicité et de leur longue durée de vie (Figure IV-4). Les éléments à éliminer en priorité pour leur toxicité sont des noyaux plus lourds que l'uranium : l'américium, le curium et à un moindre degré le neptunium. L'étape suivante consistera à extraire des éléments plus légers, iode, césium et technétium, dont les isotopes iode-129, Césium-135 et technétium-99 possèdent une vie longue et ont une mobilité potentielle dans l'environnement élevée.

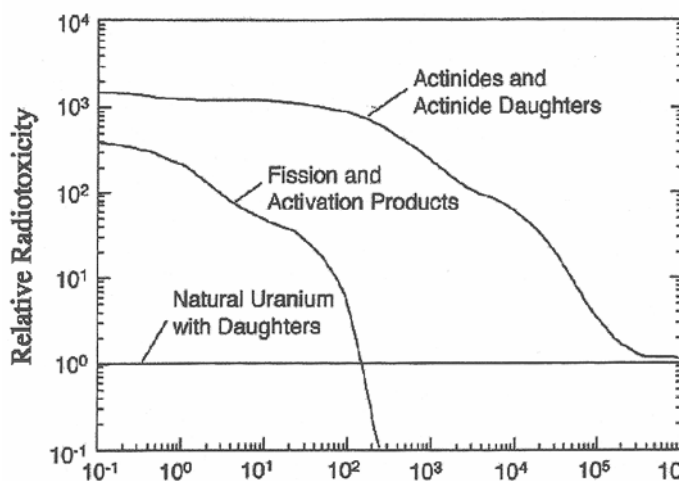


Figure IV-4 : évolution dans le temps de la radiotoxicité des actinides et des produits de fission (d'après Ewing, 2001)

La séparation poussée en vue d'un stockage géologique est appelée « Séparation-Conditionnement ». Le conditionnement des éléments radioactifs est plus facile, si l'on a affaire à une seule espèce chimique. On peut alors choisir un matériau adapté, appelé « matrice », capable d'immobiliser l'élément radioactif sous la forme d'un composant solide, insoluble, stable et résistant aux radiations.

3) Les matrices cristallines spécifiques

Dès la fin des années 1970, des propositions ont été faites sur des phases naturelles spécifiques pour le confinement des déchets de haute activité (McCarty et al., 1978 ; Boatner et al., 1980). Les phosphates apparaissent comme des excellents candidats car ils répondent aux exigences d'une matrice de confinement : une structure flexible qui permet l'incorporation des actinides, une durabilité chimique et une bonne résistance aux dégâts d'irradiation.

a) Les analogues naturels

La richesse de l'approche minéralogique est de pouvoir proposer des minéraux dont les propriétés physico-chimiques, exigées pour les matrices, sont vérifiées par leurs occurrences et leurs propriétés dans le milieu naturel. L'apport de la minéralogie est très bien démontrée par Ewing (2001) à partir de l'exemple du zircon. Ce minéral très utilisé en géochronologie a fait l'objet de nombreuses études sur sa caractérisation chimique, la diffusion de ses éléments constitutifs, sa résistance à l'altération et aux rayonnements. Se basant ainsi sur la variété des données de la littérature disponibles, il a pu montrer que le zircon présentait les qualités requises pour un confinement des radionucléides à long terme. Parmi les autres minéraux

potentiels proposés, on trouve: la monazite (Mc Carthy et al., 1978 ; Sales et al., 1983 ; Boatner et al., 1988), les apatites (Murray et al., 1983 ; Bros et al., 1996; Audubert et al., 1997 ; Carpena et al., 2001 ; Meis, 2001), la zirconolite ou Synroc (Ringwood et al., 1988). Les différentes matrices, leurs radionucléides spécifiques et analogues chimiques associés sont récapitulés dans le Tableau IV-2 (Chapman and Smellie, 1986 ; Thomas, 2000).

Tableau IV-2 : Matrices (internationales) actuellement à l'étude, radionucléides et analogues chimiques associés d'après les tableaux de Chapman and Smellie, 1986 et Thomas, 2000

Radioéléments ou isotopes radioactifs	Analogues chimiques	Matrices à l'étude
^{135}Cs , ^{137}Cs	-	Synroc, Hollandite, Apatite
^{129}I	-	Apatite
U	U(IV), (Th, Zr, Hf), U(VI)	Synroc, Zirconolite, Apatite, Monazite, PDT
Pu	Lanthanides, U(IV), (Th, Zr, Hf), U(VI)	Synroc, Zirconolite, Apatite, Monazite, PDT
Np	U(IV), (Th, Zr, Hf), U(VI)	Synroc, Zirconolite, Apatite, Monazite, PDT
Am, Cm	Lanthanides	Synroc, Zirconolite, Apatite, Monazite

b) Les matrices phosphatées

Les matrices cristallines phosphatées présentent les qualités requises de matrice, car elles sont capables d'incorporer au sein de leurs structures cristallographique différents radioéléments tout en présentant des cinétiques de dissolution a priori relativement lentes et une relative inertie au rayonnement radioactif avec une grande capacité d'autoguérison (Ewing and Wang, 2002). Les minéraux de structure monazite ou apatite sont présents dans le milieu géologique où ils ont été exposés pendant plusieurs millions voire à milliards d'années à une altération en milieu naturel. L'exemple le plus pertinent repose sur l'observation d'apatites sur le site du réacteur nucléaire naturel de Oklo au Gabon ayant retenu de l'uranium et du ^{239}Pu pendant des périodes aussi longues que 2 milliards d'années (Bros et al., 1996). Avec leurs capacités à intégrer des lanthanides et des actinides (Hughes et al., 1991 ; Fleet and Pan, 1995b ; Van Emden et al., 1997), ces deux minéraux ont les qualités requises comme matrice potentielle des radionucléides (Weber 1981, 1982 ; Weber et al., 1991). Ils montrent le plus souvent dans la nature une bonne résistance à l'irradiation, comme l'illustre l'exemple des monazites, qui malgré leurs concentrations significatives en actinides, sont rarement trouvées à l'état métamicté (Boatner and Sales, 1988). La substitution envisagée pour

l'introduction des actinides dans les apatites est de type britholite (chapitre II). La composition chimique est un intermédiaire de la solution solide entre des apatites et britholites fluorées : $\text{Ca}_{4-x}\text{REE}_{6-x}(\text{SiO}_4)_{6-y}(\text{PO}_4)_y(\text{F},\text{OH},\text{O})$. La structure apatitique peut alors incorporer jusqu'à 1,8 % en poids d'actinides (^{244}Cm et ^{240}Pu). Comme la cicatrisation des défauts irradiations est plus efficace en présence de phosphore (Wang et al., 1994), une composition riche en phosphore est préconisée (Figure IV-5).

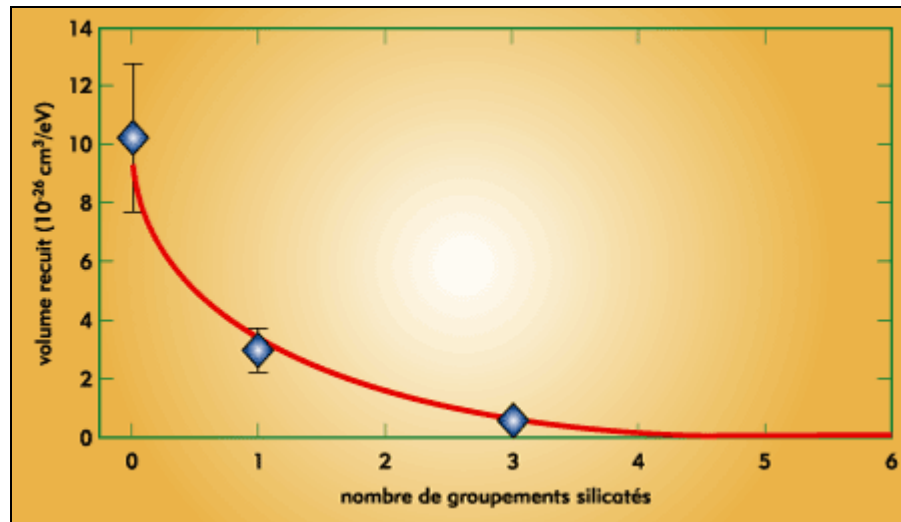


Figure IV-5 : Cicatrisation des dégâts d'irradiation par l'apatite de terres rares en fonction du nombre de groupements silicatés de la structure (Clefs CEA, n° 46)

En revanche, le phosphate-diphosphate de Th, phase incontournable du système chimique $\text{ThO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ pour des rapports $r(\text{Th}/\text{P})$ compris entre $\frac{1}{2} < r < \frac{3}{4}$ (Benard et al., 1996), n'a pas d'analogue naturel. Pourtant celui-ci apparaît comme un bon candidat potentiel aux matrices de confinement. Le PDT semble présenter expérimentalement les signes d'une grande stabilité : 1) ce composé peut être facilement synthétisé aussi bien par voie humide que par voie sèche, 2) les tests de lixiviation révèlent des vitesses de dissolution à 90 °C très faibles de l'ordre de $2,8 \pm 0,7 \cdot 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ (Thomas et al., 2000) comparables à celles du verre nucléaire français R7T7 ($7,22 \cdot 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) (Advocat, 1991). Sa flexibilité structurale permet l'incorporation de radionucléides de charge et de taille variées tels que des actinides tétravalents comme le Pu et ses descendants radiogéniques, U et Np. Ces éléments se substituent ainsi au Th au sein de la structure cristalline du PDT. Dans le système $\text{ThO}_2\text{-MO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ avec $M = \text{U}, \text{Pu}, \text{Np}$, une série de composés de type $\text{Th}_{4-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$, a ainsi pu être obtenue pour des valeurs de x allant jusqu'à 3,0 (U^{4+}), 2,09 (Np^{4+}) et 1,67 (Pu^{4+}) (Dacheux et al., 1998a; Dacheux et al., 1998b).

Pour plus de détails le lecteur peut se référer à l'article de Ewing and Wang (2002) sur les phosphates comme matrice des déchets nucléaires.

II Solubilité des minéraux de terres rares

Un des critères dans le cahier des charges du choix d'une matrice est sa faible solubilité. C'est une des raisons qui a poussé par exemple à proposer le PDT comme matrice car il présente une excellente résistance aux tests de lixiviation. Nous nous sommes donc intéressés dans un premier temps à la solubilité intrinsèque des minéraux de terres rares proposés comme matrice (monazite et britholite) par le calcul de diagrammes d'activité dans leurs propres systèmes chimiques. Nous avons cherché à dégager les influences des conditions physico-chimiques telles que : la température, le pH et les activités des espèces en solution. Mais nous ne nous sommes pas limités à ces systèmes chimiques, nous avons également cherché à évaluer l'influence que pourrait avoir des systèmes chimiques plus complexes. En effet, il semble important de comparer la solubilité des matrices à celles d'autres minéraux avec lesquels elles partagent des relations de phase. Il est montré, par exemple, que la dissolution totale de la monazite est peu fréquente (Poitrasson et al., 1996 ; Poitrasson et al., 2000) et qu'elle est plutôt contrôlée par des réactions de remplacement par d'autres minéraux de terres rares (florencite, rhabdophane, allanite). D'après les observations dans les roches métamorphiques de bas degré (Chapitre 1) et dans les profils latéritiques (Braun et al., 1990 ; Braun and Pagel, 1994), la florencite pourrait être une bonne alternative pour incorporer le phosphore et les terres rares dans les formations géologiques argileuses en conditions supergènes. Enfin, nous avons calculé des diagrammes de solubilité en présence de fluor et de carbonates 1) pour évaluer l'influence des ligands de lanthane sur le champ de stabilité de la monazite 2) pour comparer nos résultats à ceux de Poitrasson et al. (2004) sur la monazite au néodyme.

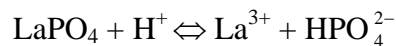
1) Les données thermodynamiques

Les diagrammes d'activité sont obtenus avec la version 5 de GWB (The Geochemist's Workbench, C.M. Bethke) qui est un ensemble de logiciels destinés à la manipulation de réactions chimiques, au calcul des diagrammes de stabilité et de l'état d'équilibre des eaux

naturelles ou artificielles, et à la simulation de chemins réactionnels. Une interface graphique facilite l'exploitation des résultats.

Les propriétés thermodynamiques de chaque nouveau pôle pur introduit dans la base de données respectent le formalisme suivant:

- l'énergie libre de Gibbs de formation ($\Delta G^{\circ}_{f,T}$) exprimée en kcal.mol⁻¹ ou kJ.mol⁻¹
- l'enthalpie de formation ($\Delta H^{\circ}_{f,T}$) exprimée en kcal.mol⁻¹ ou kJ.mol⁻¹
- l'entropie (S°_T) exprimée en cal.K⁻¹.mol⁻¹ ou J.K⁻¹.mol⁻¹
- le volume molaire (V°) exprimé en cm⁻³.mol⁻¹,
- la masse molaire (M) exprimée en g.mol⁻¹
- l'extrapolation en température est décrite par les valeurs du log K de dissociation du minéral pour 8 couples (T(°C)-P(atm)) : (0-1,013) ; (25-1,013) ; (60-1,013) ; (100-1,013) ; (150-4,76) ; (200-15,549) ; (250-39,776) ;(300-85,92). Jusqu'à 100°C, les températures sont calculées à pression atmosphérique. Au-delà de cette température, les couples (P,T) suivent la courbe critique de l'eau. Les réactions de dissociation sont fixées par des espèces aqueuses de référence pour toutes valeurs de P et T. Par exemple pour la monazite, LaPO₄, on calcule le log K de la réaction de dissolution suivante :



Contrairement à la base de Berman (1988), l'énergie de Gibbs considérée pour ces calculs correspond à l'énergie de formation :

$$\Delta_f G^{\circ}_{298,15} = \Delta_f H^{\circ}_{298,15} - 298,15 \cdot \Delta S^{\circ}_{298,15}$$

Mais, la dépendance en température s'écrit :

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta_f G^{\circ}_{298,15} + (G^{\circ}_T - G^{\circ}_{298,15})$$

où $G^{\circ}_{f,T}$ et $G^{\circ}_{f,298,15}$ désignent les énergie de formation apparentes, telles que :

$$G^{\circ}_{298.15} = \Delta_f H^{\circ}_{298.15} - 298,15 * S^{\circ}_{298.15} \text{ et } G^{\circ}_T = G^{\circ}_{298.15} + \int_{298.15}^T C_p.dT - T. \int_{298.15}^T \frac{C_p}{T}.dT$$

Le formalisme des données implique que l'on travaille en-dessous de la courbe critique de l'eau (Figure IV-6) pour des conditions maximales de température et de pression imposées par le logiciel à 300 °C et 85 bars.

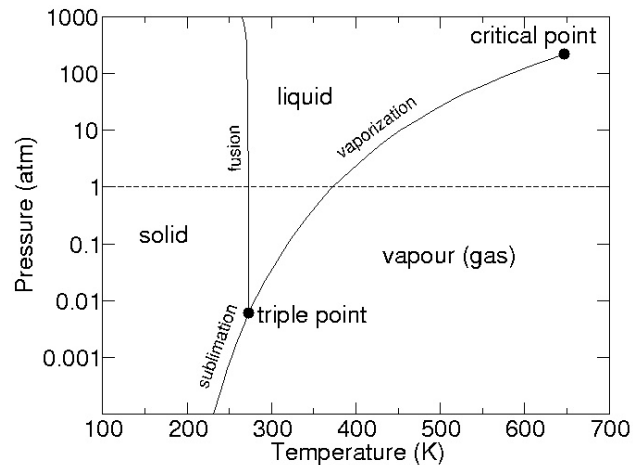


Figure IV-6 : Diagramme de phase de l'eau

Les données thermodynamiques des minéraux de terres rares introduites sont identiques à celles utilisées pour les calculs de relations de phase du chapitre 3. Les phases au lanthane, autres que celles extraites au cours de ce travail, proviennent des données de Haas et al. (1995) et de Spahiu and Bruno (1995). Les sources des données des espèces aqueuses et des minéraux de la base de données sont nombreuses. La majorité des données des espèces en solution des éléments majeurs est issue de Shock and Helgeson (1988) et (1990) tandis que celles des minéraux proviennent essentiellement de mesures calorimétriques récapitulées dans Robie et al. (1995). Le logiciel utilise les équations et données de Helgeson and Kirkham (1974a, 1974b) pour calculer les propriétés de l'eau et celles de Helgeson et al. (1981) pour décrire les propriétés des espèces aqueuses (équations HKF modifiées).

2) Les conditions physico-chimiques

Etudier la solubilité impose de connaître les activités des espèces en solution. Il nous a donc fallu fixer l'activité chimique des éléments intervenant dans les réactions de dissolution/précipitation des matrices en cherchant à reproduire les conditions chimiques de

fluides en stockage souterrain. Actuellement de nombreuses études cherchent à prédire la chimie des eaux qui peut être attendue au sein d'une formation géologique en concept d'enfouissement. Les concentrations des éléments en solution sont prédites à partir de mesures des eaux interstitielles de formations argileuses (Sasamoto et al., 2004) et de la modélisation de leurs interactions avec une barrière ouvragée et des bétons (Adler et al., 1999 ; Gaucher et al., 2004). Dans cette étude, les activités utilisées pour le calcul des diagrammes de solubilité s'inspirent des concentrations modélisées par Gaucher et al. (2004) en considérant les solutions comme infiniment diluées (Tableau IV-3). Comme le pH des eaux interstitielles des bétons est autour de 12,5 tandis que celui des argiles est autour de 7, il est attendu que les eaux s'infiltrant depuis la roche hôte vers le colis voient leur pH augmenter. La gamme de pH abordée a donc été fixée entre un pH neutre (pH = 7) et un pH basique (pH = 10). Toutefois, en présence de barrière ouvragée en argile, cette gamme de pH représente les valeurs maximales. Il est en effet envisagé que les argiles tamponnent la solution à un pH entre 7-8 (Gaucher et al., 2004).

Tableau IV-3 : Chimie des eaux considérées pour le calcul des diagrammes de solubilité à partir des résultats obtenus sur la chimie des eaux à l'équilibre avec la bentonite ayant interagi avec un fluide hyperalcalin (Gaucher et al., 2004)

Element	Chimie des eaux modélisées par Gaucher et al., 2004 (mol/kg)	Activités considérées pour le calcul des diagrammes de solubilité
pH	7,39	7 et 10
Ca	$1,40 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}
Si	$3,43 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}
Al	$8,26 \cdot 10^{-10}$	10^{-10}
Mg	$5,35 \cdot 10^{-3}$	
P		10^{-5} à 10^{-10}
La		10^{-9}

Les activités de phosphore n'étant pas décrites dans des formations argileuses, nous les avons obtenues à partir des conditions d'équilibre avec l'hydroxyapatite qui est le principal minéral phosphaté rencontré dans les roches. Ces activités sont respectivement égale à 10^{-8} et 10^{-10} à pH = 7 et pH = 10 pour des activités de Ca de 10^{-2} . Puisque nous nous intéressons aux teneurs en lanthane en solution, celles-ci n'ont pas été fixées à l'exception d'un diagramme (système chimique Al-Si-La-Ca-Mg-P-O-H) où l'activité choisie à 10^{-9} s'inspire des concentrations mesurées dans les solutions du site d'Oklo au Gabon (concentrations en REE = 10^{-8} à 10^{-11} mol/kg).

Nous avons étudié les diagrammes de solubilité pour des températures de 25°C et de 100 °C. A 25 °C, les données thermodynamiques des phases minérales et aqueuses, ainsi que les concentrations des espèces en solution sont les mieux contraintes. La température de 100°C a

été choisie car elle s'approche des conditions imposées par la puissance thermique des colis. Si les répercussions thermiques dépendent de plusieurs paramètres (puissance du colis, géométrie du stockage, conductivité des matériaux, ventilation ...), ces températures ne devraient pas dépasser la centaine de degrés afin d'assurer l'intégrité du concept d'enfouissement. De plus, nous avons calculé les diagrammes de solubilité de la monazite et de la britholite à 25 °C, 100 °C et 300 °C en vue d'interprétations des expériences sous gradient thermique (sous chapitre suivant) dont les résultats peuvent être reliés aux variations de solubilité avec la température.

3) Solubilité des matrices phosphatées

a) La monazite - système chimique La-P-O-H

Dans ce système chimique, les seules phases solides de la base de données intégrant le lanthane sont : la monazite LaPO_4 , l'hydroxyde de lanthane $\text{La}(\text{OH})_3$ (Chirico et al., 1980; Diakonov et al., 1998a), le phosphate de lanthane hydraté $\text{LaPO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Ref. dans Spahiu et al., 1995) et l'oxyde de lanthane, La_2O_3 (Ref. dans Spahiu et al., 1995).

Les trois diagrammes de la figure IV-7 montrent l'évolution de la solubilité de la monazite en fonction du pH et de l'activité de lanthane en solution pour une température croissante (25, 100 et 300 °C) et une activité en phosphore en solution fixée à 10^{-5} et 10^{-10} (représentative du phosphore d'une solution tamponnée par l'apatite pour des activités de calcium = 10^{-4} à 10^{-2}). Pour ce diagramme de solubilité ainsi que pour ceux qui suivront, les activités totales des éléments en solution sont exprimées par une forme aqueuse de référence (e.g. Ca^{2+} , Al^{3+} , $\text{SiO}_{2,\text{aq}}$, La^{3+}), mais les équilibres calculés tiennent compte de la spéciations des éléments en solution.

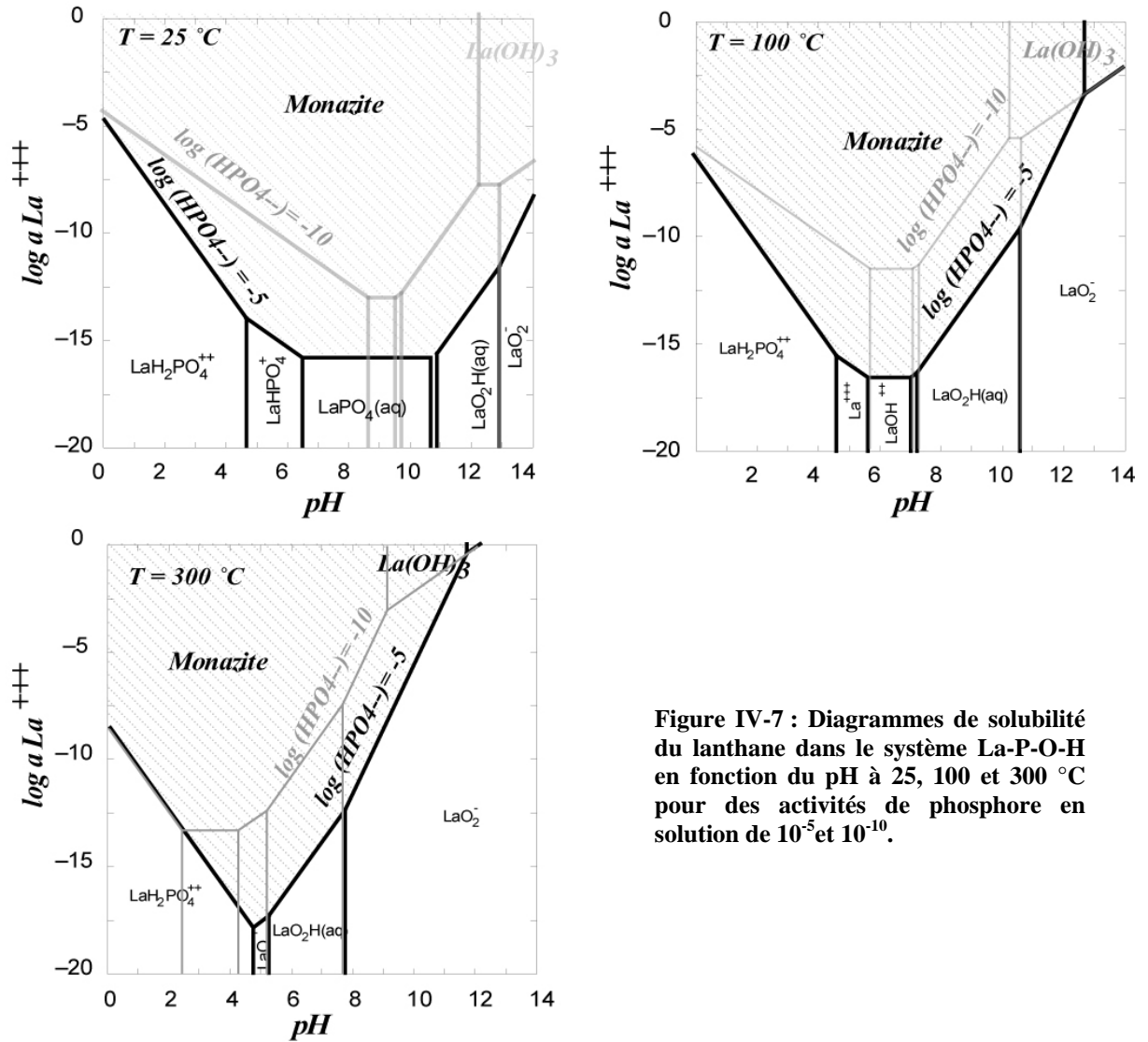


Figure IV-7 : Diagrammes de solubilité du lanthane dans le système La-P-O-H en fonction du pH à 25, 100 et 300 °C pour des activités de phosphore en solution de 10^{-5} et 10^{-10} .

A 25 °C, le minimum de solubilité est atteint pour des pH autour de 6-10, la monazite précipite alors pour de faibles activités de lanthane autour de 10^{-12} et 10^{-15} respectivement pour des activités de phosphore de 10^{-10} et 10^{-5} . La solubilité augmente vers les pH acides et basiques. Toutefois, les activités de lanthane suffisantes pour faire précipiter la monazite demeurent faibles pour les activités de phosphore de 10^{-5} (autour de 10^{-10} à pH = 3 et 13). Pour comparaison, le quartz tamponne l'activité de silice en solution autour de 10^{-4} , tandis que l'aluminium, particulièrement insoluble, va être incorporé par le diasprose pour des activités de 10^{-9} (Annexe 4). Pour des activités de phosphore plus faibles, la monazite est plus soluble et réagit en pH très basique (pH >12) pour former de l'hydroxyde de lanthane, $\text{La}(\text{OH})_3$. A 100 et 300°C, la monazite conserve des minima de solubilité très faibles déplacés vers les pH acides (pH = 4-8) mais elle tend à devenir plus soluble vers les pH basiques où elle réagit pour former de l'hydroxyde de lanthane, $\text{La}(\text{OH})_3$.

Pour mieux contraindre les relations de phase entre la monazite et l'hydroxyde de lanthane, nous avons exprimé l'activité du lanthane non plus en fonction du pH mais en fonction de l'activité du phosphore en solution à $T = 25$ et 100 °C (Figure IV-8). A 25 °C et pour un pH neutre, seule la monazite précipite, tandis qu'à $\text{pH} = 10$, la monazite réagit pour former de l'hydroxyde de lanthane pour des activités de lanthane autour de 10^{-15} . Avec l'augmentation de la température, le champ de stabilité de l'hydroxyde de lanthane s'agrandit aux dépens de celui de la monazite : il apparaît pour des $\text{pH} = 7$ et il s'étend jusqu'à des activités de phosphore de 10^{-10} à $\text{pH} = 10$. Toutefois, ces activités demeurent en dessous des activités qu'on peut s'attendre à rencontrer dans un fluide dont le phosphore est tamponné par l'hydroxyapatite.

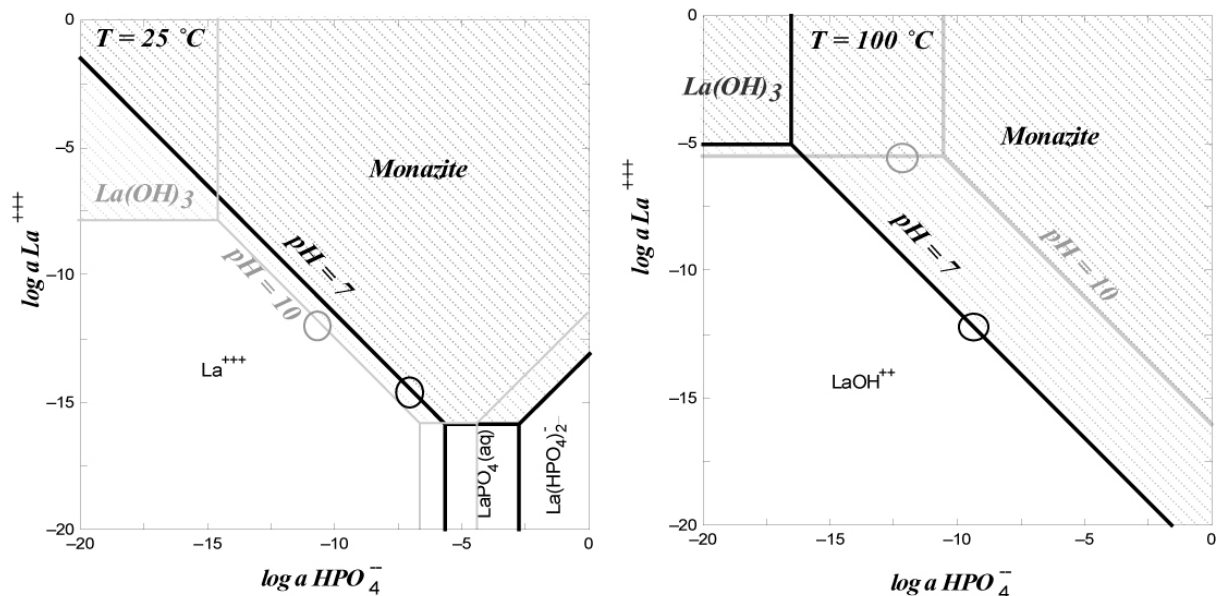


Figure IV-8 : Diagrammes de solubilité du lanthane dans le système La-P-O-H en fonction de l'activité de phosphore à 25 et 100 °C pour des $\text{pH} = 7$ et 10. Les cercles représentent l'activité de phosphore tamponné par l'hydroxyapatite pour des activités de calcium de 10^{-2} .

Conclusions : La monazite a un champ de stabilité qui diminue avec l'augmentation du pH et son minimum de solubilité se déplace vers des pH plus acides quand la température augmente. La stabilité de l'hydroxyde de lanthane est limitée par la présence de phosphore, et se cantonne principalement au domaine des pH basiques. Quelque soit les conditions de pH et de température, l'hydroxyde de lanthane tamponne le lanthane en solution pour des activités supérieures à celles de la monazite. Le phosphate de lanthane hydraté, $\text{LaPO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, et l'oxyde de lanthane, La_2O_3 , ne sont pas stables dans cette gamme de pH et de températures. On aurait pu s'attendre à ce

que le phosphate de lanthane hydraté, $\text{LaPO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, ait un champ de stabilité puisque dans les conditions de température $< 200\text{ }^\circ\text{C}$ et en conditions atmosphériques, le rhabdophane, $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, est plus stable que la monazite. Ceci remet en question la validité des données thermodynamiques du $\text{LaPO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ comme celles du rhabdophane.

b) Les britholites hydroxylées-Système chimique Ca-Si-La-O-H

Dans ce système chimique, les seules phases solides de la base de données intégrant le lanthane sont : la britholite $\text{Ca}_2\text{La}_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$, l'hydroxyde de lanthane $\text{La}(\text{OH})_3$ (Diakonov et al., 1998 ; Chirico et al., 1980) et l'oxyde de lanthane, La_2O_3 (Spahiu et al., 1995)

La figure IV-9 montre l'évolution de la solubilité de la britholite en fonction du pH et de l'activité de lanthane en solution pour une température croissante (25, 100 et 300 °C) et une activité en calcium et en silice respectivement fixée à 10^{-2} et 10^{-4} . **La tendance générale des trois courbes de dissolution de britholite montre que la britholite est très peu soluble pour les pH très basiques (9-14) et que son champ de stabilité diminue avec la diminution du pH.** A 25°C, la britholite tamponne la solution à des activités en lanthane aussi faibles que 10^{-17} à des pH de 13-14. Son champ de stabilité diminue jusqu'à disparaître pour des pH autour de 7. Avec l'augmentation en température, la britholite tend à devenir plus soluble mais son champ de stabilité s'étend vers les pH plus acides. Ainsi à 300 °C, il sera possible de stabiliser la britholite pour des activités de lanthane en solution de 10^{-9} à pH =7. A pH plus acides, pour des activités de lanthane élevées, l'hydroxybritholite se déstabilise et le lanthane est alors incorporé sous forme d'hydroxyde de lanthane.

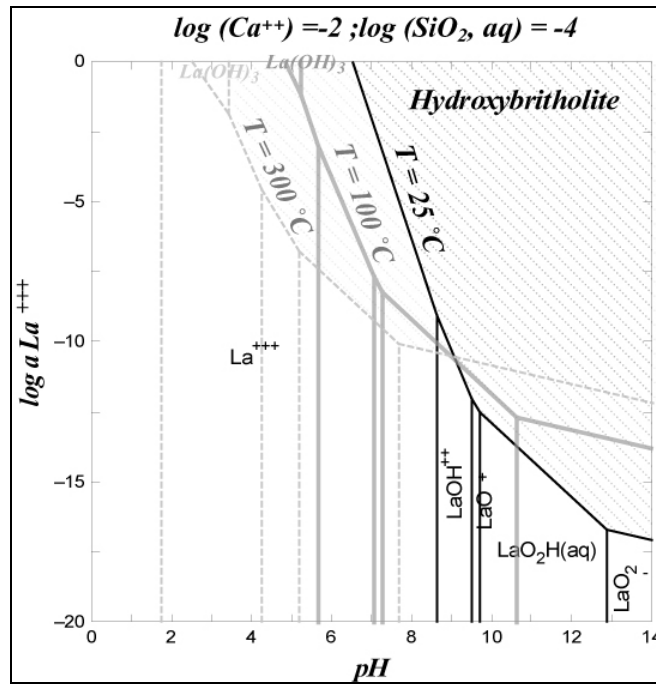


Figure IV-9 : Diagrammes de solubilité du lanthane dans le système La-Si-Ca-O-H en fonction du pH, à 25, 100 et 300 °C pour des activités de calcium et de silice de 10^{-2} et 10^{-4} .

Pour mieux contraindre les relations de phase entre la britholite et l'hydroxyde de lanthane, on a exprimé l'activité du lanthane non plus en fonction du pH mais en fonction de l'activité de calcium ou de silice en solution à $T = 25$ et 100 °C (Figure IV-10). A 25 °C et pH neutre, la britholite et l'hydroxyde de lanthane ont des champs de stabilité très réduits qui impliquent des teneurs élevées de lanthane en solution (activité entre 10^{-1} et 10^{-5} en fonction de l'activité en silice et en calcium). Si l'on considère la gamme d'activités en calcium et silice d'une solution en formation argileuse, l'occurrence de l'hydroxyde de lanthane sera limité aux solutions très pauvres en calcium et silicium en pH neutre. L'augmentation du pH (pH = 10) agrandit les champs de stabilité des deux phases cristallines vis à vis du lanthane au solution, mais laisse inchangé le domaine de l'hydroxyde de lanthane vis-à-vis de la britholite. L'évolution à 100 °C est en bonne adéquation avec les résultats précédemment décrits pour la figure IV-9.

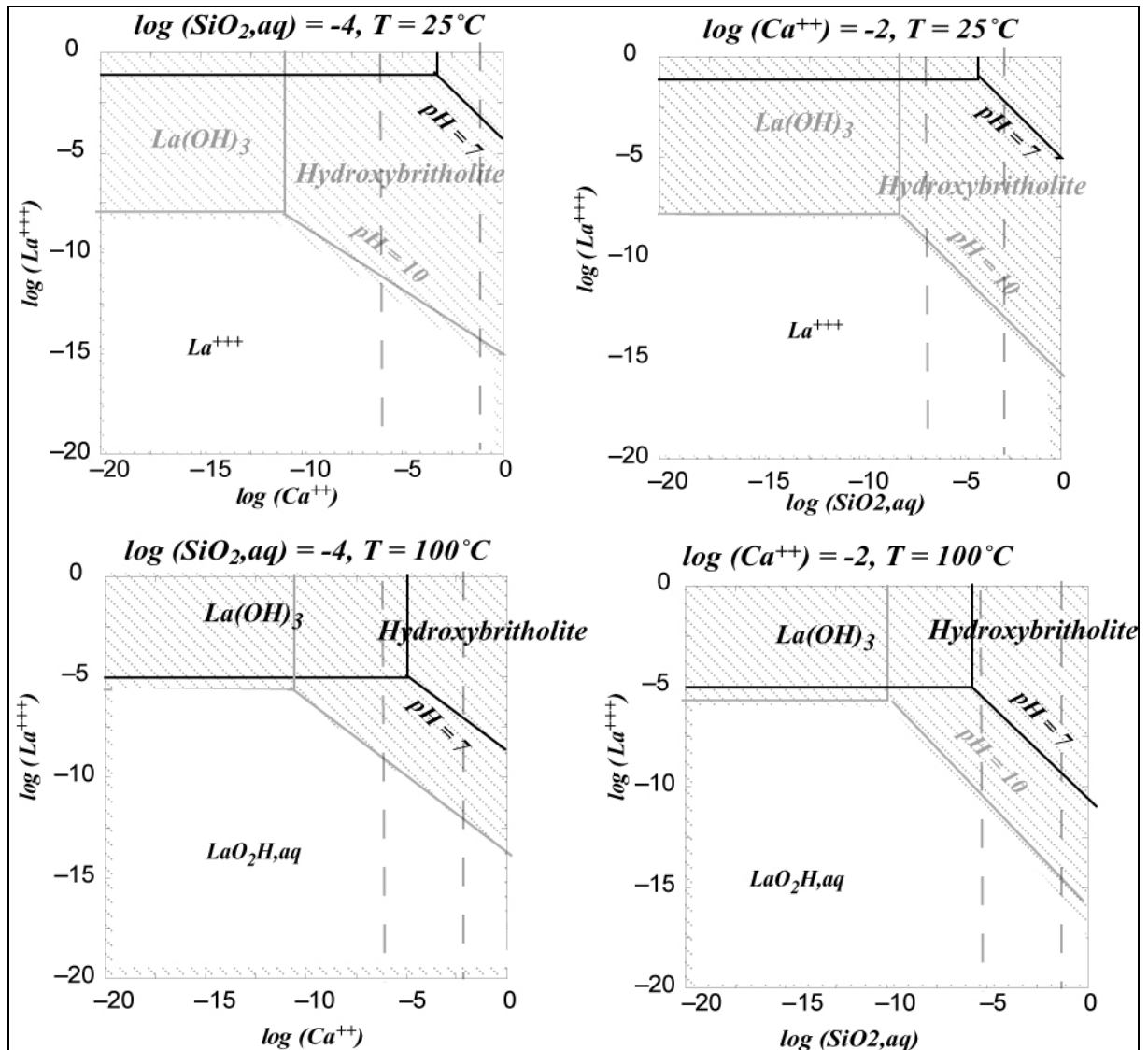


Figure IV-10 : Diagrammes de solubilité du lanthane dans le système Ca-Si-La-O-H en fonction du calcium et de la silice en solution à 25 et 100 °C, pour des pH = 7 et 10. Les traits en pointillés représente un gamme de concentration de chimie des eaux usuellement rencontrées dans les fluides de formations argileuses (Sasamoto,)

Conclusions : A 25°C , l'hydroxybritholite au lanthane est plus stable en pH basique. Avec l'augmentation de température, la solubilité de la britholite diminue pour des pH neutres, tandis qu'elle varie peu pour des pH basiques. Dans les eaux naturelles, il est peu probable que l'hydroxyde de lanthane tamponne le lanthane en solution, sauf si les fluides sont particulièrement pauvres en calcium et en silice. Quelles que soient les conditions de pH et de température, l'hydroxyde de lanthane tamponne la solution à des activités supérieures à celles de la britholite. L'oxyde de lanthane, La_2O_3 , ne précipite pour aucune des conditions de pH et concentrations considérées.

c) Les britholites fluorées-Système Ca-Si-La-O-H-F

Aux conditions physico-chimiques considérées dans cette étude, la britholite fluorée a un champ très limité par l'hydroxybritholite (figure IV-11). En présence de fluor, l'hydroxybritholite a son champ de stabilité réduit par cette présence de fluorure de lanthane en solution. Une exploration du système chimique montre que la fluorobritholite apparaît seulement à $T = 300^\circ\text{C}$, pour des activités de calcium et de silice de 10^{-1} et un $\text{pH} = 5$ (Figure IV-11).

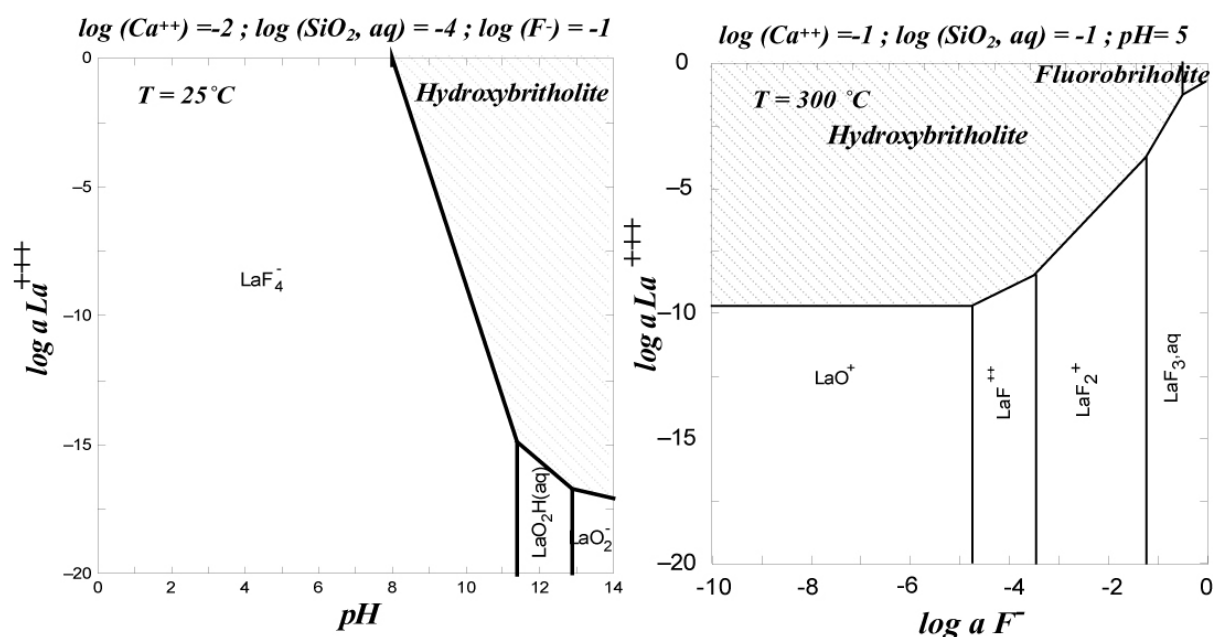


Figure IV-11 : Diagrammes de solubilité du lanthane dans le système chimique La-Ca-Si-O-H-F. A gauche, le diagramme est exprimé en fonction du PH, pour une eau tamponné en fluor pour une activité de -1 à 25°C . A droite, le diagramme est exprimé en fonction de l'activité en fluor, à 300°C

Conclusions : le champ de stabilité de la fluorobritholite vis à vis de l'hydroxybritholite est réduit. Ce résultat suggère que le fluor de la fluorobritholite tend à être remplacé par des groupements hydroxylés. Il faut remarquer que la formation de ligands fluorés réduit les champs de stabilité des britholites.

d) Comparaison des solubilités relatives de la britholite et de la monazite - Système chimique Ca-Si-La-P-O-H

Comparé au système chimique de la britholite, la seule composante ajoutée est le phosphore. Nous avons donc cherché à comparer qu'elle était l'influence de l'introduction de phosphore sur la stabilité relative de la britholite vis à vis de la monazite (figure IV-12). A pH

= 7 et 25°C, le champ de la britholite est si limité qu'on peut considérer qu'en présence de fluide tamponné par l'apatite, la britholite réagit pour former de la monazite. A la même température et en pH basique, le champ de stabilité de la britholite s'agrandit. A 100 °C et pH = 7, le champ de la britholite reste encore limité par les quantités de phosphore tandis qu'à pH = 10, la britholite précipite pour des activités de phosphore de 10^{-5} .

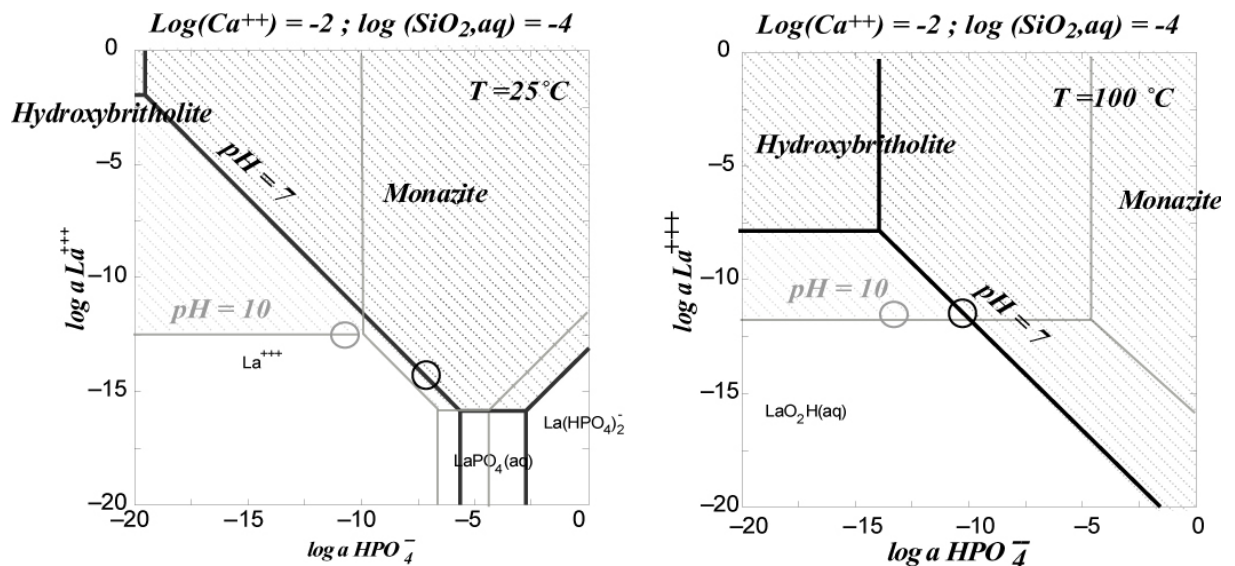


Figure IV-12 : Diagrammes de solubilité du lanthane dans le système Ca-Si-P-La-O-H. Ces diagrammes sont exprimés en fonction de l'activité de phosphore en solution, à 25 et 100 °C pour des pH = 7 et 10. Les cercles représentent l'activité de phosphore tamponnée par l'hydroxyapatite

Conclusions : en présence de phosphore (activité $> 10^{-15}$) la britholite tend donc à réagir pour former de la monazite pour des pH neutres à 25°C et 100°C. Si l'on considère que le fluide est tamponné en phosphore par l'hydroxyapatite, la britholite est cependant plus stable que la monazite en pH basique (Figure IV-12). Pour des activités de phosphore en solution tamponnée par l'apatite, la britholite et la monazite tamponnent le lanthane en solution pour des activités très voisines autour de 10^{-13} (T = 25 °C) et de 10^{-12} (T=100 °C).

4) Influence de systèmes chimiques plus complexes

La chimie des eaux sera bien plus complexe que le simple système chimique Ca-P-Si-La-O-H. Toutefois, il apparaît difficile d'obtenir des résultats convaincants avec le logiciel utilisé en environnement complexe dès lors que celui-ci ne calcule les champs de stabilité que pour

un élément donné sans tenir compte de la solubilité des autres éléments. Par exemple, dans le système Ca-Si-La-P-O-H exploré précédemment, le lanthane est principalement incorporé par la monazite en présence de phosphore. Mais si au lieu de considérer le diagramme d'activité du lanthane, on s'intéresse à celui du phosphore dans le système Ca-La-Si-P-O-H, on observe que le phosphore quant à lui est partagé entre l'hydroxylapatite et la monazite selon l'activité de lanthane en solution (Figure IV-13). Les concentrations de lanthane mises alors en jeu pour la formation de monazite sont suffisamment faibles pour considérer que le phosphore et le lanthane sont intégrés par la monazite. Mais cet exemple illustre bien les limites de ces diagrammes.

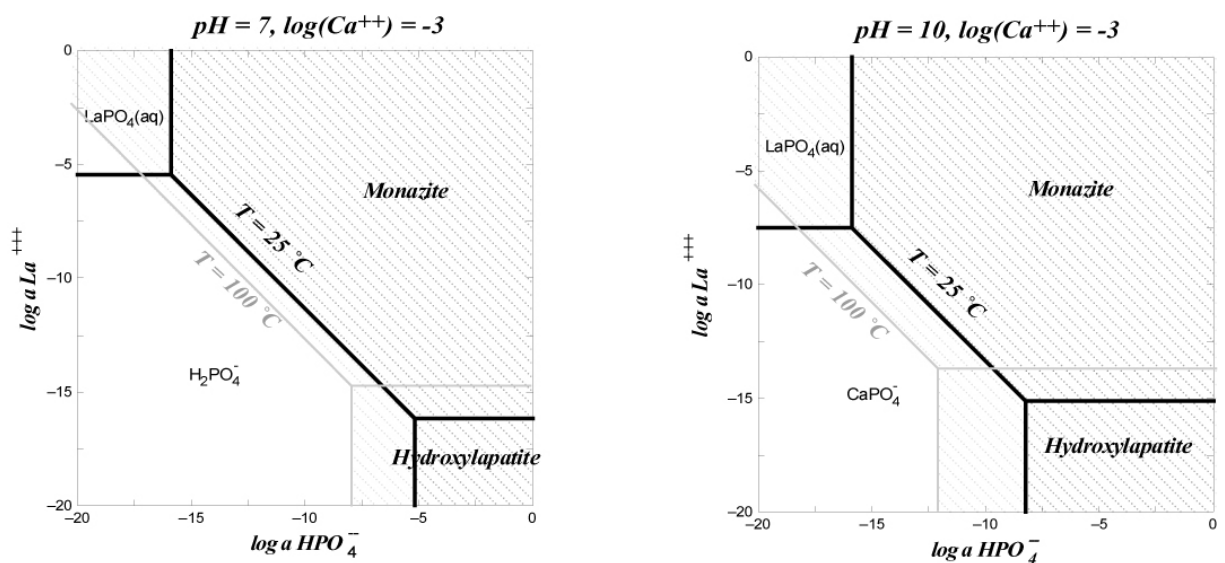


Figure IV-13 : Diagrammes de solubilité du phosphore dans le système Ca-P-La-O-H en fonction de l'activité de phosphore en solution à pH = 7 et pH 10 pour des températures de 25 et 100 °C.

Toutefois, la florencite ayant été identifiée comme un bon candidat pour incorporer les éléments de terres rares en conditions supergènes, il nous a paru intéressant de tracer des diagrammes de solubilité du lanthane dans le système La-P-Al-O-H, pour étudier les relations de phase de la florencite vis à vis de la monazite. Le champ de stabilité de la florencite est illustré sur la figure IV-14 en fonction des activités en aluminium et en lanthane en solution à 25°C.

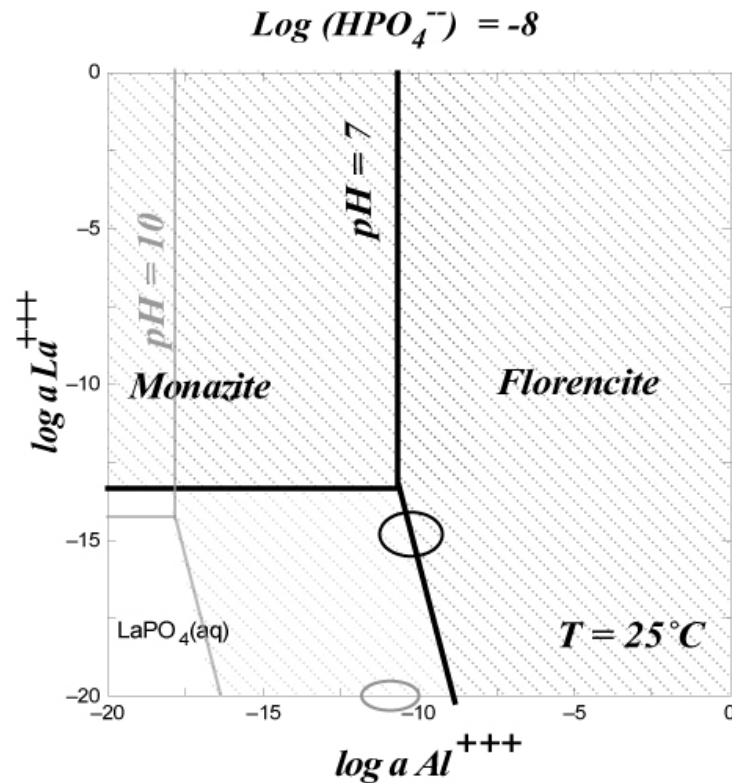


Figure IV-14 : diagramme de solubilité du lanthane dans le système chimique Al-La-P-O-H en fonction de l'aluminium en solution à 25 °C pour des pH = 7 et 10

A pH neutre, les activités d'aluminium impliquées dans la réaction de formation de florencite (aux dépens de la monazite) sont assez proches de celles des solutions en formation géologique. En pH basique, le champ de stabilité de la florencite s'étend jusqu'à des activités d'aluminium aussi faible que 10^{-18} suggérant que la monazite n'est plus stable. Cependant, le champ de la florencite pourrait toutefois être limité par la présence de phases argileuses de système chimique complexe (Ca-Mg-Si-Al-P-La-O-H). La figure IV-15, qui illustre la répartition de l'aluminium dans les différentes phases minérales, montre qu'en pH basique (au-delà de 10) l'aluminium est incorporé par des phases argileuses (saponite-Ca) qui tamponnent la solution à de très faibles activités d'aluminium et réduisent le champ de la florencite à des pH acides (5-6). On peut donc s'attendre en pH basique à ce que la présence d'argile calcique limite la formation de florencite.

$$\text{Log}(Ca^{++}) = -2 ; \log(SiO_2, aq) = -4 ; \text{Log}(Mg^{++}), \text{Log}(La^{+++}) = -9 ; \text{Log}(HPO_4^-) = -8$$

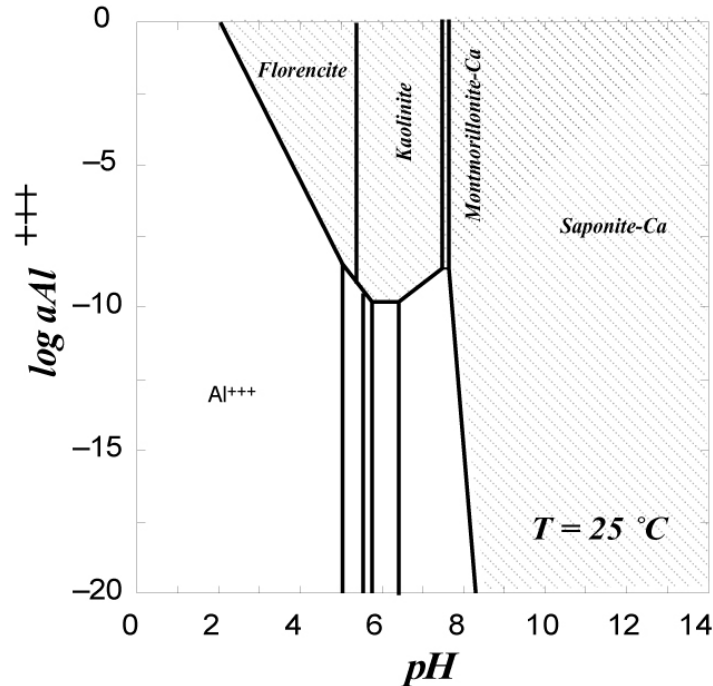


Figure IV-15 : Diagramme de solubilité de l'aluminium dans un système chimique Ca-Al-La-Si-Mg-O-H en fonction du pH à 25 °C.

L'étude du système chimique Ca-Si-La-P-O-H-F a montré que la nature du ligand fluoré pouvait influencer sur le champ de stabilité des britholites. Des conclusions similaires ont été tirées par les travaux menés Poitrasson et al. (2004) sur la dissolution de la monazite au néodyme : l'influence de la nature du ligand apparaît comme un paramètre essentiel de contrôle de la solubilité des phases solides. La spéciation du lanthane est en présence de fluor, de carbonates, de nitrate et de sulfates (activités fixées à 10^{-2}) partagée de la manière suivante sur la gamme de température de 0 à 300 °C :

- des fluorures en pH acide
- des fluorures (0-170 °C) et des hydroxydes (170-300 °C) en pH neutre
- des carbonates (0-50 °C), des hydroxydes (50-130 °C) et des oxydes (130-300 °C)

Cette influence de la nature du ligand est illustrée par la figure IV-16. Les diagrammes de solubilité de la monazite représentés sont calculés pour des activités de fluor et de carbonates de 10^{-2} , et de phosphore de 10^{-8} sur la gamme de température de 0 à 300 °C pour des pH acides (pH = 3), neutres (pH = 7) et basiques (pH = 10).

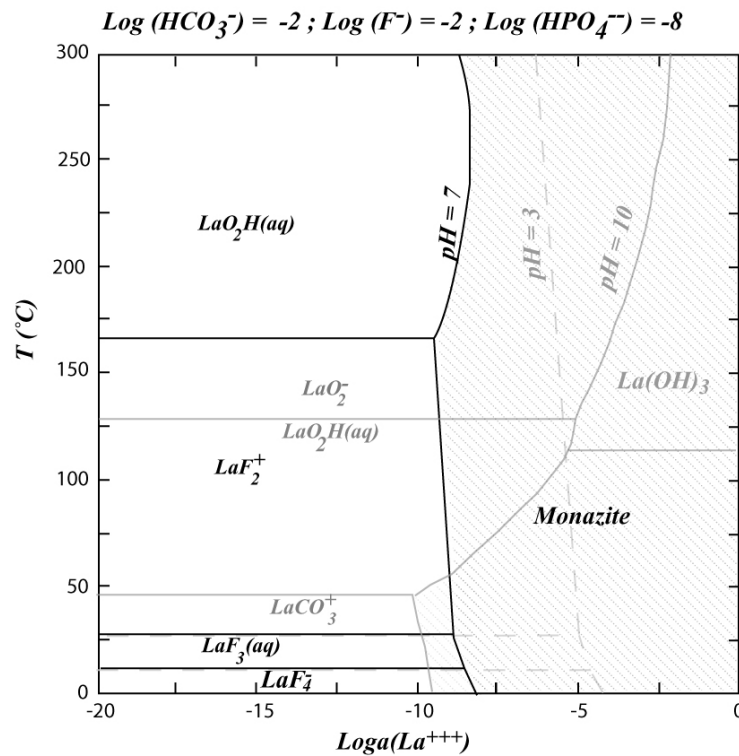


Figure IV-16 : Diagramme de solubilité du lanthane dans le système chimique La-P-O-H-C-F en fonction de la température à pH = 3, 7 et 10.

Les trois courbes de solubilité montrent que la présence de fluor et de carbonate en solution réduit le champ de stabilité de la monazite. C'est en pH acide que cette influence est la plus marquée. Les ligands du lanthane en solution sont alors représentés par des fluorures sur toute la gamme de température. Dans le système Ca-La-P-O-H à 300 °C, l'activité de lanthane à partir de laquelle la monazite se dissout est de 10^{-12} tandis qu'en présence de ligands fluorés elle est de 10^{-6} . A pH = 7 en présence de fluor, la monazite tamponne la solution à des activités de lanthane supérieures à 10^{-10} pour toutes températures tandis qu'en système Ca-P-La-O-H, elles étaient inférieures à cette activité jusqu'à des températures de 100°C. Toutefois à partir de 150 °C, le lanthane en solution est sous sa forme hydroxylée et le fluor n'influence plus les équilibres. En pH basique, l'influence des carbonates dissout s'exprime jusqu'à des températures voisines de 50 °C. Au-delà les espèces en solution sont identiques à celles du système Ca-La-P-O-H. Ces trois courbes calculées pour des conditions proches de celles fixées pour la dissolution de la monazite au néodyme, nous ont permis de comparer nos résultats à ceux obtenus par Poitrasson et al. (2004). En pH acide et pH neutre, l'évolution de la solubilité de la monazite au lanthane avec l'augmentation de température suit la même tendance pour des activités de lanthanide du même ordre de grandeur (concentrations de néodyme en solution de 10^{-6} et 10^{-9} mol.kg⁻¹ à pH = 3 et 7).

Toutefois, les maxima de solubilité ne sont pas obtenus aux mêmes températures. A pH = 3 et 7 respectivement, la monazite au lanthane voit ses minima de solubilité pour des températures de 0°C et 250 °C, tandis que ceux de la monazite au néodyme sont à 60 °C et 130°C. En pH basique, les résultats diffèrent peu jusqu'à 150°C. Les deux monazites montrent un minimum de solubilité autour de 50 °C pour des activités de lanthane de 10^{-10} et des concentrations de néodyme de 10^{-9} . La solubilité augmente jusqu'à 130°C (activité de La = 10^{-5} et concentration Nd = 10^{-7}), mais nos résultats divergent au-delà de cette température car la monazite au lanthane réagit pour former de l'hydroxyde de lanthane alors que la monazite au néodyme reste stable. **Cependant, on peut considérer qu'il existe une bonne cohérence entre les résultats de solubilité calculés pour les monazites au lanthane et ceux mesurés sur la monazite au néodyme.**

5) Conclusions

Dans des formations géologiques comme les argilites, la circulation des fluides est suffisamment lente pour qu'on puisse s'attendre à ce que ceux-ci soient tamponnés par leurs assemblages minéralogiques (Sasamoto et al., 2004). Les diagrammes de solubilité calculés permettent donc d'avoir une première idée des concentrations des radionucléides en solution (sur l'équivalent lanthané) à l'équilibre avec les matrices. Les deux matrices ont des minima de solubilité voisins qui tamponnent la solution à des activités de lanthane entre 10^{-10} et 10^{-15} . Toutefois, à pH neutre, la britholite tend à réagir pour former de la monazite entre 25 et 100 °C. Inversement l'augmentation de température et surtout du pH tend à stabiliser la britholite. Ceci est en bon accord avec les occurrences naturelles où les apatites sont plus solubles dans les sols en pH acide. La stabilité de la britholite peut être favorisée par les fluides hyperalcalins attendus en contexte d'enfouissement en formation géologique.

Bien que le $\text{La}(\text{OH})_3$ ait été proposé comme tampon du lanthane en solution dans le cadre d'un stockage en formation géologique (Diakonov, 1998), il est plus probable que celui-ci ne soit jamais stable à l'équilibre avec des eaux naturelles, et qu'il réagisse pour former des monazites, des britholite ou d'autres minéraux de terres rares (florencite, rhabdophane). Ceci explique pourquoi celui-ci n'a pas d'équivalent naturel. Cet exemple illustre bien l'importance de tenir compte des principales phases d'un système chimique si l'on veut comprendre leurs conditions de stabilité et leur comportement à long terme. Ainsi l'introduction de l'aluminium dans le système chimique de la monazite réduit considérablement le champ de celle-ci en faveur de la florencite. La solubilité de ce minéral

est telle que les teneurs en lanthane sont tamponnées à des valeurs très faibles ($<10^{-20}$). Ce résultat est cohérent avec les occurrences de florencite dans les métapélites rifaines (Chapitre 1), dans les profils d'altérations. Sa faible solubilité pourrait expliquer sa présence sur le site d'Oklo avec une composition contenant des produits de fission (Dymkov et al., 1997). Toutefois, il faut remarquer que la formation de la florencite pourrait être limitée en pH basique par la présence de phases argileuses, telles que la saponite, qui imposent de très faibles activités en aluminium en solution et conduisent à la sous saturation en florencite.

III Expériences sous gradient thermique

Les expériences sous gradient thermique ont été entreprises avec un double objectif : 1) évaluer la résistance des matrices dans un milieu s'approchant des conditions de stockage 2) comparer les résultats expérimentaux aux diagrammes de solubilité calculés avec nos données thermodynamiques. Nous avons choisi de nous intéresser aux trois matrices phosphatées : la monazite, LaPO_4 , l'apatite silicatée Si_2 , $\text{Ca}_4\text{La}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_2\text{F}$, et le phosphate-diphosphate de thorium ou PDT, $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$. La faible solubilité de ces phases nous a poussés à choisir un dispositif expérimental qui les force à réagir en présence de matériaux susceptibles d'exister dans le champ proche. Bien que les températures attendues en stockage au sein du colis ne devraient pas dépasser 100°C , nous avons volontairement choisi une gamme de températures entre 320 et 400°C , afin d'obtenir des taux de réaction compatibles avec des durées d'expériences raisonnables (quelques mois). De plus, ces expériences ont été conduites en conditions hydrothermales en présence d'un fort gradient thermique (de l'ordre de $5^\circ\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$).

1) Principe

Des études antérieures ont montré que la présence d'un gradient de température dans l'axe du tube réactionnel horizontal (système clos) engendre des transferts de matière le long du gradient de température via des processus complexes de dissolution - transport - précipitation (e.g. Goffé et al., 1987). Selon la disposition des réactifs dans ce gradient de température horizontal, on peut donc s'attendre à une dissolution préférentielle selon la température de ces matériaux conduisant à des taux de réaction bien supérieurs à ceux mesurés lors d'expériences isothermes aux mêmes températures. Ces expériences permettent en quelques sortes de réaliser des lixiviations accélérées où le moteur de dissolution n'est plus

le degré de sous-saturation de la solution régulièrement renouvelée mais l'existence d'un gradient de potentiels chimiques induit par le gradient de température via la dépendance des constantes thermodynamiques en fonction de la température (relation de Van't Hoff).

Les matrices phosphatées ont été associées dans le dispositif expérimental à des assemblages simulant le champ proche : (i) d'une part à des argiles (ii) d'autre part à un ciment assurant un milieu calcique réactif. Cet ensemble définit un système chimique suffisamment large pour permettre *a priori* l'expression de plusieurs phases minérales susceptibles de partager des relations de phase avec les matrices considérées, comme l'hydroxyapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, la florencite, $\text{LaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ et la brabantite $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$.

2) Dispositif expérimental

Les expériences ont été effectuées en système fermé, dans un tube réactionnel (TR) en or (150 mm de longueur, 4,4 mm de diamètre interne et 4,8 mm de diamètre externe) soudé à ses deux extrémités permettant d'isoler les réactifs (matrices, argiles et ciment) et la solution expérimentale (introduit sous forme d' H_2O bi-distillée) du milieu extérieur, en l'occurrence le fluide vecteur de pression (H_2O). Le TR est ensuite placé dans le corps d'un autoclave à joint froid cylindrique (Tuttle, 1949) disposé horizontalement dans un four de géométrie cylindrique (Figure IV-17). La tête de l'autoclave, raccordée à la ligne de pression dépasse hors du four de manière à engendrer un gradient de températures. La température de consigne est mesurée à l'extrémité chaude dans le four par un thermocouple de type K dont la jonction pénètre de 2 mm dans la paroi de l'autoclave (Figure IV-17). La pression qui s'exerce sur le tube réactionnel est transmise par le fluide mesuré par l'intermédiaire d'une jauge de pression électronique dans la ligne. Le profil de température le long de l'axe de l'autoclave a été mesuré sur une expérience « fantôme » pour différentes pressions et températures grâce à une série de trois thermocouples introduits dans le corps de l'autoclave (Goffé et al., 1987). Pour une température de consigne à l'extrémité chaude de 400°C et une pression de 500 bars, l'écart de température attendu entre les deux extrémités d'un TR long de 15 cm, est de 80°C (soit de 400 à 320°C). La forme du profil de température correspondant est reportée sur la figure IV-17. En fin d'expérience, l'autoclave est refroidi à une vitesse de l'ordre de $50^\circ\text{C}/\text{min}$ par un jet d'air comprimé, puis le TR est récupéré et introduit dans l'azote liquide pour éviter toute évolution ultérieure du système et tout mouvement de matière.

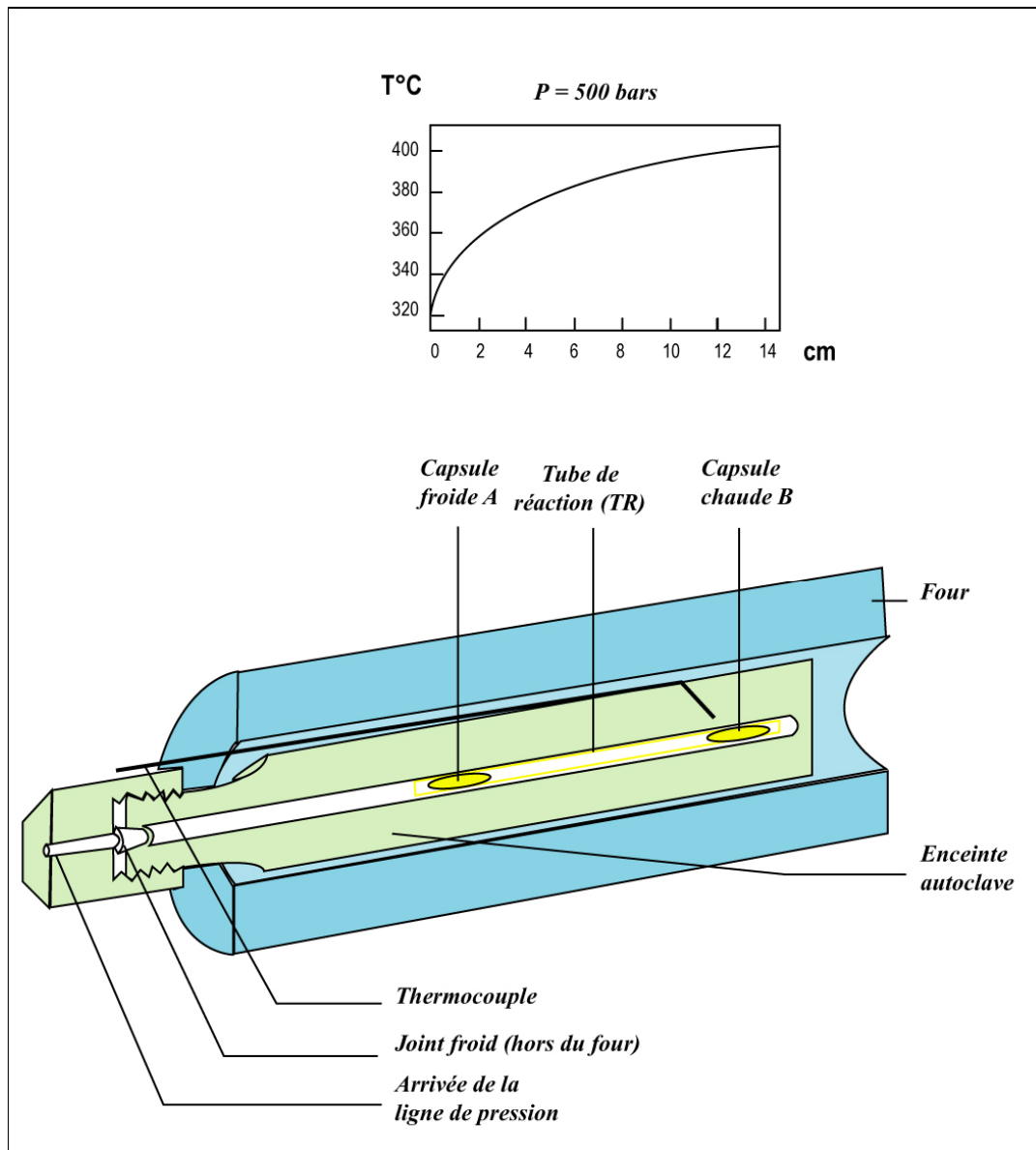


Figure IV-17 : Coupe à travers un autoclave à joint froid dans son four et diagramme du gradient thermique exercé le long du tube réactionnel du point froid au point chaud.

Tous les réactifs utilisés ont été finement broyés au préalable dans un mortier en agate. Ils sont introduits dans une capsule en or d'un diamètre externe de 3,8 mm (longueur 15 mm) qui est disposée à l'une des deux extrémités du TR. Ceci permet de confiner les réactifs à une extrémité du TR et d'assurer que les transferts de matière observés résultent bien de processus de dissolution / transport / précipitation. De manière à permettre les transferts de matière en solution, seule une des deux extrémités de la capsule est soudée, l'autre étant simplement pincée. Concrètement, du ciment et de la chlorite sont introduits dans une première capsule (capsule A) disposée à l'extrémité froide (320 °C) du TR tandis que la kaolinite est dans une

seconde capsule identique (capsule B) disposée à l'extrémité chaude (400 °C) (cf. Figure IV-18).

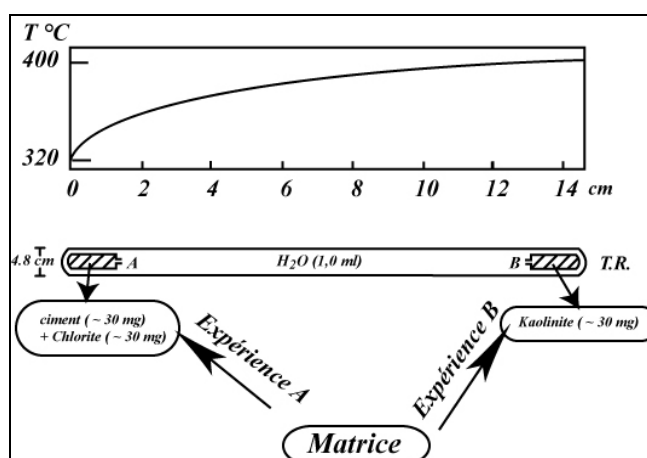


Figure IV-18 : Configuration du tube réactionnel et des capsules A et B. Le profil thermique est reporté

Le ciment utilisé est un ciment conventionnel Portland de classe G. Sa composition chimique ainsi que celle de la chlorite et de la kaolinite sont reportées dans le Tableau IV-4.

Tableau IV-4 : composition pondérale en oxydes de la chlorite (microsonde SX50, Camparis), kaolinite (analyse par voie humide ENS) et du ciment (Portland de classe G) utilisés pour les expériences.

Oxydes	Chlorite	Kaolinite	Ciment
SiO ₂	21,12	47,02	19,40
Al ₂ O ₃	21,02	37,84	4,40
CaO	0,00	175 ppm	64,20
FeO	39,70	-	5,50
MgO	1,50	145 ppm	2,00
TiO ₂	0,69	-	-
Na ₂ O	0,00	0,43	0,10
SO ₃	-	-	2,80

Nous avons choisi d'effectuer pour chacune des matrices, deux expériences couplées en présence des réactifs décrits ci-dessus. Pour les expériences A et B, la matrice est introduite dans la capsule A (320°C) et dans la capsule B (400 °C) respectivement, comme illustré sur la figure IV-18. Cette approche permet 1) de s'assurer que la dissolution n'est pas limitée par la position de la matrice dans le profil de température 2) d'évaluer l'influence de la température sur la solubilité intrinsèque des matrices. La monazite utilisée comme produit initial est la monazite, LaPO₄, fournie par J.M. Montel (LMTG, Toulouse, chapitre 2). La britholite Si₂, Ca₄La(PO₄)₂(SiO₄)F a été choisie car sa composition est la plus proche de celle préconisée comme matrice de confinement. Le PDT a été synthétisé par voie humide à partir du mélange

de solutions concentrées de nitrate de thorium (2,17M) et d'acide phosphorique (5M) (Benard et al., 1996). La solution de nitrate de Th est obtenue par dissolution de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, 99%) dans l'acide nitrique. Le résidu obtenu après évaporation du mélange est chauffé sous atmosphère ambiante successivement à 400°C pendant 6 heures puis à 1250°C pendant 18 heures. Le diagramme de diffraction sur poudre du produit obtenu (Diffractogramme 4-Annexe 5) correspond bien au diagramme attendu pour le PDT monophasé (fiche JCPDS 86-669).

Pour pouvoir comparer la résistance relative des différentes matrices, il est nécessaire que les conditions physico-chimiques du dispositif initial (T, P, produits initiaux : ciment, chlorite, kaolinite) soient suffisamment voisines, pour que les écarts de comportement des matrices ne puissent leur être attribués. Les proportions pondérales des réactifs et des matrices de chacune des capsules A et B sont récapitulées dans le tableau IV-5. Le volume d'eau (bi-distillée) introduit dans le TR (1,0 ml) est fixé de manière à limiter la déformation du tube durant les expériences en tenant compte de la variation de volume molaire de l'eau (Burnham et al., 1969).

Tableau IV-5 : quantités pondérales de la matrice, du ciment, de la chlorite et de la kaolinite dans les deux capsules A et B, et durée de chaque expérience

Expériences	Capsule A (320 °C)	Capsule B (400 °C)	durée expérience
Monazite			
ExpérienceA-1	32,5 mg de monazite + 28,0 mg de chlorite + 30,7 mg de ciment	24,3 mg de kaolinite	2 mois
ExpérienceB- 2	32,4 mg de chlorite + 34,4 mg ciment	33,6 mg de monazite + 25,6 mg de kaolinite	2 mois
Britholite			
Expérience A-3	33,7 mg de britholite Si2 + 26,2 mg de chlorite + 32,8 mg de ciment	26,2 mg de kaolinite	8 mois
Expérience B-4	43,4 mg de chlorite + 22,2 mg de ciment	30,0 mg de britholite Si2+ 24,2 mg de kaolinite	8 mois
PDT			
Expérience A-5	29,6 mg de PDT + 25,1 mg de chlorite + 32,8 mg de ciment	25,9 mg de kaolinite	8 mois
Expérience B-6	21,4 mg de chlorite + 36,0 mg de ciment	35,6 mg de PDT + 19,5 mg de kaolinite	8 mois

Les réactifs, comme les produits expérimentaux néoformés, ont été caractérisés par diffraction de rayons X sur poudre mesurés par un diffractomètre INEL CPS 120 (radiation CoK_α , 30 kV, 25 nA) ou un diffractomètre Philips PW 1720 (radiation CuK_α , 40 kV, 30 mA). Les produits néoformés ont aussi été caractérisés par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) (HITACHI S-2500, ENS Paris) couplée à un système de spectrométrie de rayons X par dispersion d'énergie (EDS) (LINK AN10000). Des analyses complémentaires ont été

réalisées en utilisant la microsonde électronique (Cameca SX50, Camparis, Paris VI). Dans le cas de la microscopie à balayage, l'observation se fait directement, après métallisation au carbone, sur les produits restés attachés à la paroi interne du TR et des capsules A et B. Dans le cas de la microsonde électronique, une partie de la poudre expérimentale est prélevée et dispersée sur une lame de verre dans une goutte de résine époxy. Les analyses sont effectuées avec un faisceau focalisé de diamètre inférieur à quelques μm (15 kV, 10nA) en utilisant les standards ThO_2 (Th), monazite (La), apatite (Ca, P), diopside (Si, Mg) et orthose (Al, K) avec une correction de matrice ZAF.

3) Résultats

Les diffractogrammes sur poudre des produits expérimentaux néoformés (capsules A et B) et les analyses EDS cités dans le texte sont présentés dans l'Annexe 5. Les analyses par microsonde électronique sont récapitulées dans le tableau IV-6.

Tableau IV-6 : Analyse microsonde électronique des minéraux des différentes expériences en % poids d'atomes (%at.) et en nombre d'atomes par formule (a.p.f.u.) Le nombre d'oxygènes (Ox.) utilisé pour la normalisation est indiqué pour chaque analyse.

Analyse en % at	Monazite	Britholite	Chlorite	Wollastonite	Beidellite	La_2O_3	Anorthite
Mg	0,04	0,12	1,09	0,00	0,09	0,19	0,01
Al	0,00	0,00	12,33	0,35	18,23	0,05	15,48
Si	0,00	4,51	10,42	19,60	14,94	0,04	13,47
P	16,41	9,97	0,02	0,16	0,01	0,79	0,10
Ca	0,05	18,74	0,12	19,72	3,35	0,07	9,43
Ti	0,09	0,00	0,13	0,01	0,23	0,07	0,14
La	17,04	5,14	0,00	0,00	0,01	38,57	0,11
Fe	0,01	0,03	17,57	0,04	0,30	0,09	0,13
O	66,57	60,57	58,40	59,90	61,72	60,24	60,50
Total	100,41	96,94	100,09	100,02	100,08	100,43	100,06
Ox par formule	4 Ox	12,5 ox	14 ox	3 ox	11 ox	1,5 ox	8 ox
Analyse en a.p.f.u.							
Mg	0,00	0,02	0,26	0,00	0,02	0,00	0,00
Al	0,00	0,00	2,96	0,02	3,25	0,00	2,05
Si	0,00	0,93	2,50	0,98	2,66	0,00	1,78
P	0,65	2,06	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01
Ca	0,00	3,87	0,03	0,99	0,60	0,00	1,25
Ti	0,00	0,00	0,03	0,00	0,04	0,00	0,02
La	0,68	1,06	0,00	0,00	0,00	0,96	0,01
Fe	0,00	0,01	4,21	0,00	0,05	0,00	0,02

a) La monazite

Expérience A-1 :

Les phases des capsules A et B ainsi que la zonation minéralogique observée sur la paroi interne du tube réactionnel (TR) est schématisée sur la figure IV-19.

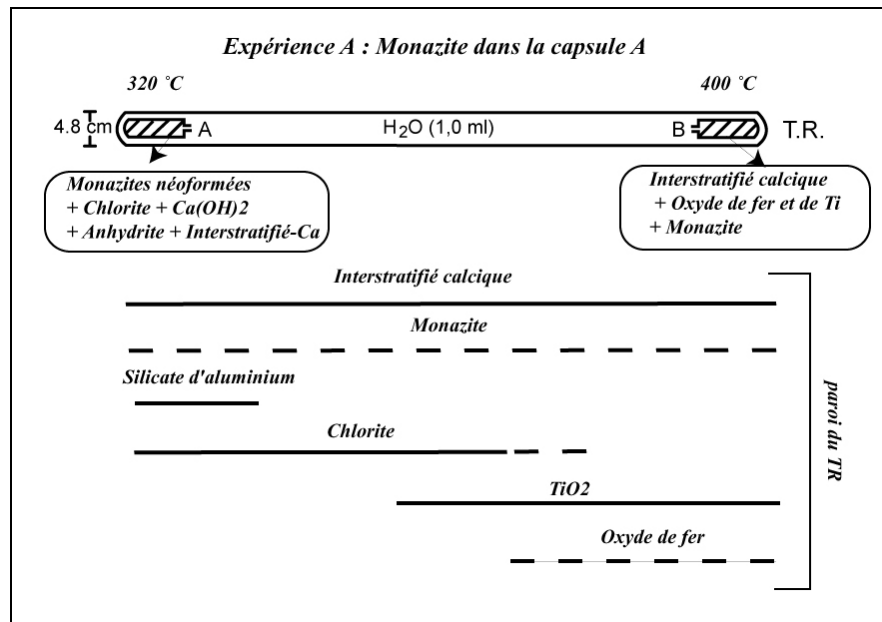


Figure IV-19 : Distribution des phases néoformées dans les capsules A et B, et sur la paroi interne du tube réactionnel à l'issue de l'expérience A-1.

Dans la capsule A (320 °C), le résultat le plus frappant est la **recristallisation des monazites initialement broyées**. Elles apparaissent sur la figure IV-20 en cristaux automorphes dodécaédriques de taille proche de 2 µm organisés en amas. Les diffractogrammes de rayons X (diffractogramme 1- Annexe 5) exclut la possibilité que ces néoformations soient du rhabdophane (LaPO₄.nH₂O), ce qui est cohérent avec les conditions expérimentales (Akers et al., 1993). Ces monazites sont associées à de la portlandite, Ca(OH)₂, aux chlorites et à de fines plaquettes caractéristiques des phyllosilicates (Figure IV-20). Les chlorites, (Fe_{4,2}Mg_{0,2}Al_{1,8})(Si_{2,9}Al_{1,1})O₁₀(OH)₈, analysées par microsonde électronique sont moins riches en fer que les produits initiaux (Tableau IV-6). Les phyllosilicates ont été identifiés comme étant des interstratifiés calciques par analogie (habitus, composition) avec les minéraux de la capsule B (cf ci-dessous). De manière

sporadique, on trouve des fines lattes de sulfate de calcium interprétées d'après les conditions expérimentales comme des cristaux d'anhydrite, $\text{Ca}(\text{SO}_4)$.

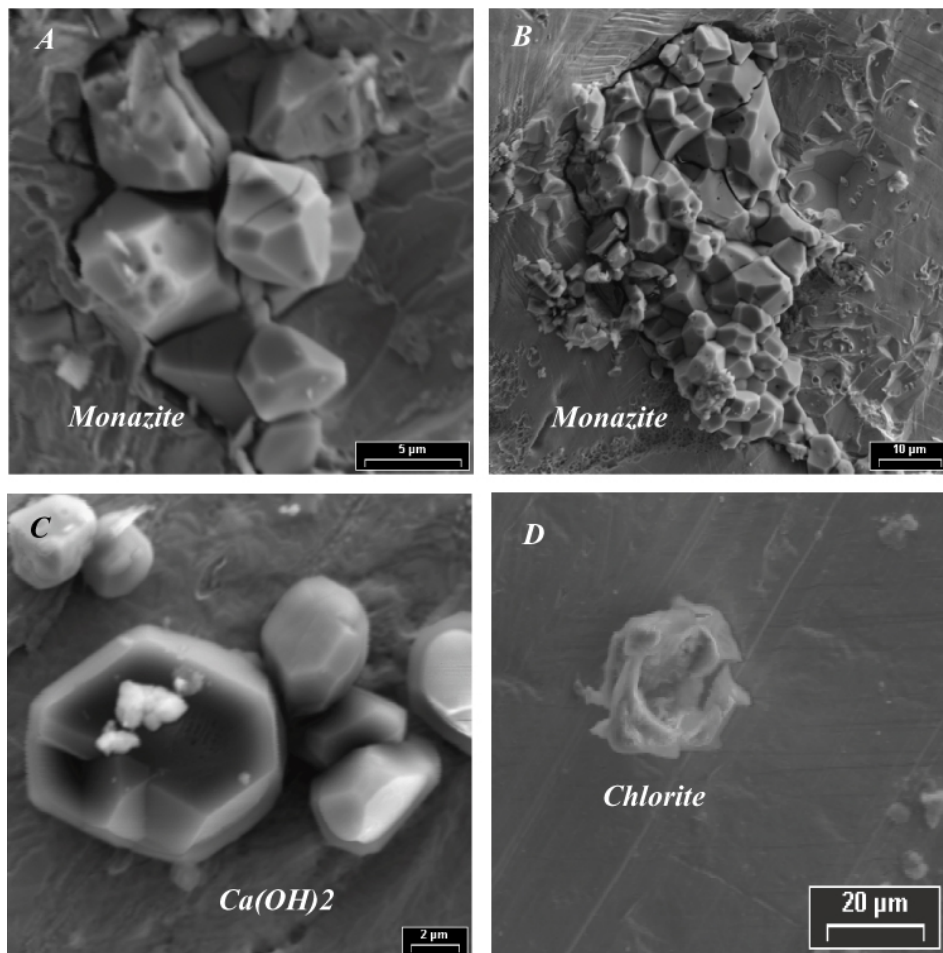


Figure IV-20 : Microphotographies MEB de A) et B) monazites dodécaédriques en amas C) portlandite D) chlorites appauvries en fer de la capsule A

Dans la capsule B (400 °C), la principale phase néoformée se présente en fines plaquettes organisées en rosette ou en tapis alvéolaire (Figures IV-21). Les diffractogrammes de rayons X (diffractogramme 2-Annexe 5) montrent qu'elle est constituée par un interstratifié de composition chimique (WDS) proche de celle d'une beideillite calcique, $\text{Ca}_{0,6}\text{Al}_2(\text{Si}_{2,7}\text{Al}_{1,3})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, (Tableau IV-6). A l'exception de ces argiles interstratifiées, seuls des oxydes de titane et des oxydes de fer intimement liés et quelques grains de monazite xénomorphes (Tableau IV-6) ont été observés.

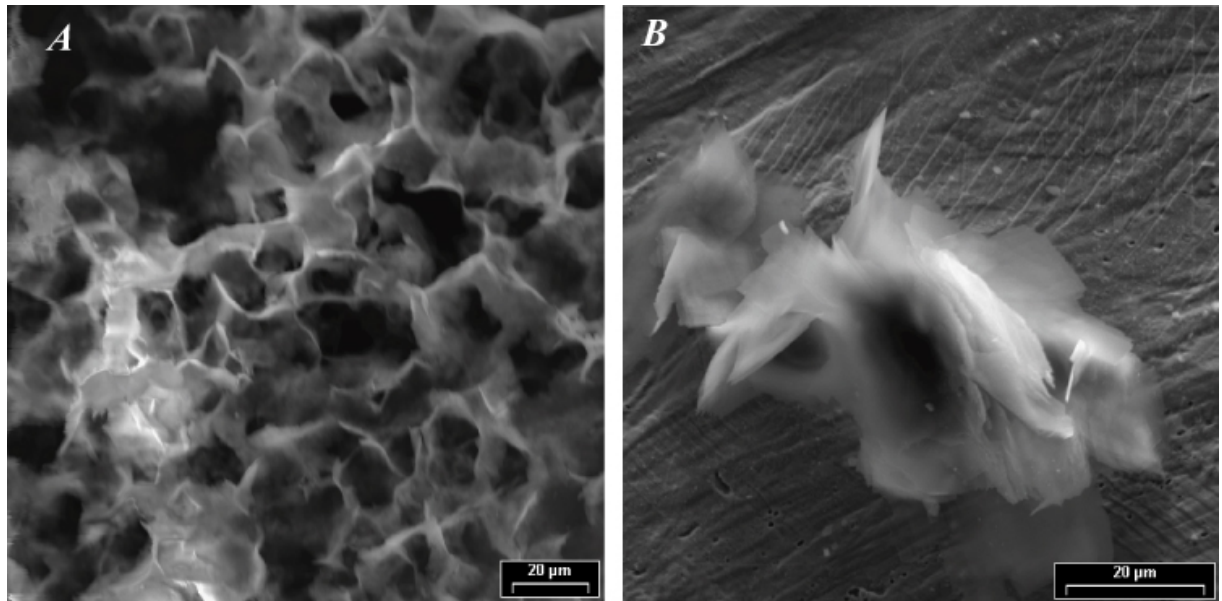


Figure IV-21 : Microphotographies MEB de l'interstratifié calcique de composition de beidellite organisés (A) en tapis alvéolaire et (B) en rosette de la capsule B

Il existe peu de matériel sur la paroi interne du TR. Une seule phase cristalline le tapisse localement sur toute sa longueur. Sa composition chimique (analyse 1-Annexe 5) et son habitus (Figure IV-22) sont voisins de ceux de l'interstratifié de la capsule B. Sur la première moitié froide du tube, on observe des phyllosilicates de composition et d'habitus similaires aux chlorites observées dans la capsule B et des silicates d'aluminium à l'extrémité froide (Figure IV-22). Sur la moitié chaude, on observe une précipitation intime d'oxydes de titane et d'oxydes de fer (Figure IV-22). De manière sporadique, nous avons trouvé des grains de monazite de taille inférieure à 2-5 μm (Figure IV-22). Enfin, un gel de silice amorphe est omniprésent (Figure IV-22). Son habitus et sa composition est proche des gels siliceux observés par Vidal (1997) et Poinssot et al. (1998) et interprétés comme des produits de trempe.

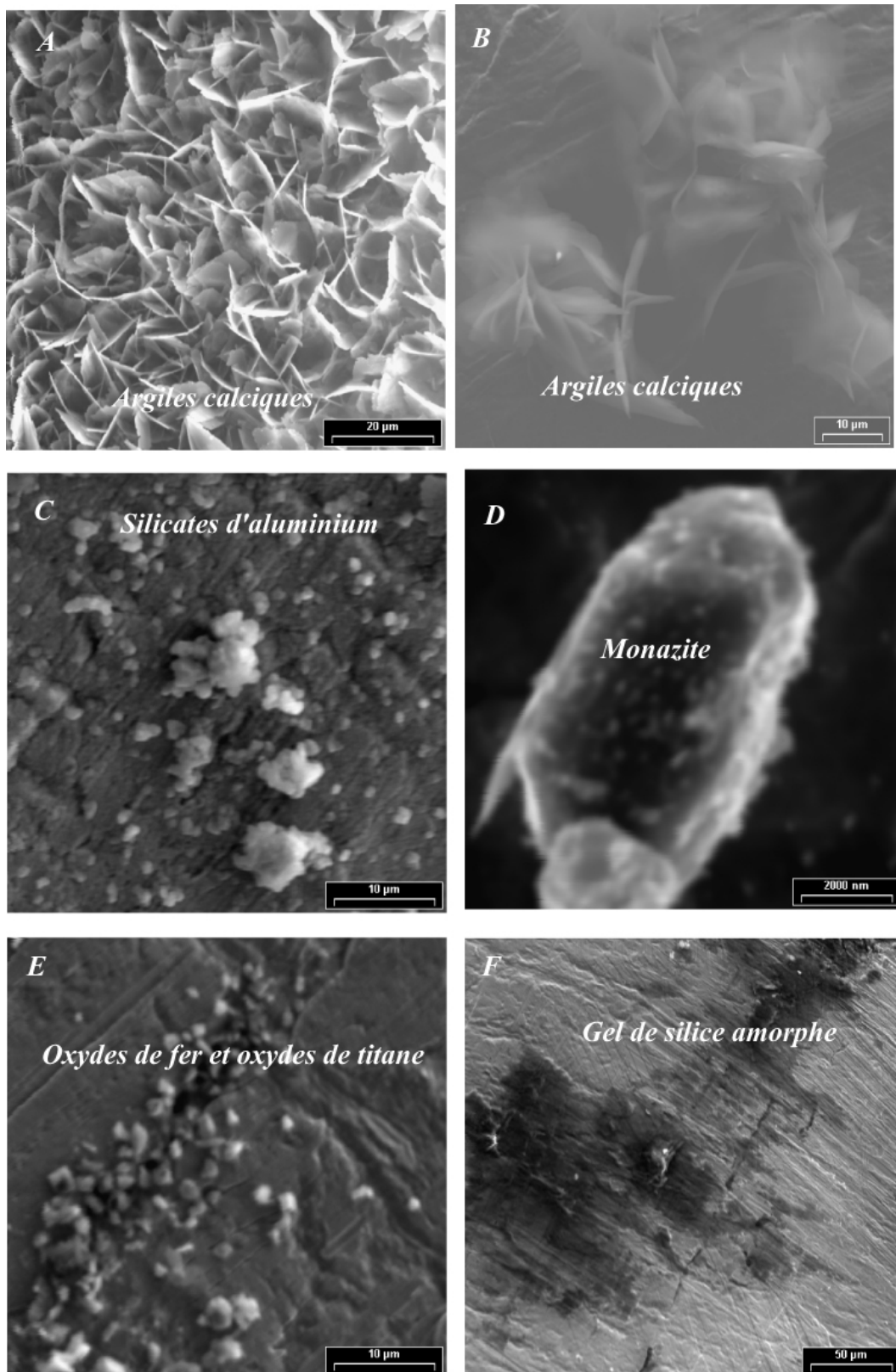


Figure IV-22 : Microphotographies MEB de A) et B) l'interstratifié calcique de la capsule A, C), D), E), F) de la graduation minéralogique observée du point froid au point chaud silicates d'aluminium, monazites, oxydes de fer et de titane et gel siliceux de trempe

Expérience B-2 :

Les résultats obtenus sont schématisés sur la figure IV-23.

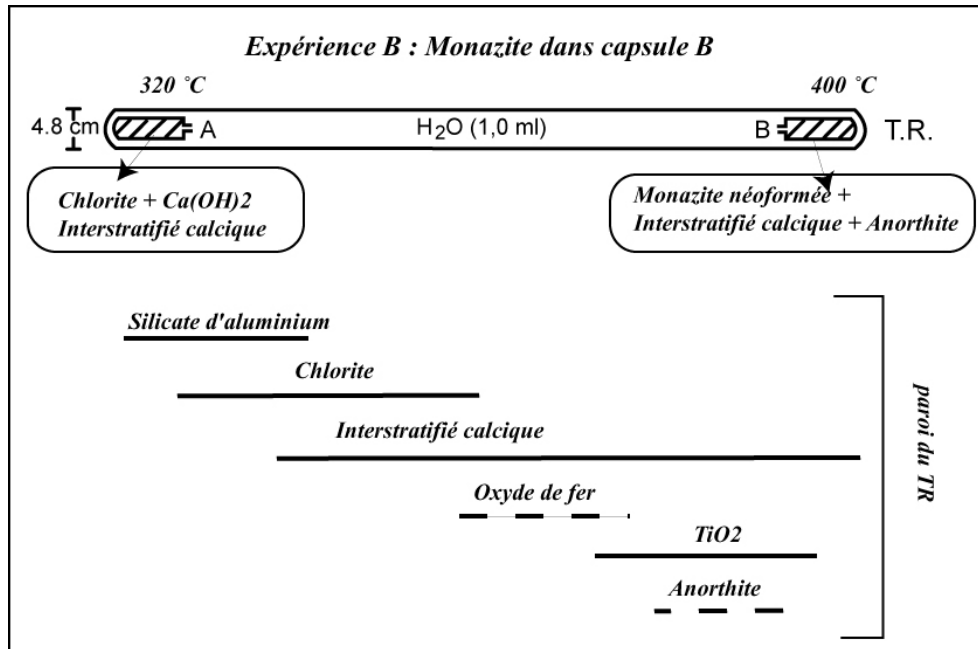


Figure IV-23 : Distribution des phases néoformées dans les capsules A et B, et sur la paroi interne du tube réactionnel à l'issue de l'expérience B-2.

Les phases néoformées sont très similaires à celles observées dans l'expérience A. **La monazite placée au point chaud (capsule B) a un comportement identique : elle recristallise dans sa capsule (Figure IV-24). Toutefois, les néoformations de monazite semblent moins nombreuses à 400 °C qu'à 320 °C.**

En comparaison avec l'expérience A, les seules différences observées sont :

- la présence de rares oxydes ou hydroxydes de lanthane dans la capsule B, non observés au MEB, mais reconnus à l'analyse WDS (Tableau IV-6)
- la présence de cristaux de forme hexagonale de taille inférieure à 5µm dans la capsule B et sur l'extrémité chaude du TR (Figure IV-24). Leur composition qualitative est proche de celle de l'anorthite, CaAl₂Si₂O₈ (analyse 2-Annexe 5)
- L'absence d'oxydes de fer et de titane dans la capsule B.

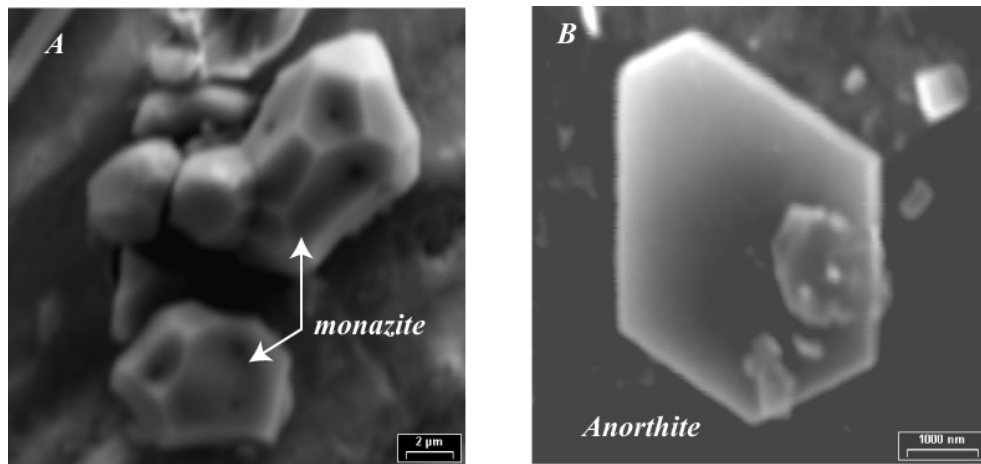


Figure IV-24 : Microphotographies MEB de A) monazites néoformées de la capsule B B) anorthite hexagonale à l'extrémité froide du tube

Conclusions sur le comportement de la monazite:

Le principal résultat est que la monazite recrystallise, quelle que soit sa position initiale dans le TR, dans sa capsule initiale et sur les parois du tube réactionnel. Ce comportement est assez singulier en comparaison des études précédentes effectuées sous gradient thermique (Goffé et al., 1987 ; Vidal et al., 1997 ; Poinssot, 1998). En effet, c'est la première fois qu'il est observé qu'un minéral recrystallise sur place quelle que soit sa position dans le profil thermique. **Ceci tend à montrer que 1) la monazite ne réagit pas (ou peu) avec les éléments de ce système chimique pour former d'autres paragenèses phosphatées ou lanthanées 2) sa solubilité varie peu entre 320 et 400°C.** Toutefois, ces conclusions sont à nuancer du fait de la présence de quelques grains d'oxydes ou hydroxydes de lanthane associés à la monazite dans l'expérience B-2. L'oxyde de lanthane n'étant pas stable vis à vis de l'hydroxyde entre 0 à 300 °C (Annexe 4), nous pensons que la monazite a réagi pour former des hydroxydes de lanthane. Toutefois, cette réaction doit être assez limitée car elle n'a pas été observée en microscopie électronique à balayage. Le candidat le plus probable pour incorporer le phosphore est l'hydroxyapatite.

b) La britholite Si_2

Expérience A-3 :

Les résultats sont schématisés sur la figure IV-25.

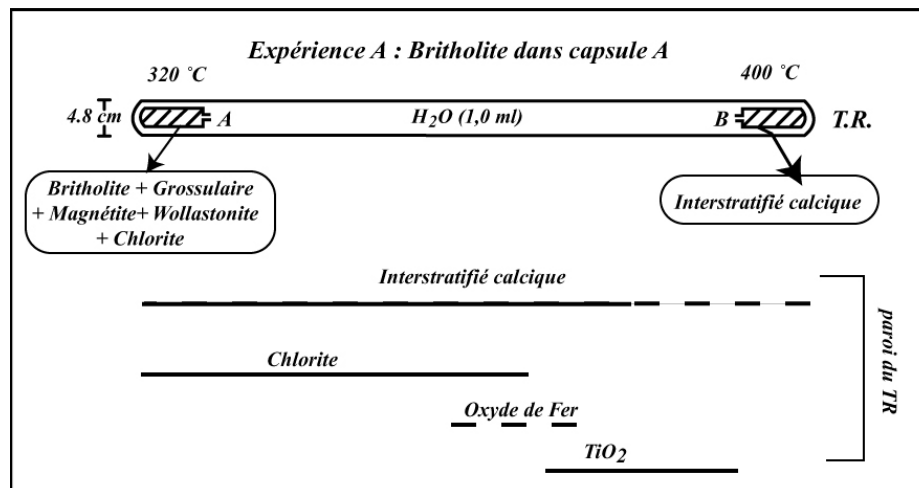


Figure IV-25 : Distribution des phases néoformées dans les capsules A et B, et sur la paroi interne du tube réactionnel à l'issue de l'expérience A-3.

Dans la capsule A (320 °C), les britholites sont préservées sans modification majeure de leur composition (Tableau IV-6). En comparaison avec la monazite qui était observée sous forme de cristaux automorphes, les britholites apparaissent sous forme de grains (<2 µm) xénomorphes organisés en amas. Il est difficile de conclure dès lors si ces grains sont néoformés ou si ce sont les produits initiaux. On a également observé des chlorites, des oxydes de fer et quelques silicates de calcium en baguettes (Figure IV-26). Tous sont toujours associés à des grains arrondis de diamètre inférieur à 1 µm. Les baguettes ont été identifiées comme étant des cristaux de wollastonite, Ca_{0.99}Si_{0.98}O₃ (Tableau IV-6). Les habitus et compositions (Analyse 3-Annexe 5) des cristaux arrondis sont très voisins de grossulaires observés par Goffé et al. (2002). Les habitus en plaquettes des oxydes de fer suggèrent que ces cristaux sont de la magnétite.

Dans la capsule B (400 °C), la principale phase néoformée est l'interstratifié en plaquettes (Figure IV-26) de composition chimique de beidellite calcique. Ces plaquettes en rosette ou en tapis alvéolaire coexistent avec le gel de trempe de silice.

Il existe peu de matériel sur la paroi interne du TR. On retrouve les rosettes de fines plaquettes sur l'intégralité du TR. Sur la première moitié froide du tube, on observe des

chlorites. Sur la moitié chaude, on observe la néoformation d'oxydes de fer et d'oxydes de titane (Figure IV-26).

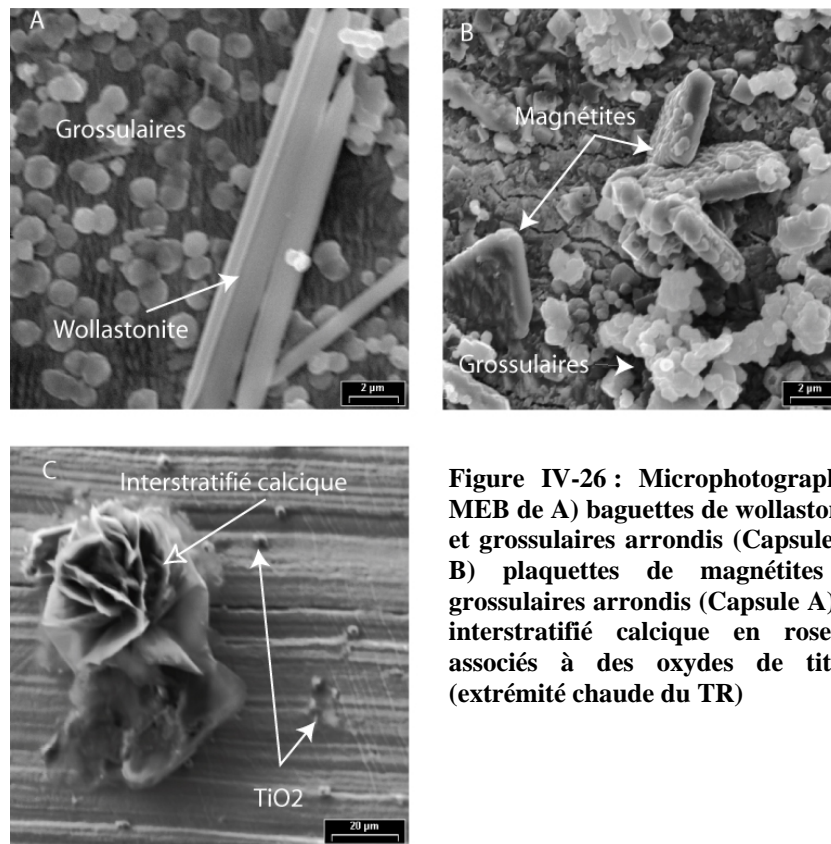


Figure IV-26 : Microphotographies MEB de A) baguettes de wollastonite et grossulaires arrondis (Capsule A) B) plaquettes de magnétites et grossulaires arrondis (Capsule A) C) interstratifié calcique en rosettes associés à des oxydes de titane (extrémité chaude du TR)

Expérience B-4:

Les résultats sont schématisés sur la figure IV-27.

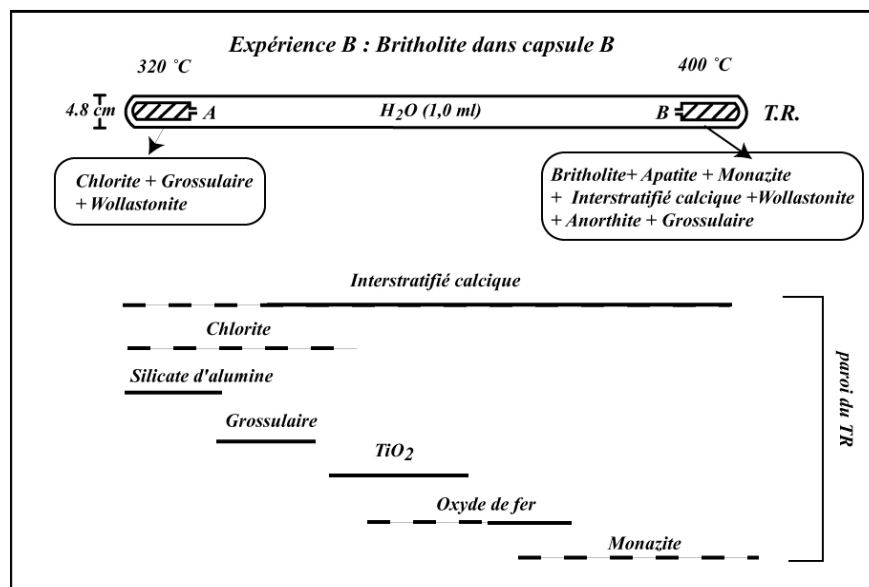


Figure IV-27 : Distribution des phases néoformées dans les capsules A et B, et sur la paroi interne du tube réactionnel à l'issue de l'expérience B-4.

Les phases précipitées dans **la capsule A (320 °C)** observées sont : chlorite, grossulaire et wollastonite.

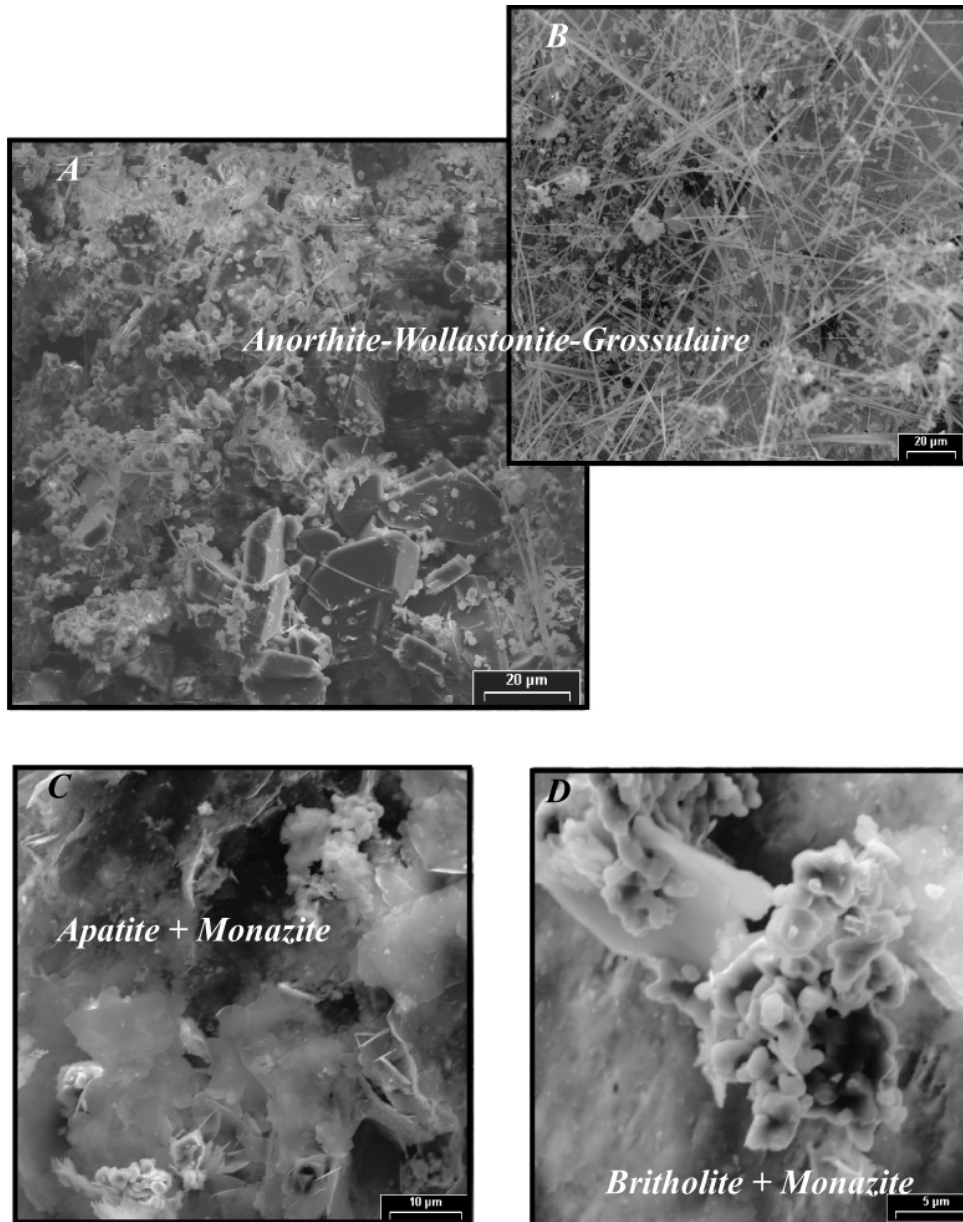


Figure IV-28 : Microphotographies MEB de la capsule B de A) et B) des assemblages à wollastonite en baguette, grossulaires arrondis et anorthites maclées, C) et D) des amas de britholites, apatites et monazites.

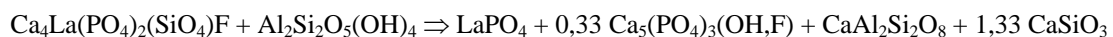
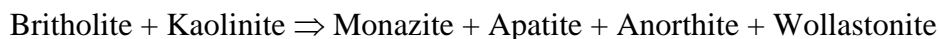
Les paragenèses de la capsule B diffèrent fortement de celles observées dans l'expérience A-3. Les britholites sont préservées comme le montrent les diffractogrammes de rayons X (diffractogramme 3-Annexe 5), mais elles sont associées à des cristaux automorphes d'apatite et de monazite. Il n'est pas possible de distinguer sur les images MEB, les

britholites des monazites car les grains sont en amas (Figures IV-28). Toutefois nous avons pu obtenir des analyses MEB plus riches en phosphore et en lanthane qu'une composition de britholite (Analyse 5-Annexe 5). Le rhabdophane n'étant pas stable aux conditions expérimentales (Akers et al., 1993), nous proposons que la britholite Si₂ a réagi partiellement pour former de la monazite. Des apatites, Ca₅(PO₄)₃(OH) sont également observées dans les amas à britholites et monazites comme le montre les analyses MEB (Analyse 4-Annexe 5). Si les interstratifiés calciques sont présents dans cette capsule, ils sont associés à d'autres minéraux du système Si-Al-Ca : des grossulaires arrondis, des baguettes de wollastonite et des cristaux mâclés d'anorthite, Ca_{1,3}Al_{1,8}Si_{2,1}O₈ (Tableau IV-6). L'anorthite est également identifiée sur les diffractogrammes de rayons X (diffractogramme 3- Annexe5).

Les paragenèses observées sur les parois interne du TR sont identiques à celles de l'expérience A-3 avec toutefois des néoformations supplémentaires. Quelques grains de monazite ont précipité sur la moitié chaude du tube. De grossulaires ont cristallisé sur la moitié froide du TR. A l'extrémité froide du tube, des silicates d'aluminium ont précipité.

Conclusions sur le comportement de la britholite Si₂:

Si nous n'avons pas pu mettre en évidence une déstabilisation de la britholite au point froid (320 °C), cette phase est plus réactive à l'extrémité chaude, où les paragenèses finales de la capsule B montrent que la britholite s'est déstabilisée partiellement au point chaud (400 °C). **Les britholites réagissent alors dans leur capsule, où elles sont associées à leurs produits de déstabilisation. Le lanthane est incorporé par la monazite et le phosphore se partage entre la monazite et l'apatite.** Le calcium est intégré par des associations de minéraux plus riches en calcium (wollastonite, grossulaire et anorthite) que les interstratifiés calciques. La déstabilisation de la britholite peut s'expliquer par une réaction dont le bilan est satisfait par les associations minéralogiques en présence:



c) Le PDT

Expérience A-5 :

Les phases observées sont schématisées sur la figure IV-29.

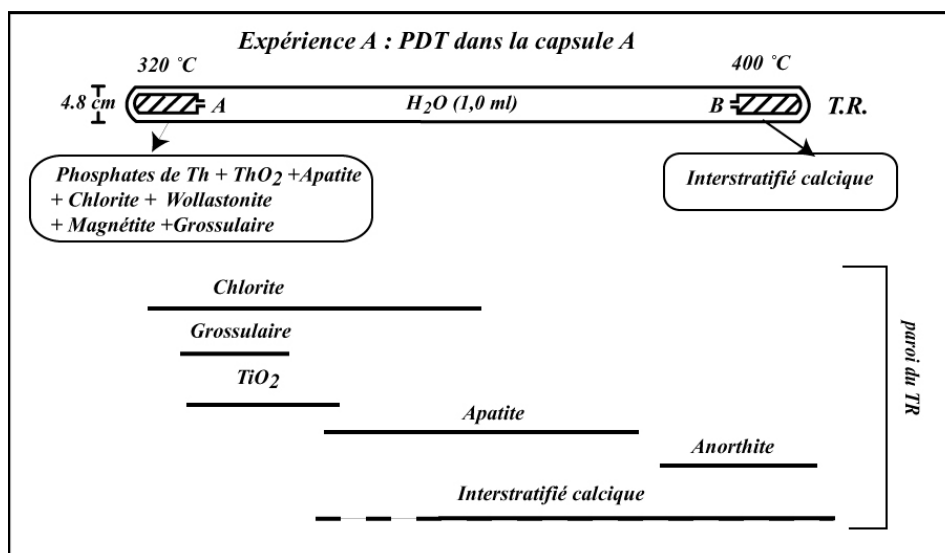


Figure IV-29 : Distribution des phases néoformées dans les capsules A et B, et sur la paroi interne du tube réactionnel à l'issue de l'expérience A du PDT.

Dans la capsule A (320 °C), le PDT coexiste maintenant avec l'apatite et la thorianite, ThO₂. Les assemblages à apatite et thorianite sont observées au MEB (Figures IV-30). Mais c'est la première fois que les produits de déstabilisation d'une matrice sont visibles sur les diffractogrammes de rayons X sur poudre (Diffractogramme 4 - Annexe 5). Des chlorites, des wollastonites, des magnétites (Figures IV-30) et des grossulaires ont également cristallisé.

Dans la capsule B (400 °C), la kaolinite a réagi pour former l'interstratifié de composition de beidellite calcique (Figure IV-30).

On retrouve les rosettes de fines plaquettes de composition de beidellite calcique sur l'intégralité du TR, bien qu'en plus grand nombre sur l'extrémité chaude du tube. Sur la moitié froide du TR, on observe des chlorites, des oxydes de titane et du grossulaire (Figure IV-30). A l'extrémité chaude, des anorthites ont précipité sous forme de cristaux maclés de diamètre pouvant atteindre 50 µm (Figure IV-30). Au centre du TR, de rares apatites ont cristallisé. Le gel de trempe est omniprésent.

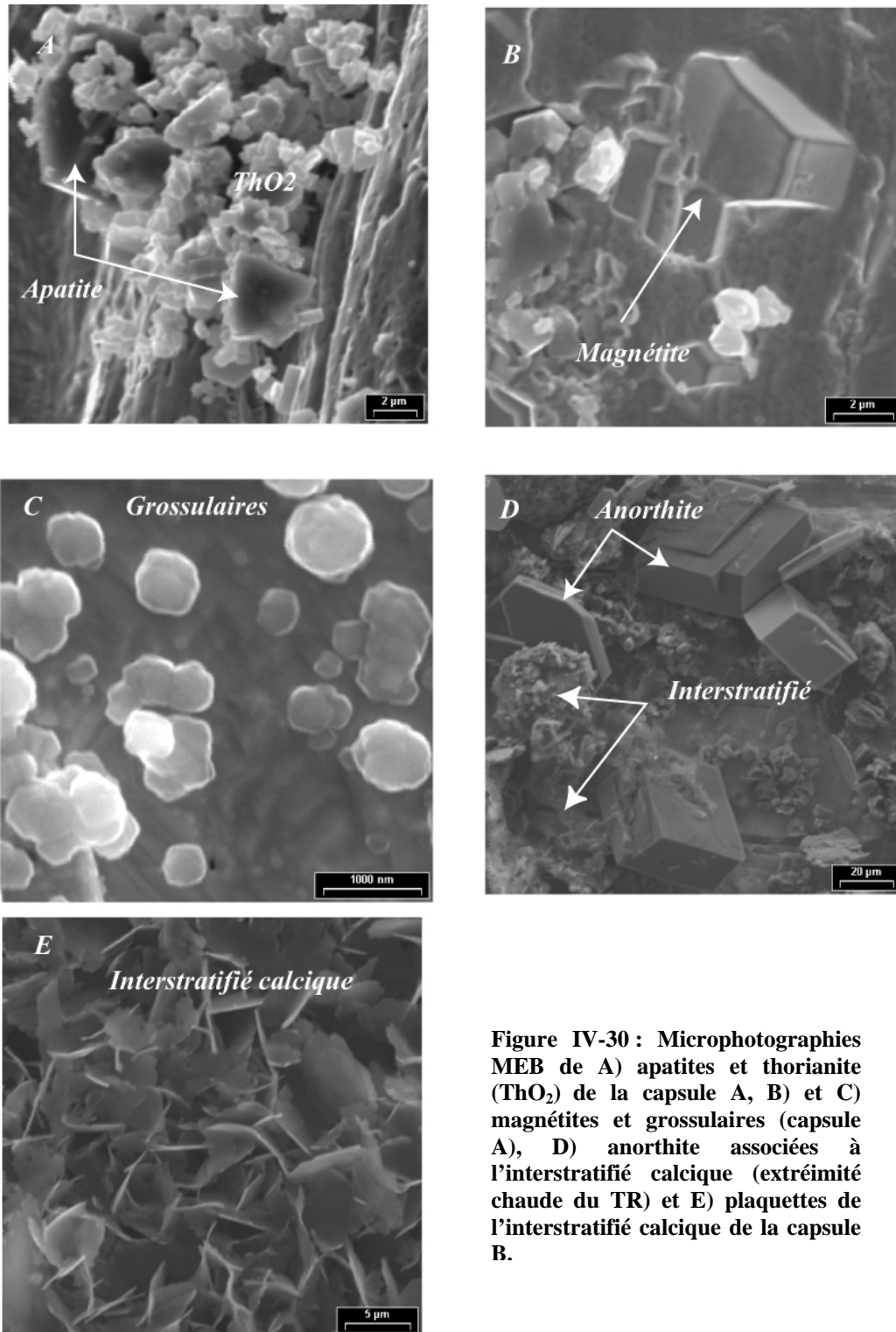


Figure IV-30 : Microphotographies MEB de A) apatites et thorianite (ThO₂) de la capsule A, B) et C) magnétites et grossulaires (capsule A), D) anorthite associées à l'interstratifié calcique (extrémité chaude du TR) et E) plaquettes de l'interstratifié calcique de la capsule B.

Expérience B-6 :

Les phases observées sont schématisées sur la figure IV-31.

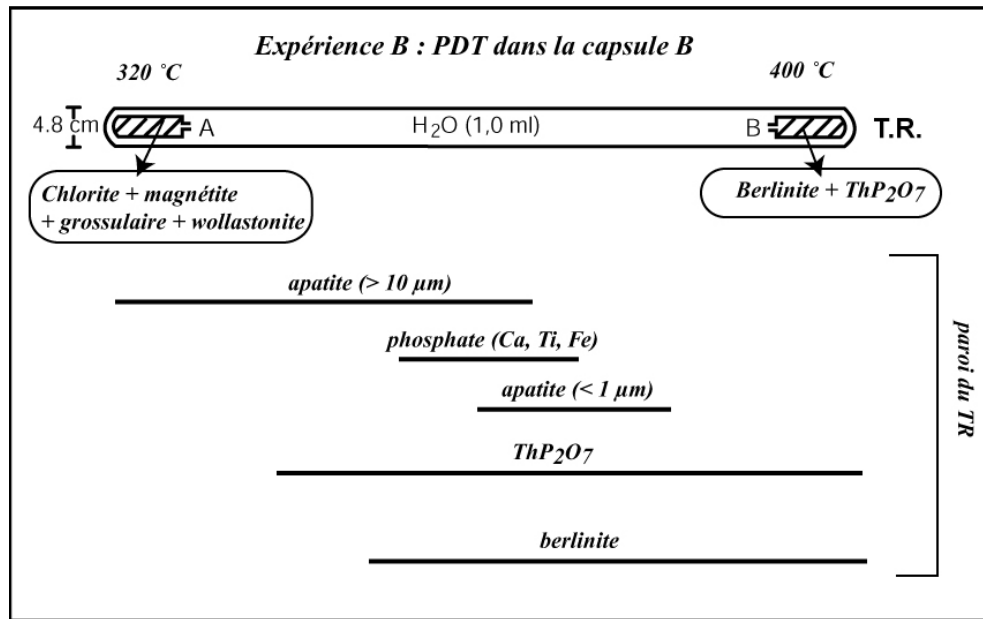


Figure IV-31 : Distribution des phases néoformées dans les capsules A et B, et sur la paroi interne du tube réactionnel à l'issue de l'expérience A de la monazite.

Dans la capsule A (320 °C), on trouve des assemblages à chlorite, wollastonite, grossulaire et magnétite (figure IV-32).

Dans la capsule B (400 °C), le PDT a complètement réagi pour former un phosphate de thorium, la berlinite, AlPO₄, un isomorphe du quartz (Figures IV-32), et de la thorite, ThSiO₄ (diffractogramme 5). Sa disparition s'appuie sur les diffractogrammes de rayons X sur lequel celui-ci n'est plus observé (diffractogramme 6). Nous n'avons pas pu identifier le phosphate de thorium néoformé car aucune phase du système Th-P-O-H n'explique de manière satisfaisante le diffractogramme mesuré (diffractogramme 5).

Les néoformations sur la paroi interne du tube sont dominées par la précipitation de phosphates. La moitié chaude du tube est couverte de grains de phosphate de thorium dont l'analyse qualitative ne permet pas de déduire si la composition est celle du PDT ou un phosphate de thorium néoformé. Ils sont associés à des cristaux de berlinite, des apatites de taille < 2 μm et des lattes terminées en pointe d'un phosphate de calcium, de titane et de fer (analyse 6-Annexe 5) non identifié (Figures IV-32). Sur la moitié la plus froide on trouve des grains d'apatite automorphes hexagonaux dont la taille est proche de la centaine de μm, qui

présentent des figures de cristallisation ou de dissolution en branches (Figures IV-32). Le gel de trempe est particulièrement abondant dans cette expérience.

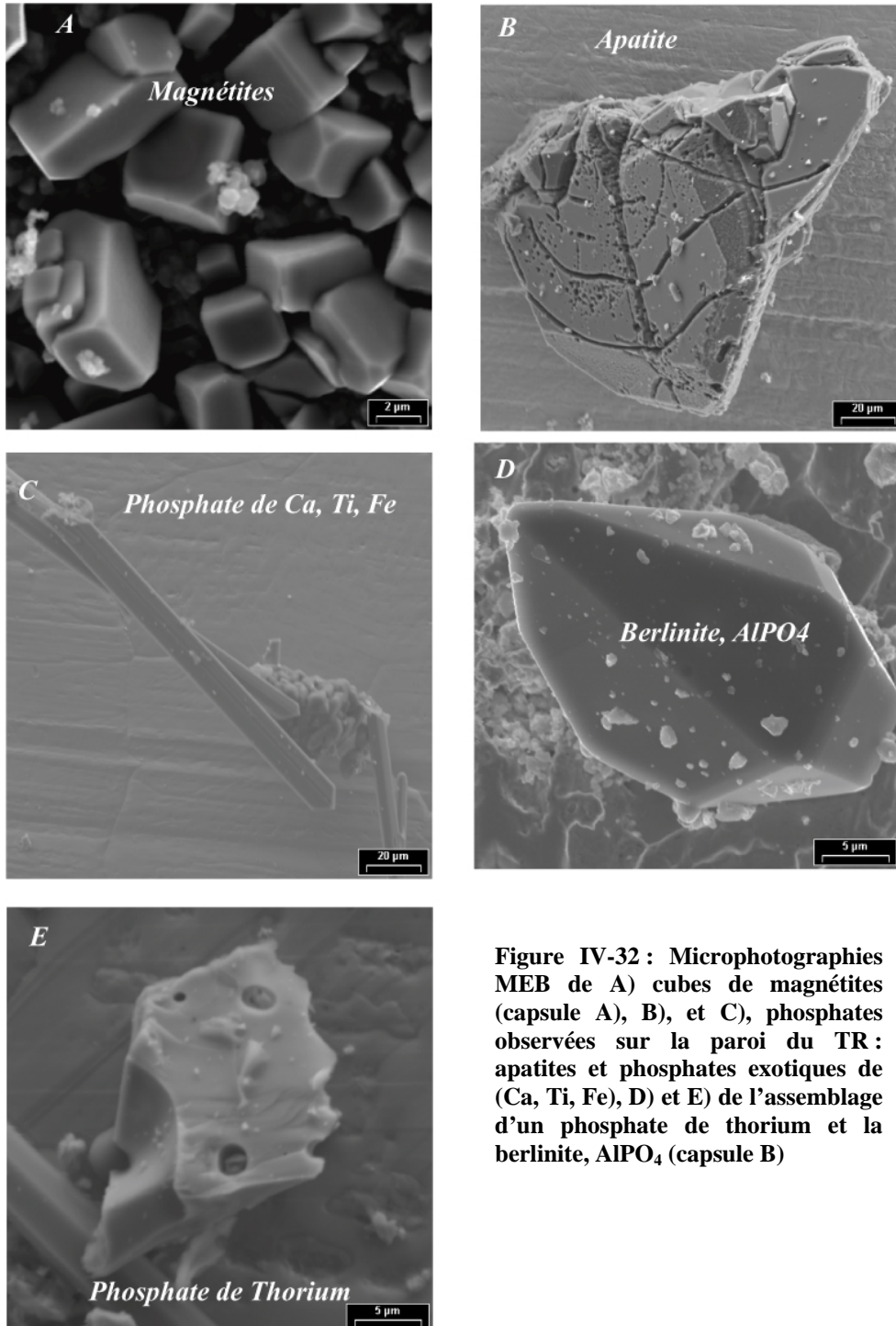
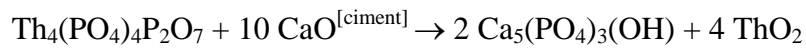


Figure IV-32 : Microphotographies MEB de A) cubes de magnétites (capsule A), B), et C), phosphates observées sur la paroi du TR : apatites et phosphates exotiques de (Ca, Ti, Fe), D) et E) de l'assemblage d'un phosphate de thorium et la berlinite, AlPO₄ (capsule B)

Conclusions sur le comportement du PDT:

Dans l'expérience A, le PDT, $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$, a réagi avec le Ca en solution (provenant du ciment) pour former une association à apatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, et thorianite, ThO_2 , selon une réaction du type:



Les néoformations phosphatées et thorifères restent cantonnées au point froid dans la capsule B. Cette réaction de déstabilisation du PDT en apatite et thorianite est équivalente à celle observée quand le PDT est placé dans la capsule à 320 °C en présence de ciment et de l'argile Fo-Ca-7 (Article 4).

Dans l'expérience B, le PDT, $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ s'est totalement déstabilisé dans sa capsule pour former de la thorite, un phosphate de thorium, et de la berlinite. Cette déstabilisation est également mise en évidence sur les parois du TR par la cristallisation de phosphates observés du point chaud vers le point froid: berlinite, AlPO_4 , des apatites micrométriques, des phosphates de (Ca, Ti, Fe) et des hydroxyapatites, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ de taille supérieure à 50 μm . Il est difficile de conclure si les grains de phosphate de thorium observés sur la paroi du TR sont néoformés ou s'ils proviennent de grains de PDT mobilisés mécaniquement lors de la manipulation du tube. La présence de minéraux phosphatés sur les parois du TR à la place des silicates montre que ce sont les phosphates qui tamponnent la solution en calcium, aluminium, fer et titane.

4) Article 4 : Déstabilisation du phosphate-diphosphate de thorium (PDT), $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$, entre 320 et 350 °C, porté à 50 MPa en milieu calcique, ou pourquoi le PDT n'a pas d'équivalent naturel

Les résultats de déstabilisation du PDT, dans un dispositif expérimental identique à celui considéré précédemment, en présence de ciment et d'une argile Fo-Ca-7 (bentonite) ont fait l'objet de la publication suivante.

Déstabilisation du phosphate–diphosphate de thorium (PDT), $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$, entre 320 et 350 °C, porté à 50 MPa en milieu calcique, ou pourquoi le PDT n'a pas d'équivalent naturel

Bruno Goffé^{a,*}, Émilie Janots^a, Fabrice Brunet^a, Christophe Poinssot^b

^a Laboratoire de géologie, UMR 8538, École normale supérieure, 24, rue Lhomond, 75005 Paris, France

^b Laboratoire d'études du comportement des radioéléments dans leur environnement (LCRE), service de chimie physique et analytique, département de physico-chimie, direction de l'Énergie nucléaire, CEA de Saclay, bât. 450, BP 11, 91191 Gif-sur-Yvette, France

Reçu le 4 juillet 2002 ; accepté le 14 octobre 2002

Présenté par Xavier le Pichon

Abstract – Breakdown of thorium phosphate–diphosphate (TPD), $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$, at 320 °C, 50 MPa in Ca-bearing systems, or why TPD does not occur in nature. The thorium phosphate–diphosphate (TPD) appears as a good host matrix for the long-term storage of radioactive waste, for its ability to incorporate actinides (Th, U, Pu, Np) and its chemical and thermal stability. The TPD was held at 50 MPa in hydrothermal conditions under a thermal gradient ($T = 400\text{--}320\text{ °C}$) in the presence of cement and a clay (FoCa-7, compacted bentonite), in order to evaluate the TPD reactivity. After two months, TPD has partly reacted with the cement, to form hydroxylapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ and thorianite, ThO_2 . This result when extrapolated to natural systems could explain why TPD has no natural equivalent. *To cite this article: B. Goffé et al., C. R. Geoscience 334 (2002) 1047–1052.*

© 2002 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

TPD / apatite / thorianite / disposal / nuclear waste

Résumé – Les capacités du phosphate–diphosphate de thorium ou PDT, $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$, à incorporer des radionucléides (Th, U, Pu, Np) et sa stabilité chimique et thermique en font une matrice potentielle de confinement des radionucléides pour le stockage en profondeur. Afin d'évaluer sa réactivité, le PDT a été porté à 50 MPa, en conditions hydrothermales, sous gradient thermique ($T = 400\text{--}320\text{ °C}$), en présence d'un ciment et d'une argile FoCa-7 (bentonite). Après deux mois, le PDT a réagi avec le ciment pour former une association à hydroxylapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ et thorianite, ThO_2 . Ce type de réaction en milieu calcique pourrait expliquer pourquoi le PDT est absent du milieu naturel. *Pour citer cet article : B. Goffé et al., C. R. Geoscience 334 (2002) 1047–1052.*

© 2002 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

PDT / apatite / thorianite / stockage / déchets nucléaires

Abridged version

The thorium phosphate–diphosphate (TPD), $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$, displays interesting properties that make it a good candidate as a potential host matrix for long-term storage of radioactive wastes. TPD structure can incorporate actinides like Th, U, Pu or Np. TPD can be easily synthesised either by solid-state or wet chemistry. In addition, leaching experiments performed on TPD yielded very

low dissolution rates. It is therefore striking that, with such properties, TPD does not occur in nature. Apatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$, is the most abundant phosphate in natural rocks. Possibly, in Th- and Ca-bearing phosphate systems, apatite crystallisation will sequester all the available phosphorus and will therefore preclude from the TPD formation. Since the long-term stability of TPD is of major concern for radioactive waste storage, we have undertaken an experimental study of TPD phase relations in a

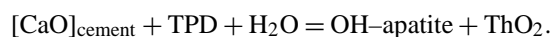
* Correspondance et tirés à part.

Adresse e-mail : Goffe@geologie.ens.fr (B. Goffé).

Ca-bearing chemical system. TPD was synthesised by mixing concentrated solutions of thorium nitrate (2.17 M) and phosphoric acid (5 M). The thorium nitrate solution was obtained by dissolution of $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Fluka, 99%) in HNO_3 . After complete evaporation of the solution, the solid precipitate was held for 6 h at 400 °C and 18 h at 1250 °C in a platinum crucible. The X-ray powder pattern of the obtained powder product yielded single-phase of well-crystallised TPD. This product was used in hydrothermal experiments that were carried out under 50 MPa pressure and under a thermal gradient (temperature comprised between 400 and 320 °C, Fig. 1) in a horizontal externally heated pressure-vessel at the ENS. Forty-five milligrams of TPD were encapsulated together with 30 mg Portland cement (G class) in a 15 mm-long half-opened gold tube (3.8 mm outer diameter, A), which was placed at the cold end (320 to 350 °C) of a 150 mm-long sealed gold tube (4.8 mm outer diameter, called reaction tube, RT). A second half-opened container (B) with 60 mg of FoCa-7 (compacted bentonite) powder is placed at the hot end (390 to 400 °C) of the RT. In addition, the RT is filled with 1 ml de-ionised water. The temperature profile along the pressure vessel has been measured beforehand by introducing a series of three thermocouples under pressure within the vessel body. The role of the temperature profile in these experiments is to force mass transfer from one end of the RT towards the other, through aqueous species diffusion. Dissolution of the starting materials (TPD, bentonite and cement) and precipitation of newly formed phases along the temperature profile are therefore expected. This type of experiment is complementary to conventional leaching experiments and represents a valuable way to evaluate, experimentally, TPD reactivity and phase relations at relatively low experimental temperatures in a multi-component chemical system. Phases like apatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, thorianite, ThSiO_4 or brabantite, $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$, which are expected to share phase relations with TPD, belong to the investigated chemical system. Experiment was run during two months and then the system was cooled down at ca 50 °C min^{-1} under a compressed-air stream. The powder products recovered in the two half-tubes were X-rayed and the distribution of the newly formed phases along the RT was determined using the SEM. X-ray powder diffraction

shows that, in the A tube, TPD has partly reacted with the cement to form hydroxylapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, and thorianite, ThO_2 (Fig. 4). In the B tube, the FoCa-7 starting material has disappeared and, instead, a mixed-layer silicate of rectorite-type is recovered. Among the phases which formed outside the half-opened tubes A and B, xonotlite, thorianite, anorthite, garnet and a silica gel were identified using SEM (Fig. 3) combined with EDS analysis.

The distribution of the newly formed phases shows that phosphorus and thorium did not migrate significantly and remained at the cold end of the RT. In contrast, calcium and silicon were mobile in this experiment, since Ca- and Si-bearing phases are widespread all over the RT (e.g., silica gel and xonotlite all along the TR, and grossular-rich garnet and anorthite at the hot end, Fig. 3). One of the most prominent results of this study is that TPD has reacted at the cold end of the TR (320–350 °C) with the cement, to form hydroxylapatite and thorianite according to the following simplified reaction:



This result shows that, at 320–330 °C, two months are sufficient to destabilise significant amounts of TPD in the presence of Ca-bearing phases (Fig. 4). Interestingly, TPD reactivity is comparable to that of the R7T7 glass under similar experimental conditions. The experimental breakdown of TPD in a Ca-bearing system into hydroxylapatite and a Th-rich phase (here thorianite) is in good agreement with natural data, since apatite is the most abundant phosphate in the Earth's crust and TPD has, so far, no natural equivalent. In very peculiar natural contexts of low-calcium environments where apatite (or REE phosphates) do not host the whole rock phosphorus, growth of TPD could then be envisaged. However, P–O–P bonds in pyrophosphates are easily hydrolysed and pyrophosphates are expected to be less stable than the equivalent mineral assemblage containing orthophosphate(s). As a matter of fact, wooldridgeite, $\text{Na}_2\text{CaCu}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ is the only pyrophosphate reported so far from a natural occurrence. In addition to important consequences for long-term storage of actinides, the experimental results of the present study give an interesting clue to understand why TPD has no equivalent in nature.

1. Introduction

Dans l'optique d'un stockage de déchets nucléaires en formation géologique, les matrices cristallines phosphatées sont capables d'incorporer, au sein de leur structure cristallographique, différents radioéléments, tout en présentant des cinétiques de dissolution a priori relativement lentes et une relative inertie au rayonnement radioactif. C'est pourquoi ces matériaux sont étudiés comme matrice potentielle de confine-

ment spécifique de radionucléides. La flexibilité structurale de certains phosphates cristallins permet l'incorporation de radionucléides de charges et de tailles variées, tels que des actinides tétravalents, comme le Pu et ses descendants radiogéniques, U et Np. Ces éléments se substituent alors au Th au sein de la structure cristalline du PDT. Dans le système $\text{ThO}_2\text{--MO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$ avec $\text{M} = \text{U}, \text{Pu}, \text{Np}$, une série de composés de type $\text{Th}_{4-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ a ainsi pu être obtenue pour des valeurs de x allant jusqu'à 3,0 (U^{4+}), 2,09 (Np^{4+}) et 1,67 (Pu^{4+}) [9, 10].

Des études récentes montrent également que, non seulement la structure du phosphate–diphosphate de thorium (PDT) [4, 18], mais aussi celles d'autres phosphates, comme la monazite [17] ou les apatites silicatées [2], résistent remarquablement bien à l'altération et aux irradiations. Cependant, si des minéraux de structure monazite ou apatite sont présents dans le milieu géologique [5], le phosphate–diphosphate de Th n'a pas en revanche d'analogue naturel. Pourtant, le PDT semble présenter expérimentalement des signes d'une grande stabilité : (i) ce composé peut être facilement synthétisé, aussi bien par voie humide que par voie sèche, (ii) les tests de lixiviation révèlent des vitesses de dissolution très faibles (par exemple, $(2,8 \pm 0,7) \times 10^{-4} \text{ g m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ à 90 °C et pH = 0 [19]), comparables à celles du verre nucléaire français R7T7 ($7,22 \times 10^{-4} \text{ g m}^{-2} \text{ j}^{-1}$) [1]. Cet apparent paradoxe pourrait trouver sa solution dans les relations de phases de ce composé dans les systèmes chimiques naturels, où l'apatite phosphocalcique est de loin le phosphate dominant [7, 13]. Il nous est donc ainsi apparu judicieux d'étudier le comportement du PDT en milieu calcique, ce qui pourrait permettre d'expliquer l'absence d'analogue naturel du PDT. Remarquons dès à présent que l'existence d'une réaction de déstabilisation du PDT se traduirait par la libération, dans le milieu environnant, des actinides retenus dans sa structure. Comprendre les relations de phases que le PDT pourrait avoir avec les autres minéraux du système $\{\text{P}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}\}$ est donc important pour évaluer les propriétés de confinement du PDT vis-à-vis des radionucléides dans des conditions géologiques.

2. Stratégie expérimentale

Le PDT a déjà fait l'objet d'études détaillées de lixiviation, qui ont permis de mettre en évidence l'influence de différents paramètres tels que la surface spécifique, la température, le taux de renouvellement, le pH et la concentration en espèces phosphatées de la solution. Ces résultats ont permis de déterminer les lois cinétiques de dissolution du PDT [18]. Dans cette étude, nous avons développé une approche expérimentale complémentaire visant à encadrer le champ thermodynamique de stabilité du PDT, en le forçant à réagir en présence de matériaux susceptibles d'exister dans le champ proche d'un stockage de déchets nucléaires.

Bien que les températures attendues en stockage au sein du colis ne devraient pas dépasser 200 °C [14], nous avons volontairement choisi, dans un premier temps, une gamme de températures plus élevées, comprises entre 320 et 400 °C, pour obtenir des cinétiques de réaction compatibles avec des du-

rées d'expériences raisonnables. De plus, ces expériences ont été conduites sous conditions hydrothermales en présence d'un fort gradient thermique (de l'ordre de 5 °C cm^{-1}). Des études antérieures ont, en effet, montré que la présence d'un gradient de température dans l'axe du tube réactionnel horizontal engendre des transferts de matière en solution le long du gradient de température via des processus complexes de dissolution–transport–précipitation (voir, par exemple, [11, 16, 19]). En particulier, il a été montré que certains éléments ont tendance à migrer et à précipiter vers le point chaud du système, alors que d'autres se concentrent préférentiellement dans les phases précipitant dans la zone froide [11, 15, 16]. Ces expériences permettent donc de réaliser des lixiviations accélérées, où le moteur de dissolution n'est plus le degré de sous-saturation de la solution régulièrement renouvelée, mais l'existence d'un gradient d'activité induit par le gradient de température. Ce gradient d'activité est source d'un transport diffusif, sans que l'on puisse exclure aujourd'hui l'intervention de processus de transport non diagonaux, comme la thermodiffusion (voir, par exemple, [8]). Enfin, le PDT a été associé dans le tube réactionnel, d'une part, (i) à l'argile FoCa-7 (argile de Fourges-Cahaignes), largement étudiée dans le passé comme constituant potentiel de barrière ouvragée [15], et, d'autre part, (ii) à un ciment assurant un milieu calcique réactif. Cet ensemble définit un système chimique suffisamment large pour permettre l'expression de plusieurs phases minérales susceptibles de partager des relations de phase avec le PDT, comme l'hydroxyapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, la thorite, ThSiO_4 ou la brabantite, $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$.

3. Produits de départ, dispositif expérimental et caractérisation

3.1. Produits de départ : PDT, ciment et FoCa-7

Le PDT a été synthétisé par voie humide à partir du mélange de solutions concentrées de nitrate de thorium (2,17 M) et d'acide phosphorique (5 M) [4]. La solution de nitrate de Th est obtenue par dissolution de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (Fluka, 99%) dans l'acide nitrique. Le résidu obtenu après évaporation du mélange est chauffé sous atmosphère ambiante successivement à 400 °C pendant 6 h, puis à 1250 °C pendant 18 h. Le diagramme de diffraction sur poudre du produit obtenu correspond bien au diagramme attendu pour le PDT monophasé (fiche ICDD 86–669). Le ciment utilisé est un ciment conventionnel Portland de classe G, tandis que l'argile FoCa-7 est constituée à 80% d'un interstratifié smectite/illite, associé à de la kaolinite. La composition chimique de ces deux matériaux est reportée dans le Tableau 1.

Tableau 1. Composition partielle en poids d'oxydes (%) du ciment conventionnel Portland de classe G et de l'argile FoCa-7 [15], utilisés comme produits de départ.

Table 1. Composition (weight %) of the reactants: the Portland cement (G class) and the FoCa-7 clay [15].

Oxydes	FoCa-7	Ciment
SiO ₂	44,08	19,4
Al ₂ O ₃	24,31	4,4
CaO	2,66	64,2
FeO	7,53	5,5
MgO	–	2
TiO ₂	1,77	–
Na ₂ O	0,32	0,1
SO ₃	–	2,8

3.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est identique à celui décrit par Poinssot et al. [15, 16] pour des expériences similaires effectuées sur des verres. Il s'agit d'un tube réactionnel (TR) en or (150 mm de longueur et 4,8 mm de diamètre), soudé à ses deux extrémités et contenant deux capsules expérimentales semi-ouvertes (15 mm × 3,8 mm) contenant elles-mêmes les réactifs. Le TR est placé dans un autoclave à joint froid. La température est mesurée par un thermocouple chromel–alumel et la pression par une jauge électronique. Le profil de température le long de l'axe de l'autoclave a été calibré par une série de thermocouples introduits dans le corps de l'autoclave [11]. La différence de température entre les deux extrémités du TR est de 80 °C (entre 400 et 320 °C).

Les réactifs finement broyés sont 45 mg de PDT et 30 mg de ciment, introduits dans la capsule (A) disposée à l'extrémité froide du TR, entre 320 et 350 °C, et 60 mg de FoCa-7 introduits dans la seconde capsule (B) disposée à l'extrémité chaude, entre 390 et 400 °C, (Fig. 1). Le TR est rempli de 1 ml d'eau milliQ à 18,2 MΩ cm⁻¹. En fin d'expérience, l'autoclave est refroidi sous un flux d'air comprimé.

3.3. Caractérisation des produits expérimentaux

Les réactifs et les produits expérimentaux néoformés, ont été caractérisés par diffraction de rayons X sur poudre, grâce à un diffractomètre INEL CPS 120 (radiation K α du cobalt, 30 kV, 25 mA) ou un diffractomètre Philips PW 1720 (radiation K α du cuivre, 40 kV, 30 mA). Les produits néoformés ont été caractérisés directement sur les parois du tube découpé dans le sens de la longueur, par microscopie électronique à balayage (MEB, Hitachi S-2500, ENS, Paris) couplée à un système de spectrométrie de rayons X par dispersion d'énergie (EDS, Kevex Sigma).

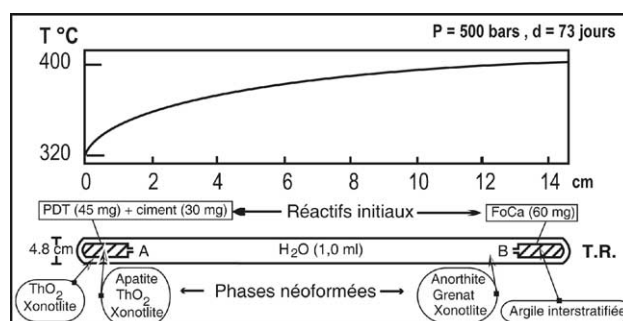


Fig. 1. Configuration du TR et des capsules A et B. Sur ce schéma ont été reportés le gradient thermique appliqué (d'après [19]) ainsi que la distribution des réactifs initiaux et des phases néoformées après expérimentation.

Fig. 1. Experimental set-up, location of the starting material in capsules A and B and of the run production.

4. Résultats

4.1. Phase néoformée après 73 j à 500 bar et 400–320 °C

4.1.1. Sur les parois du TR

Deux phases principales tapissent la paroi interne du TR dans toute sa longueur : il s'agit (i) d'un gel de silice localement associé, vers le point froid, à de rares cristaux de thorianite (Fig. 2C) et (ii) de la xonotlite, Ca_{5,7}Si_{6,3}O_{17,7}(OH)₂ (Fig. 3A). Au point chaud entre 380–390 °C du TR, à proximité de la capsule B, cristallisent l'anorthite (Si_{1,99}Al_{2,08}Ca_{0,93}O_{8,03}) et le grenat (grossulaire–andradite, Si_{3,09}Al_{1,21}Fe_{0,61}Ca_{3,09}O_{11,99}) (Figs. 2A et 2B). À l'extrémité la plus froide du TR, entre 320 et 330 °C derrière la capsule A, des cristaux de thorianite (ThO₂) croissent isolément, ou bien recouvrent les cristaux de xonotlite (Figs. 3B et 3C).

4.1.2. À l'intérieur des capsules A et B

Dans la *capsule B*, au point chaud, entre 390 et 400 °C, l'argile de type FoCa-7 a réagi pour former un composé dont la raie de diffraction principale d_{001} est à 23,75 Å. Après traitement à l'éthylène glycol, cette raie de diffraction est déplacée à 27,17 Å, valeur caractéristique du gonflement des feuilletts, suggérant un interstratifié régulier de type rectorite [3, 19].

Dans la *capsule A*, au point froid, entre 320 et 350 °C, en plus de la xonotlite, le phosphate–diphosphate de Th coexiste maintenant avec l'apatite et la thorianite (Figs. 3A et 4).

5. Discussion

5.1. Stabilité du PDT dans le milieu naturel ?

Nos résultats mettent en évidence la déstabilisation du PDT pour former de l'hydroxyapatite et de la tho-

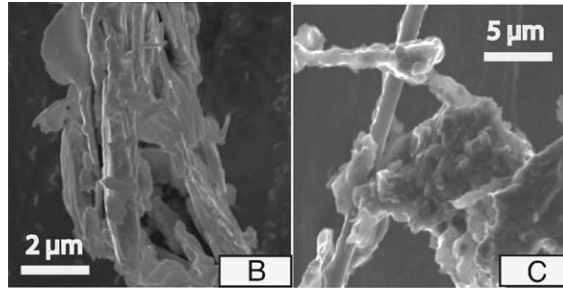
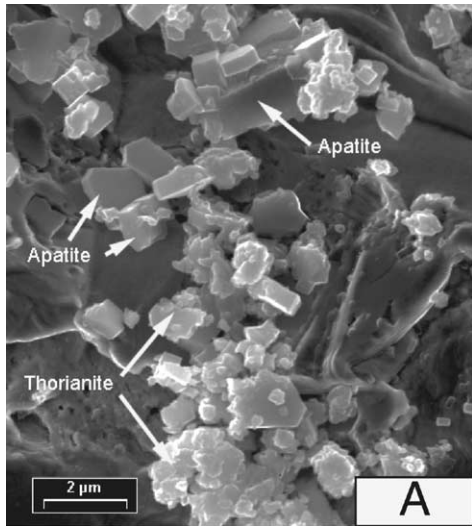


Fig. 2. Microphotographies (MEB–électrons secondaires) des phases néoformées sur les parois internes du tube réactionnel entre 380 et 390 °C (A, B) et autour de 360 °C (C).

Fig. 2. SEM micrographies of secondary phases precipitated along the reaction tube between 380 and 390 °C (A, B) and around 360 °C (C).

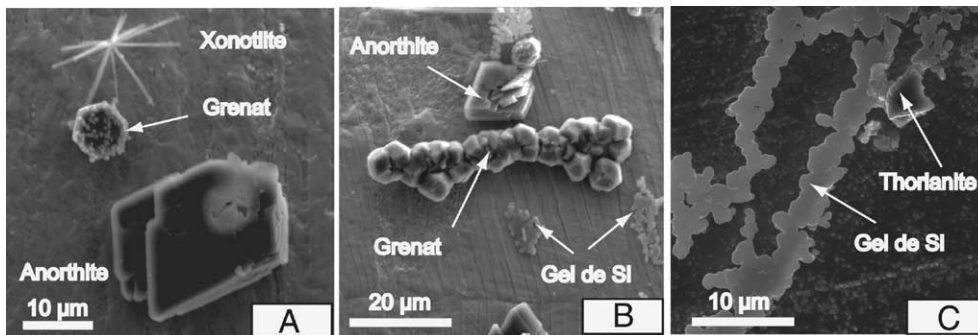


Fig. 3. Microphotographies (MEB–électrons secondaires) des phases néoformées dans la capsule B entre 320 et 350 °C (A) et sur les parois internes du tube réactionnel autour de 320–330 °C (B, C). **B** : Cristal de thorianite isolé ; **C** : cristaux de thorianite enveloppant des fibres de xonotlite.

Fig. 3. SEM micrographies of secondary phases precipitated in the capsule B between 320 and 350 °C (A) and along the reaction tube around 320–330 °C (B, C). **B**: Isolated thorianite crystal; **C**: xonotlite fibres surrounded by thorianite crystals.

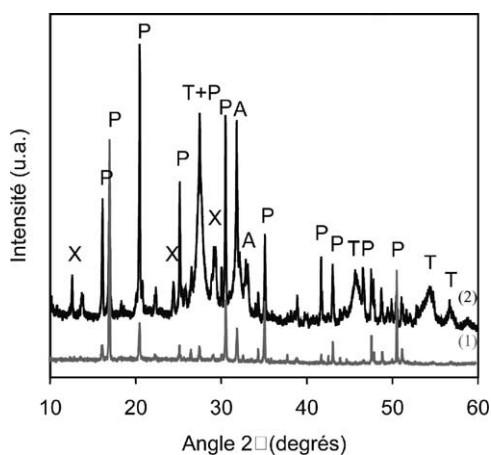


Fig. 4. Diagrammes de diffraction RX (1) sur poudre du PDT (produit de départ) et (2) sur la poudre de tube A après expérimentation. Phases identifiées : PDT (P), apatite (A), thorianite (T), et xonotlite (X).

Fig. 4. X-ray powder diffraction pattern obtained for (1) the TPD (starting material) and (2) the A tube after the experiment.

rianite, selon une réaction du type : $10 [\text{CaO}]^{\text{ciment}} + \text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 4\text{ThO}_2$, où le CaO provient du ciment. Cette réaction est accompagnée d'une quasi-absence de mobilité du phosphore, qui reste cantonné au point froid dans la capsule B, d'une faible mobilité du Th vers le point froid, en contraste avec la forte mobilité de Si et Ca, qui participent à la cristallisation du grenat, et l'anorthite au point chaud [Figs. 2A et 2B]. Ces expériences démontrent que la réactivité du PDT n'est pas fortement différente de celle d'autres phases, comme les silicates ou les verres, placées dans des conditions expérimentales équivalentes [15]. Sa déstabilisation, en milieu calcique, pour former de l'apatite phosphocalcique et une phase riche en thorium (ici, la thorianite) est bien en accord avec la prédominance de l'apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$ parmi les phosphates naturels, alors que le PDT n'a, à ce jour, pas d'équivalent naturel. Dans certaines conditions de chimie particulières rencontrées dans la nature (par exemple, un fort appauvrissement en CaO), on pourrait imaginer que le PDT puisse être exprimé [6]. Re-

marquons cependant que le PDT présente des liaisons P–O–P, qui résistent mal à l'hydrolyse, ce qui limite la présence de pyrophosphates dans le milieu naturel, où le seul représentant reconnu est la wooldridgéite, $\text{Na}_2\text{CaCu}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$ [12]. Cette caractéristique cristallographique est donc un obstacle supplémentaire à la cristallisation d'un équivalent du PDT dans la nature.

5.2. Implication pour le stockage

En l'absence de propriétés thermodynamiques pour le PDT, il est difficile de conclure définitivement sur la stabilité et le devenir de cette phase dans un système ouvert sur le milieu géologique. Cependant, le fait que le PDT ne cristallise pas dans le milieu naturel, doit conduire à envisager une déstabilisation du PDT au contact d'eaux naturelles souterraines calciques, à la

faveur d'apatite et d'un composé thorifère. Nos expériences montrent que, dans les conditions de hautes températures (320–350 °C), avec une durée relativement courte (deux mois), ce sont bien ces phases qui cristallisent. Dans un système où les phases sont potentiellement stables dans une large gamme de température, il est classique de considérer que les expériences menées aux températures les plus hautes sont équivalentes à celles menées aux températures les plus basses, mais avec des cinétiques plus élevées. L'apatite étant une phase parfaitement stable à basse température, il n'est pas déraisonnable de considérer que le même type de réaction intervienne dans des conditions moins extrêmes, mais avec des cinétiques plus lentes. Le PDT apparaît donc comme une phase synthétique, qui, dans le milieu naturel, se transformerait à terme en apatite, et une phase thorifère, qui pourrait être la thorianite.

Remerciements. Ce travail est soutenu par le GDR Nomade (CNRS–CEA–EDF–Cogema). Nous remercions Michel Genet pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail. Nous tenons aussi à remercier François Gauthier-Lafaye et Pierre Costesèque pour leurs relectures attentives et leurs avis encourageants.

Références

- [1] T. Advocat, Les mécanismes de corrosion en phase aqueuse du verre nucléaire R7T7. Approche expérimentale : essai de modélisation thermodynamique et cinétique, thèse, université Louis-Pasteur, Strasbourg, 1991.
- [2] F. Audubert, J. Carpena, J.-L. Lacout, F. Tetard, Elaboration of an iodine-bearing apatite iodine diffusion into a $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ matrix, *State Ionics* 95 (1997) 113–119.
- [3] S.W. Bailey, Nomenclature for regular interstratifications, *Am. Mineral.* 67 (1982) 394–398.
- [4] P. Benard, V. Brandel, N. Dacheux, S. Jaulmes, S. Launay, C. Lindecker, M. Genet, D. Louër, M. Querton, $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$, a new thorium phosphate: synthesis, characterization, and structure determination, *Chem. Mater.* 8 (1996) 181–188.
- [5] R. Bros, J. Carpena, V. Sere, A. Beltriti, Occurrence of Pu and fissiogenic REE in hydrothermal apatites from the Fossil Nuclear Reactor 16 at Oklo (Gabon), *Radiochim. Acta* 74 (1996) 277–282.
- [6] F. Brunet, C. Chopin, Bearthite, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_2\text{OH}$: stability, thermodynamic properties and phase relations, *Contrib. Mineral. Petrol.* 121 (1995) 258–266.
- [7] F. Brunet, D.R. Allan, S.A.T. Redfern, R.J. Angel, R. Miletich, H.J. Reichmann, J. Sergent, M. Hanfland, Compressibility and thermal expansivity of synthetic apatites, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ with X = OH, F and Cl, *Eur. J. Mineral.* 11 (1999) 1023–1035.
- [8] P. Costesèque, Sur la migration des éléments par thermodiffusion. État et perspectives d'un modèle géochimique, *Bull. Mineral.* 108 (1985) 305–324.
- [9] N. Dacheux, R. Podor, V. Brandel, M. Genet, Investigations of systems $\text{ThO}_2\text{--MO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$ (M = U, Ce, Zr, Pu). Solid solutions of thorium–uranium (IV) and thorium–plutonium (IV) phosphate–diphosphates, *J. Nucl. Mater.* 252 (1998) 179–186.
- [10] N. Dacheux, R. Podor, V. Brandel, M. Genet, Investigations of system $\text{ThO}_2\text{--NpO}_2$. Solid solutions of thorium–neptunium (IV) phosphate–diphosphate, *J. Nucl. Mater.* 257 (1998) 108–117.
- [11] B. Goffé, W.M. Murphy, M. Lagache, Experimental transport of Si, Al and Mg in hydrothermal solutions: an application to vein mineralization during high-pressure, low-temperature metamorphism in the French Alps, *Contrib. Mineral. Petrol.* 97 (1987) 438–450.
- [12] F.C. Hawthorne, M.A. Cooper, D.I. Green, R.E. Starkey, A.C. Roberts, J.D. Grice, Woodridgeite, $\text{Na}_2\text{CaCu}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$; a new mineral from Judkins Quarry, Warwickshire, England, *Mineral. Mag.* 63 (1999) 13–16.
- [13] D. McConnel, Apatite. Its Crystal Chemistry, Mineralogy, Utilisation and Biologic Occurrences, Springer-Verlag, New York, 1973.
- [14] PAGIS, Performance Assessment of Geological Isolation System for radioactive waste, Commission of the European Communities, Eur 11775 EN, 1988.
- [15] C. Poinssot, Interactions solide/solution et transferts de matière dans un gradient de température. Application au confinement des déchets nucléaires de haute-activité, thèse, université Paris-6/CEA–Saclay, 1998, 400 p.
- [16] C. Poinssot, B. Goffé, M.-C. Magonthier, P. Toulhoat, Hydrothermal alteration of a simulated nuclear waste glass: effects of a thermal gradient and of a chemical barrier, *Eur. J. Mineral.* 8 (1996) 533–548.
- [17] B.C. Sales, C.W. White, L.A. Boatner, A comparison of the corrosion characteristics of synthetic monazite and borosilicate glass containing simulated nuclear defence waste, *Nucl. Chem. Waste Manage.* 4 (1983) 281–289.
- [18] A.-C. Thomas, N. Dacheux, P. Le Coustumer, V. Brandel, M. Genet, Kinetic and thermodynamic study of the thorium phosphate–diphosphate dissolution, *J. Nucl. Mater.* 281 (2000) 91–105.
- [19] O. Vidal, Experimental study of the thermal stability of pyrophyllite, paragonite, and clays in a thermal gradient, *Eur. J. Mineral.* 9 (1997) 123–140.

5) Interprétations-Discussions

L'objectif de ces expériences était de comparer les résistances à l'altération relatives de chacune des matrices dans le dispositif expérimental en vue d'extrapolation au stockage des déchets nucléaires en formations géologiques. A partir des équilibres locaux observés dans les différentes expériences, nous avons tenté de contraindre la chimie des fluides au sein du dispositif expérimental. Nous avons ensuite cherché à répondre aux questions suivantes :

- 1) Quelles sont les matrices les plus résistantes ?
- 2) Quels sont les produits de déstabilisation ?
- 3) Est ce que la résistance des matrices peut être prédite par les calculs de solubilité à partir des données calorimétriques

Les implications de ces résultats expérimentaux pour le stockage des déchets nucléaires seront discutées.

a) Les hypothèses d'interprétation

Les hypothèses des interprétations reposent sur les conclusions obtenues sur les mécanismes de contrôle des expériences sous gradient thermique par Goffé et al. (1987), Poinssot et al. (1996), Vidal (1997), Poinssot (1998), Vidal and Durin (1999). Ces études ont montré que le principal mécanisme de contrôle du transport des éléments via le fluide est la diffusion de Fick. Le gradient spatial de concentrations provoqué par la dissolution des produits réactifs conduit à un déplacement des éléments en solution depuis la zone de concentration la plus élevée vers la zone aux concentrations les plus faibles. Cette loi de diffusion s'exprime par la relation :

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \cdot \nabla^2 C$$

avec C la concentration, D le coefficient de diffusion de l'espèce chimique en solution.

Les écarts entre les différents coefficients de diffusion chimique étant suffisamment faibles (Vidal and Durin, 1999), les évolutions des assemblages le long du tube sont sensés

refléter des sursaturations locales et ponctuelles plutôt qu'une migration préférentielle des éléments à l'intérieur du tube.

Nos interprétations se basent sur l'hypothèse que les phases néoformées sont à l'équilibre local avec le fluide lorsqu'elles cristallisent. Ce sont alors les équilibres thermodynamiques qui jouent le rôle majeur dans l'établissement des zonations minéralogiques le long du profil thermique. Les équilibres locaux observés permettent donc d'apporter des contraintes sur les conditions physico-chimiques du fluide avec lequel les phases néoformées sont à l'équilibre.

b) Les équilibres locaux dans le système chimique Si-Al-Ca-Fe-Mg-O-H

Le nombre d'expériences entreprises en présence de ciment et chlorite au point froid, et la kaolinite au point chaud, ainsi que les différents temps d'expériences (2 à 8 mois) ont permis d'apporter un certain nombre de réponses sur les équilibres locaux dans le tube expérimental. Ces équilibres ont été étudiés dans le système chimique Si-Al-Ca-Fe-Mg-O-H.

- Expériences A (matrices dans la capsule A à 320 °C) :

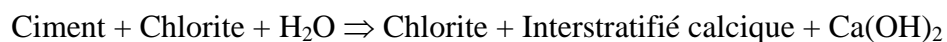
Il existe une bonne reproductibilité des néoformations observées dans la capsule B (à 320 °C) et sur les parois internes du tube réactionnel. Dans la capsule B (400 °C), la kaolinite réagit avec le calcium en solution pour former des argiles interstratifiées calciques. Cet interstratifié se retrouve en association avec des chlorites sur la moitié froide du TR et avec des oxyde de fer et des oxydes de titane sur sa moitié chaude. De plus, un gel amorphe majoritairement siliceux est omniprésent. Il est interprété comme le résultat de la précipitation de la silice en solution lors de la trempe de l'autoclave en fin d'expérience (Vidal et al., 1997 ; Poinssot, 1998 ; Vidal and Durin, 1999). Dans la capsule A (320 °C), les monazites sont associées à des chlorites, de la portlandite et des phyllosilicates de composition de beideillite. Les britholites et le PDT sont associées à des chlorites, des baguettes de wollastonite, des grossulaires arrondis et de la magnétite. Le PDT a également réagi pour former de l'apatite et de la thorite. Les similitudes entre les assemblages dans la capsule B et le long du TR suggèrent que les compositions du fluide ne présentent pas de différences majeures d'une expérience à l'autre. Les différences entre les minéraux du système chimique Si-Al-Ca (monazite : interstratifié ; PDT : wollastonite et grossulaire) sont donc interprétées comme le résultat de la différence de durée des expériences sur la monazite (2 mois) en comparaison de celles du PDT et de la britholite (8 mois). Cette évolution des équilibres locaux en fonction de la durée expérimentale témoigne de l'évolution de la composition du fluide.

- Expériences B (matrices dans la capsule B à 400 °C) :

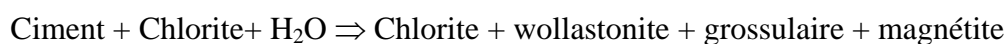
Les néoformations diffèrent selon la nature de la matrice introduite à l'intérieur de la capsule B. Les paragenèses de l'expérience B-2 (monazite) sont sensiblement identiques à celles de l'expérience A. Une conséquence majeure de l'introduction de britholite dans la capsule B (400 °C) est que les interstratifiés calciques sont partiellement remplacés par des assemblages à silicates et aluminosilicates calciques (wollastonite-grossulaire-anorthite) qui témoignent d'une augmentation du calcium dans les phases cristallisées. Dans le cas du PDT, son introduction au point chaud conduit à la précipitation massive de phosphates à l'intérieur de sa capsule initiale et sur les parois du tube réactionnel. L'activité du phosphore est telle qu'il n'y a plus de cristallisation de silicates ailleurs que dans la capsule A. Toutefois, il existe une bonne reproductibilité des paragenèses de la capsule A (320 °C) en comparaison de celles observées précédemment pour les expériences A. On retrouve les assemblages à ciment-chlorites-phylosilicates (monazites), et ceux à chlorite-wollastonite-grossulaire-magnétite (britholites et PDT). Nous proposons donc que les variations des équilibres locaux observés quand la britholite et le PDT sont introduits au point chaud résulte de l'augmentation de la réactivité des matrices à 400 °C.

En l'absence de déstabilisation des matrices (Expériences A-1, B-2 et A-3), les équilibres locaux observés reflètent les réactions des produits initiaux.

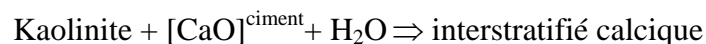
Nous proposons les réactions suivantes après deux mois à 320 °C et 500 bars :



Après 8 mois à 320 °C et 500 bars:



Après 2 ou 8 mois à 400 °C et 500 bars:



c) Evaluation de la chimie du fluide

Bien qu'il existe une évolution des assemblages minéralogiques dans le temps et que l'équilibre final ne soit probablement pas atteint, les équilibres locaux et ponctuels apportent des informations sur la composition du fluide à l'équilibre (à température fixée). En considérant que les phases néoformées sont contrôlés par la sursaturation des fluides, nous avons tenté d'évaluer les activités du fluide avec le logiciel GWB (The Geochemist's Workbench, C.M. Bethke). L'usage de ce logiciel est cependant restreint aux domaines en-

dessous de la courbe critique de l'eau pour des températures inférieures à 300 °C. C'est pourquoi nous avons du faire l'approximation que les équilibres calculés à 300 °C et 80 bars sont représentatifs de ceux de la capsule A (320 °C, 500 bars). Nous avons uniquement considéré les assemblages à wollastonite et grossulaire observés dans la capsule pour contraindre la chimie du fluide. Nous avons exploré tout d'abord le système chimique CaO-SiO₂ (figure IV-33) pour contraindre les conditions de stabilité de la wollastonite pour des pH de 7 et 10.

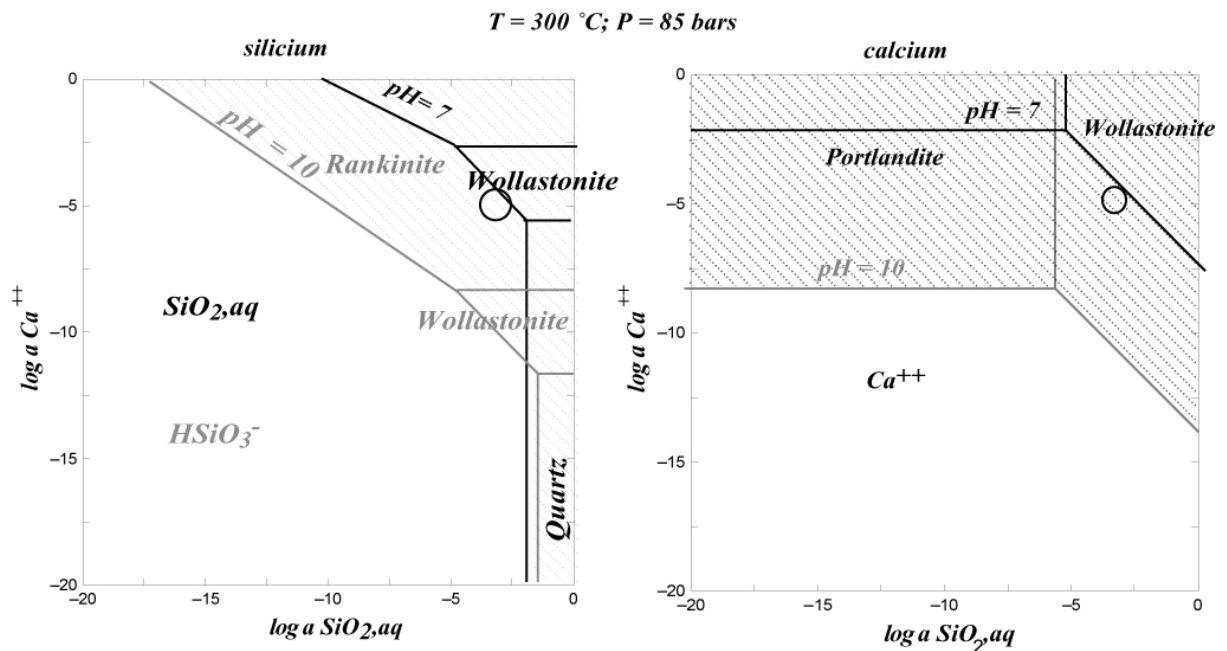


Figure IV-33 : Diagramme de solubilité de la silice et du calcium à 300 °C et P = 85 bar, en fonctions de l'activités en calcium et silice de la solution pour des pH = 7 et 10.

Il apparaît que la wollastonite a un champ de stabilité pour des activités en calcium respectivement supérieures à 10^{-6} et 10^{-12} (pH = 7 et 10). La portlandite ayant massivement réagi et la rankinite n'ayant pas été observée, nous suggérons que les activités de calcium sont inférieures à $10^{-2.5}$ (pH neutre). Le quartz n'ayant jamais été observé, l'activité de silice doit être comprise entre 10^{-2} et 10^{-5} . Pour estimer les activités en aluminium, nous avons choisi en première approximation de fixer des activités respectives en calcium et de silicium de 10^{-5} et 10^{-4} dans le fluide car elles satisfont de manière assez satisfaisante les conditions d'équilibre de la wollastonite à pH neutre et basique (Figure IV-33). Dans le système CaO-SiO₂-Al₂O₃, le grossulaire a un champ assez étroit limité aux faibles activités d'aluminium (10^{-15} à 10^{-25}) pour des pH tamponnés autour de 8 (Figure IV-34). Si l'on considère des activités en calcium et silice plus élevées (10^{-4} et 10^{-3} , respectivement), le champ du grossulaire se déplace vers des pH plus acides (~7) et les activités d'aluminium en solution sont similaires. Inversement si

l'on considère des activités en calcium et silice plus faibles (10^{-6} et 10^{-5} , respectivement), le champ du grossulaire se décale vers les pH plus basique ($\sim 8,5$) pour des activités d'aluminium comprises entre 10^{-10} et 10^{-30} .

Bien que ces calculs soient très approximatifs, ils montrent qu'il existe des champs de stabilité de wollastonite, grossulaire et également de beidellite calcique cohérents avec les assemblages expérimentaux observés à 320 °C. De plus, ces calculs montrent que les solutions expérimentales ont une chimie proche de celles observées en formation géologique (Sasamoto et al., 2004).

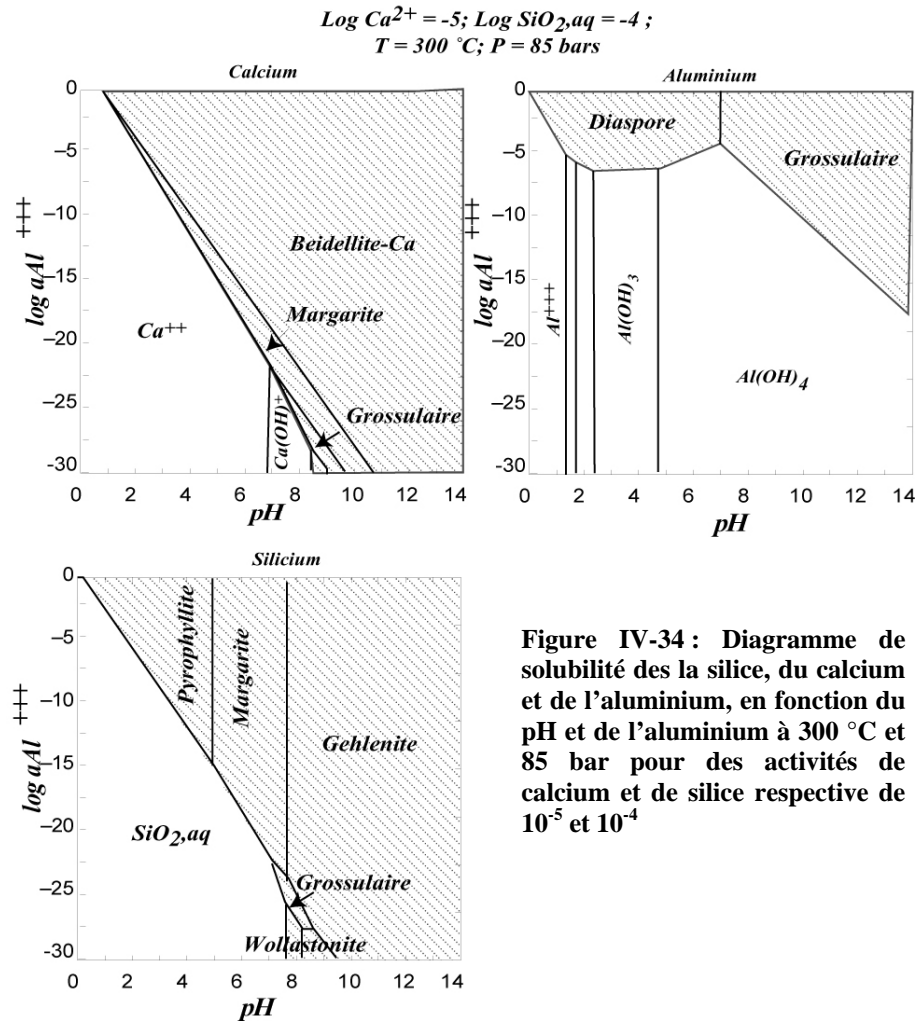


Figure IV-34 : Diagramme de solubilité des la silice, du calcium et de l'aluminium, en fonction du pH et de l'aluminium à 300 °C et 85 bar pour des activités de calcium et de silice respective de 10^{-5} et 10^{-4}

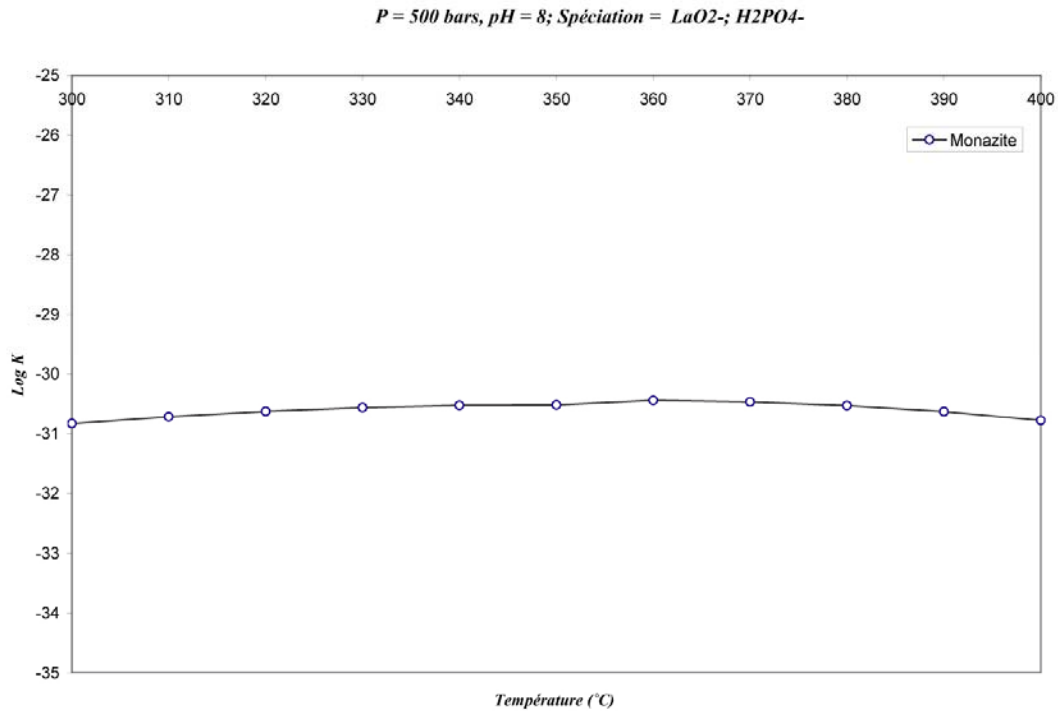
d) Comportement des différentes matrices et comparaison avec les équilibres thermodynamiques

La monazite est la seule matrice qui montre des évidences de recristallisation qu'elle soit placée initialement au point chaud ou au point froid du dispositif expérimental. Nous avons proposé pour expliquer ce résultat que la différence de solubilité entre 320 °C et 400 °C devait être assez faible. Pour évaluer cette interprétation et comparer les résultats expérimentaux à ceux obtenus à partir des données thermodynamiques, nous avons calculé le produit de solubilité (logK) de la monazite entre 300 et 400 °C à 500 bars. Nous avons utilisé pour cela le logiciel supcrt (Johnson et al., 1992) qui permet le calcul des énergies de réactions (ΔG , logK, ΔH , S) sur des gammes de température de 0-1000°C et de pression de 1-5000 bar en domaine supercritique de l'eau. En première approximation, nous avons calculé le produit de solubilité de la monazite à partir des espèces stables de ses éléments constitutifs entre 300 et 400 °C, à 500 bars et pour un pH = 8. Le choix du pH repose sur les évaluations de la composition chimique du fluide obtenues à partir des assemblages néoformés dans la capsule froide. Comme ce pH est en bon accord avec les pH de fluides tamponnés par des ciments et des argiles (Gaucher et al., 2004), nous pensons qu'il doit être suffisamment représentatif des conditions à l'intérieur du tube. La réaction de dissolution considérée dans ces conditions est la suivante :



Les résultats obtenus par le calcul thermodynamique, représentés sur la figure IV-35, sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux puisque le produit de solubilité ne varie pas ($\Delta \log K < 1\%$) sur cette gamme de température (300 – 400 °C). Ces résultats montrent que nos données thermodynamiques reproduisent de manière très satisfaisante les équilibres expérimentaux, et inversement.

La recristallisation de la monazite montre également que celle-ci s'est partiellement dissoute mais qu'elle n'a pas réagi avec les éléments en solution pour former d'autres assemblages phosphatés ou lanthanés. De plus, la monazite représente la seule phase néoformée qui incorpore le lanthane dans les différentes expériences, à l'exception des quelques grains d'hydroxydes de lanthane analysés par microsonde électronique. Ce résultat suggère que la monazite est la phase la plus stable dans les conditions expérimentales.



On aurait pourtant pu s'attendre d'après le calcul des diagrammes de solubilité et nos observations des échantillons naturels à ce que la florencite cristallise. Si l'on compare uniquement son produit de solubilité avec celui de la monazite, il apparaît que les florencites sont intrinsèquement moins solubles (dans leur système chimique propre). Toutefois, les très faibles activités d'aluminium du fluide suggérées par la cristallisation de phases comme le grossulaire, et les beideillites calciques pourraient expliquer pourquoi la florencite n'a pas précipité. Pour un pH = 8 et une activité d'aluminium en solution de 10^{-15} , le champ de la florencite est restreint à des activités de phosphore plus élevées que celles à l'équilibre avec la monazite ou l'apatite (Figure IV-36). Dans ce système chimique complexe, nous proposons donc que la précipitation de phases calciques tamponnant la solution à de très faibles activités d'aluminium inhibe la formation de florencite comme produit de déstabilisation des matrices de terres rares.

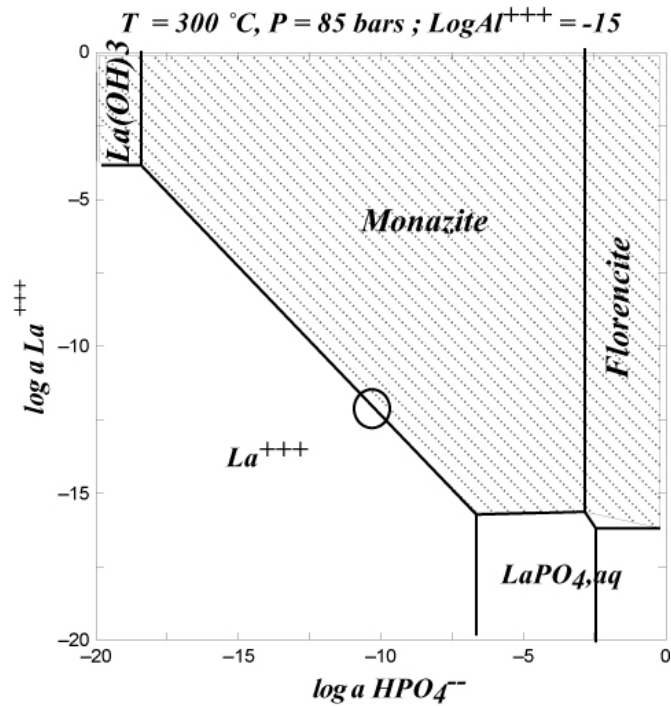
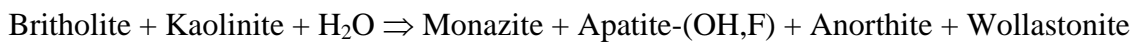


Figure IV-36 : Diagramme de solubilité du lanthane dans le système chimique Al-La-P-O-H en fonction de l'activité de phosphore à 300 °C, 500 bar et pH = 8. Le cercle représente l'activité de phosphore tamponné par l'hydroxyapatite.

Dans les expériences où l'apatite silicatée Si_2 , $\text{Ca}_4\text{La}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_2\text{F}$, est introduite dans la capsule A (320 °C), nous n'avons pas pu mettre en évidence sa déstabilisation. Inversement, lorsque cette matrice est introduite dans la capsule B (400 °C), elle réagit très partiellement in-situ via le fluide pour former de la monazite, de l'apatite et des silicates de calcium selon une réaction du type :



La plus grande réactivité relative de la britholite Si_2 au point chaud en comparaison du point froid suggère que celle-ci a une solubilité croissante avec la température. Le $\log K$ de déstabilisation de la britholite Si_2 a donc été calculé dans des conditions identiques à celles fixées pour la monazite. Nous avons estimé les propriétés thermodynamiques de la britholite Si_2 par un modèle de solution solide ionique (Annexe 2) en considérant que tout le lanthane est localisé dans le site Ca_2 de l'apatite. Pour tenir compte de la possibilité que les britholites réagissent avec le fluide pour former des hydroxybritholites, nous avons également calculé les

logK de la britholite Si2-OH, Ca₄La(SiO₄)(PO₄)₂(OH). Les données thermodynamiques considérées sont récapitulées dans le tableau IV- 7 :

Tableau IV-7 : propriétés thermodynamiques estimées des apatites silicatés Si2 fluorées et hydroxylées.

Echantillon	ΔH_f° (kJ.mol ⁻¹)	S° (J.K. mol ⁻¹)	k0	k1	k2	k3 (10 ⁻⁸)
Britholite-F Si2-F	-6775,5	418,7	739,5	-6142,5	-0,02	-6415,7
Britholite-OH Si2-OH	-7034,0	427,9	660,2	-3669,1	-3330982,6	-41,1

Les réactions de dissolution considérées sont les suivantes :

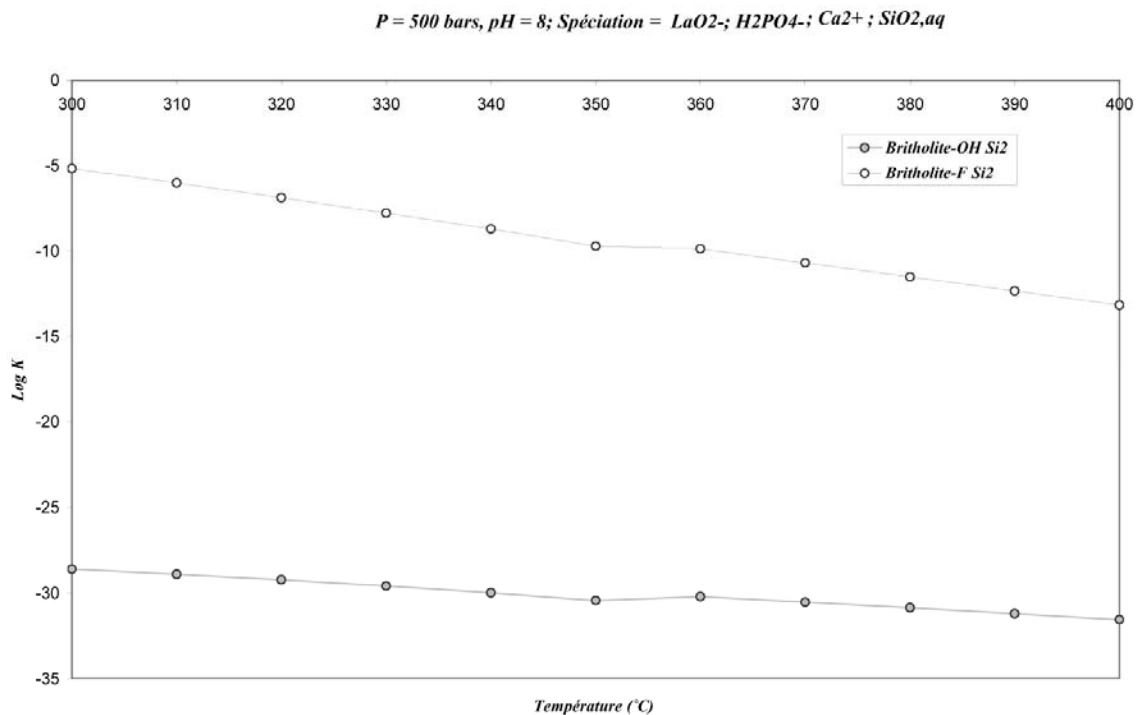
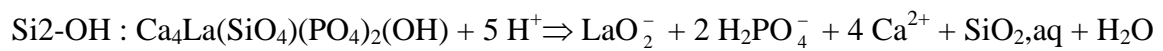


Figure IV-37 : Evolution du produit de solubilité des britholites fluorées et hydroxylées Si2 et Si2-OH entre 300 et 400 °C à 500 bar. Les espèces en solution sont celles stables à pH = 8

Les courbes de solubilité des britholites Si2-F et Si2-OH ainsi obtenues montrent une solubilité décroissante avec l'augmentation de la température (Figure IV-37) difficilement compatibles avec les résultats expérimentaux. Mais il faut toutefois rester assez prudent avant

de tirer des conclusions dès lors que les expériences et les réactions de déstabilisation de la britholite sont effectuées dans des conditions de chimie complexe. En effet, si l'un des moteurs de dissolution peut être l'évolution de la solubilité intrinsèque d'une phase, il existe également un contrôle par l'évolution de l'énergie de réaction avec la température. Par exemple, l'énergie de déstabilisation de la britholite en monazite décroît avec la température tandis que celle de la britholite en apatite augmente (Figure IV-38).

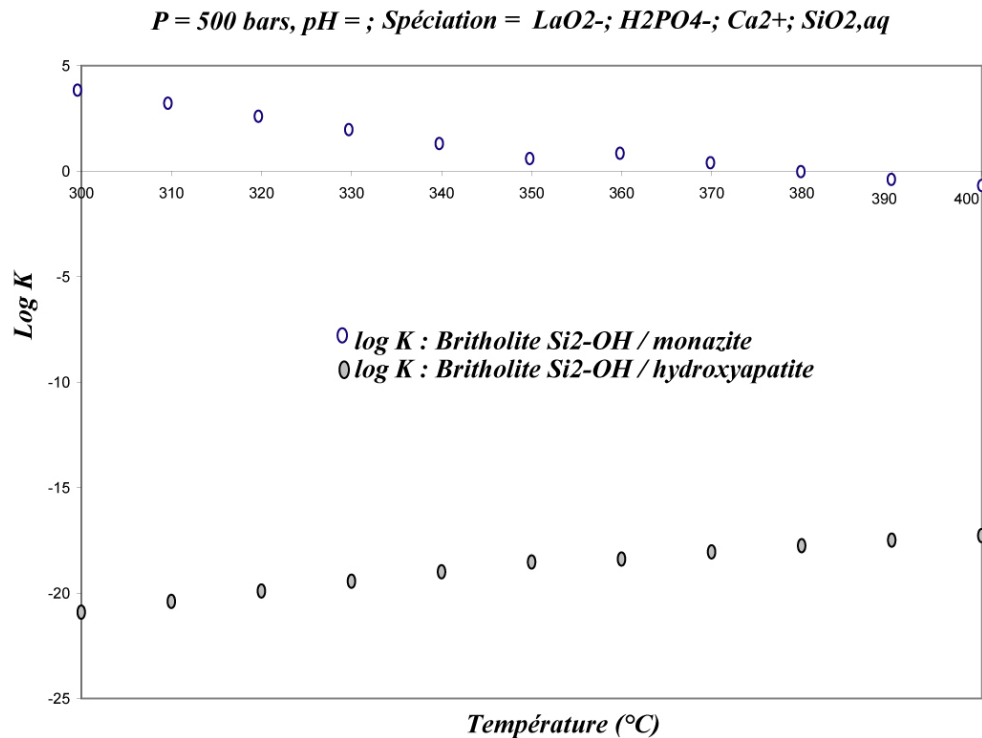


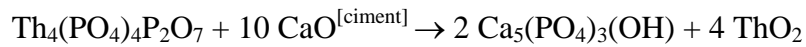
Figure IV-38 : Evolution des produits de réaction de la britholite en monazite et en hydroxyapatites entre 300 et 400 °C à 500 bar. Les espèces en solution sont celles stables à pH = 8.

On peut envisager par exemple que l'augmentation de température ait favorisé la déstabilisation de britholite en monazite selon une réaction :



Le PDT est la phase qui montre la moins bonne résistance à l'altération dans ce dispositif expérimental. Il réagit partiellement au point froid (320 °C) et significativement au point chaud (400 °C). Dans la capsule A (320 °C), le PDT, $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$, a réagi avec le Ca en

solution pour former une association à apatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, et thorianite, ThO_2 , selon une réaction du type:



Dans l'expérience B, le PDT, $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ s'est déstabilisé massivement. Le thorium est incorporé par de la thorite et un phosphate de thorium. Le phosphore est incorporé par des différents phosphates le long du profil thermique. Les concentrations de phosphore en solution sont telles qu'elles ont limité la précipitation de silicates sur l'intégralité de la paroi interne du TR, à l'exception du gel de trempe siliceux.

Bien que nous ne disposions pas de données thermodynamiques pour le PDT, nous suggérons que la solubilité du PDT augmente avec la température pour expliquer les activités de phosphore dans le fluide, dont témoignent les phosphates néoformés.

e) Implications pour le stockage des déchets nucléaires

Bien que les conditions en températures soient catastrophistes par rapport à celles attendues dans le concept d'enfouissement du stockage (<100 °C), ces expériences ouvrent des pistes sur les produits de déstabilisation et la résistance relative des différentes matrices.

Les deux matrices de terres rares ont montré une très bonne résistance à l'altération dans ce dispositif expérimental. Les monazites recristallisent dans leurs capsules in-situ et comme produit de déstabilisation de la britholite. Ce résultat est très cohérent avec sa prédominance comme hôte des terres rares dans le milieu naturel. Mais la britholite présente également une très bonne résistance puisqu'il n'y a pas d'évidence de sa dissolution au point froid et qu'elle ne se déstabilise que très partiellement au point chaud après 8 mois dans le dispositif expérimental. Ces résultats sont cohérents en première approximation avec les calculs thermochimiques qui montrent que la britholite est peu soluble en pH basique (~8) à 300 °C. Ceci suggère que la stabilité de la britholite pourrait être favorisée par les conditions chimiques de fluides en conditions d'enfouissement des déchets. Inversement, la stabilité de florencite pourrait être limitée en pH basique par la formation d'aluminosilicates calciques.

Le PDT est la phase la plus réactive dans ce dispositif expérimental. Il se déstabilise pour former des assemblages à thorite, apatite, berlinite et d'autres phosphates non identifiés (phosphate de thorium et phosphates de Ca, Ti, Fe). Sa déstabilisation pour former des minéraux accessoires des formations géologiques (apatite) est cohérente avec l'absence du

PDT dans la nature (article 4). La meilleure résistance à l'altération des minéraux de terres rares consolide les arguments en faveur des matrices cristallines de confinement dont la stabilité est établie dans le milieu naturel.

Ces résultats démontrent également l'importance de tenir compte de la chimie des solutions en formation géologique, si l'on veut aborder le devenir à long terme des matériaux en formation géologique. Hors de leur système chimique, des phases particulièrement insolubles, telles que le PDT, peuvent présenter une réactivité qui n'est pas fortement différente de celles d'autres phases, comme les silicates et les verres, placées dans des conditions expérimentales équivalentes (Poinssot, 1998).

Conclusions et Perspectives

Conclusions et Perspectives

L'objectif de ce travail était l'étude de la stabilité et des relations de phases des minéraux de terres rares dans le milieu naturel pour des conditions de basse température. Ce travail avait une double motivation : 1) évaluer la durabilité chimique de la monazite et des apatites silicatées de terres rares comme matrices d'actinides mineurs en formations géologiques 2) éclaircir les conditions à partir desquelles la monazite peut être stable dans le métamorphisme de bas degré.

L'observation des évolutions des paragenèses de terres rares en milieu naturel, couplée aux diagrammes de phase calculés à partir des données calorimétriques nous permet de proposer les relations de phases suivantes en conditions métamorphiques de basse température.

Dans les échantillons de plus bas degré métamorphique ($T < 300$ °C), ce sont des aluminophosphates de composition de florencite (riche en goyasite) qui incorporent les terres rares dans les métapélites alumineuses. Ces minéraux sont interprétés comme authigènes ou formés lors du métamorphisme de très bas degré. L'observation de florencite métamorphique témoigne de sa stabilité jusqu'à des conditions de 350 °C et $P = 7-8$ kbar. En l'absence de données disponibles, les enthalpies de formation, entropies et chaleurs spécifiques de la florencite ont été estimées. Ces approximations ne permettent pas de reproduire les équilibres naturels.

Dans les échantillons étudiés, la monazite a une origine détritique pour des conditions de température inférieures à 300 °C et cristallise à partir de 350 °C. Sa cristallisation durant les événements progrades et rétrogrades démontre qu'il existe un champ de stabilité de la monazite à basse température (350-500 °C). L'existence de ce champ peut être prédite à partir des données thermodynamiques acquises dans le système chimique $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$. La datation U-Th-Pb, par microsonde ionique, des monazites himalayennes et rifaines a montré que ce minéral peut être un chronomètre des événements métamorphiques de basse température. La cristallisation de monazite durant le chemin rétrograde à basse température dans le moyen pays himalayen remet en question les modèles d'exhumation basés sur les âges Th-Pb de monazites considérées comme témoins du pic du métamorphisme.

A 450 °C et des pressions de 10-12 kbar, la monazite et la florencite disparaissent des schistes au profit d'une épidote de composition riche en allanite. Les équilibres entre monazite et allanite des diagrammes de phases sont en bon accord en première approximation avec les réactions observées dans les métapélites rifaines. Ces résultats confirment les réactions de déstabilisation de la monazite en allanite déjà observées par Smith and Bareiro (1990) et Wing et al. (2002) pour des températures autour de 400 °C. Ces résultats couplés aux études sur l'incorporation des terres rares dans les roches de HP et UHP suggèrent que l'allanite est le minéral de terres rares le plus stable dans les conditions de faciès éclogite.

Les qualités des minéraux de terres comme matrice de confinement ont été évaluées par le calcul de diagrammes de solubilité et des expériences sous gradient thermique en tenant compte des relations de phase de ces minéraux dans le milieu naturel.

Entre 25 et 100 °C, la monazite au lanthane est peu soluble et tamponne la solution à de faibles activités de lanthane (pH <10). Cette solubilité est très comparable à celle de la monazite au néodyme (Poitrasson et al., 2004). La britholite au lanthane a une solubilité voisine de celle de la monazite entre 25 et 100 °C en pH basique. Vers les pH neutres et acides, la britholite suit la même tendance que les apatites phosphocalciques, elle devient plus soluble. Toutefois, les conditions envisagées dans le concept du stockage (températures voisines de 100 °C, solutions riches en calcium à des pH = 7-8) favorisent la stabilité de l'apatite silicatée au lanthane. A 25 °C, la florencite est la phase qui tamponne la solution aux activités de lanthane les plus faibles. Néanmoins en contexte d'enfouissement des déchets, les fluides à l'équilibre avec des argiles calciques peuvent être sous saturés en aluminium par rapport à la florencite et donc favoriser la stabilité de la monazite et des apatites.

La monazite et l'apatite silicatée sont peu réactives en présence de fluide supercritique et de réactifs simulant le champ proche dans un dispositif sous gradient thermique. La monazite recristallise ; l'apatite silicatée réagit très partiellement à 400 °C, pour former de la monazite et de l'apatite. En comparaison, le phosphate-diphosphate de thorium, proposé également comme matrice de confinement, a réagit significativement. La présence de phyllosilicates calciques pourrait expliquer l'absence de florencite comme produit d'altération de la monazite ou de l'apatite silicatée.

En résumé, le champ de stabilité de la monazite à basse température a été confirmé dans les échantillons métamorphiques et par les diagrammes de phase calculés dans le système chimique $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$. Les datations effectuées sur la monazite

montre que celle-ci possède un potentiel intéressant comme géochronomètre du métamorphisme bas degré (événements progrades et rétrogrades). Ce minéral présente de bonnes qualités chimiques comme matrice de confinement des actinides puisqu'il est peu soluble et montre une excellente résistance aux tests d'altération sous gradient thermique. La stabilité des apatites silicatées est plus limitée par les conditions physico-chimiques (pH basique à 25 °C). Leur résistance à l'altération pourrait être favorisée par les fluides hyperalcalins attendus en contexte d'enfouissement en formation géologique. La florencite incorpore les terres rares dans les échantillons naturels aux conditions de température inférieures à 300 °C. Sa faible solubilité et ses occurrences font de ce minéral un bon candidat comme produit d'altération des minéraux de terres rares en conditions supergènes. Toutefois, la formation de florencite en contexte d'enfouissement pourrait être limitée par la présence d'argiles calciques. En comparaison, la monazite et l'apatite silicatée montrent une bien meilleure résistance à l'altération que le PDT. Ce dernier se déstabilise en assemblages de minéraux accessoires rencontrés dans le milieu naturel, ce qui pourrait expliquer pourquoi le PDT n'a pas d'équivalent naturel. Les expériences sous gradient thermique montrent que la faible solubilité intrinsèque d'une phase dans son système chimique n'exclut pas qu'elle puisse être réactive en contexte d'enfouissement en formations géologiques avec un concept multi-barrières (ciment, barrière ouvragée...).

Les perspectives sont nombreuses :

- d'un point de vue géochronologique :

La caractérisation de l'évolution des paragenèses de terres rares dans les métapélites du Rif offre la possibilité d'une étude plurichronométrique des différentes étapes du métamorphisme (chapitre 1). Bien que la faisabilité analytique de datations U-Th-Pb reste encore à démontrer pour certains minéraux de terres rares et d'actinides observés (allanites, thorite), une étude plurichronométrique permettrait : 1) de confirmer la succession minéralogique proposée dans le champ P-T 2) d'évaluer le potentiel de la thorite comme chronomètre 3) de lever l'ambiguïté sur l'âge de la haute pression dans les métapélites du Rif.

- d'un point de vue thermochimique en vue d'application au stockage des déchets nucléaires et à la pétrologie :

L'analyse topographique des diagrammes de phase calculés offrent des perspectives quant à l'encadrement expérimental de courbes d'équilibre afin de compléter et d'affiner les

données thermodynamiques acquises dans le système chimique $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$.

Avec les valeurs d'enthalpie et d'entropie disponibles pour plusieurs pôles purs de monazite (LaPO_4 , CePO_4 , GdPO_4), il semble possible maintenant d'approximer les énergies libres de Gibbs à l'état standard de monazite d'actinides (Am, Cu et Np) par la méthode de Vieillard (2000).

Il manque encore beaucoup de données thermodynamiques pour la modélisation des équilibres entre minéraux de terres rares à basse température. Des données complémentaires de minéraux du groupe minéralogique des apatites et des épidotes sont nécessaires pour modéliser les relations de phase dans un système chimique plus proche du milieu naturel. Si le champ de stabilité de la monazite a été démontré entre 350-500 °C, les réactions d'apparition de ce minéral et ses relations de phase en dessous de 350 °C demeurent encore mal connues. Il apparaît donc important d'acquérir des contraintes thermochimiques supplémentaires sur les minéraux de terres rares qui prédominent en conditions supergènes : la florencite et le rhabdophane. S'il existe des données d'énergie libre de Gibbs pour la florencite, ce paramètre est insuffisant à lui seul pour la modélisation des réactions métamorphiques entre la monazite et la florencite. Ceci suggère qu'il pourrait être intéressant de compléter les données d'énergie libre de Gibbs mesurées par Schwab et al. (1989) et (1993) et modélisées par Gaboreau and Vieillard (2004) par l'acquisition et la modélisation des enthalpies de formation des minéraux du groupe minéralogique des crandallites. Cette acquisition permettrait entre autres de mieux comprendre l'évolution de la composition de ces alumino-phosphates observée dans les métapélites du Rif. L'acquisition des données du rhabdophane paraît essentielle pour la modélisation des conditions d'équilibre entre ce minéral et la monazite.

Bibliographie

Bibliographie

- Adler, M., Mader, U.K. and Waber, H.N.**, 1999. High-pH alteration of argillaceous rocks: an experimental study. *Schweizerische Mineralogische Und Petrographische Mitteilungen*, 79(3): 445-454.
- Advocat T.**, 1991. Les mécanismes de corrosion en phase aqueuse du verre nucléaire R7T7. Approche expérimentale : essai de modélisation thermodynamique et cinétique, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Agard, P., Jullien, M., Goffé, B., Baronnet, A. and Bouybaouene, M.L.**, 1999. TEM evidence for high-temperature (300 °C) smectite in multistage clay-mineral pseudomorphs in pelitic rocks (Rif, Morocco). *European Journal of Mineralogy*, 11(4): 655-668.
- Akers, W.T., Grove, M., Harrison, T.M. and Ryerson, F.J.**, 1993. The Instability of Rhabdophane and Its Unimportance in Monazite Paragenesis. *Chemical Geology*, 110(1-3): 169-176.
- Anders, E. and Grevesse, N.**, 1989. Abundances of the Elements - Meteoritic and Solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(1): 197-214.
- Arden, K. and Halden, N.**, 1999. Crystallisation and alteration history of britholite in-rare-earth-element-enriched pegmatitic segregations associated with the Eden lake complex. *The Canadian Mineralogist*, 37: 1239-1253.
- Audubert F., Carpena J., Lacout J.L. and Tetard F.**, 1997. Elaboration of an iodine-bearing apatite iodine diffusion into a $Pb_3(VO_4)_2$ matrix. *State Ionics*, 95.: 113-119.
- Ayers, J.C., Miller, C., Gorisch, B. and Millman, J.**, 1999. Textural development of monazite during high-grade metamorphism: Hydrothermal growth kinetics, with implications for U,Th-Pb geochronology. *American Mineralogist*, 84(11-12): 1766-1780.
- Bea, F. and Montero, P.**, 1999. Behavior of accessory phases and redistribution of Zr, REE, Y, Th, and U during metamorphism and partial melting of metapelites in the lower crust : an example from the Kinzigite formation of Ivrea-Verbano, NW Italy. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 63: 1133-1153.
- Benard, P., Brandel, V. , Dacheux, N., Jaulmes, S. , Launay, S. , Lindecker, C., Genet, M., Louer, D. and Quarton, M.**, 1996. $Th_4(PO_4)_4P_2O_7$, a new Thorium Phosphate : synthesis, characterization, and structure determination. *Chemistry of Materials*, 8: 181-188.
- Berman, R.G.**, (1988). Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system $Na_2O-K_2O-CaO-MgO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2-H_2O-CO_2$. *Journal of Petrology*, 29, 445-522.
- Berman, R.G. and Brown, T.H.**, 1985. Heat capacity of minerals in the system $Na_2O-K_2O-CaO-MgO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2-H_2O-CO_2$: representation, estimation, and high temperature extrapolation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 89, 168-183.
- Bernhard, F., Finger, F., Schitter, F., Berka, R. and Schuster, R.**, (1998): Electron microprobe ages of monazite and xenotime from the Austroalpine basement units of the Fischbacher Alpen, Styria, Austria. *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft*, 142: 246-248.

- Bingen, B., Demaiffe, D. and Hertogen, J.,** 1996. Redistribution of rare earth elements, thorium, and uranium over accessory minerals in the course of amphibolite to granulite facies metamorphism : the role of apatite and monazite in orthogneisses from southwestern Norway. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: 1341-1354.
- Boatner, L.A.,** 2002. Synthesis, structure, and properties of monazite, pretilite, and xenotime, Phosphates: Geochemical, Geobiological, and Materials Importance. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 87-121.
- Boatner, L.A. and Sales, B.C.,** 1988. in Radioactive Waste Forms for the Future. Lutze W. and Ewing R.C. (Eds). North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, Netherlands, 495-564.
- Boatner, L.A., Abraham, M.M. and Rappaz, M.,** 1980. Analogs of Monazite For the Storage of Radioactive-Wastes. *Transactions of the American Nuclear Society*, 35(V): 186-187.
- Bonazzi, P. and Menchetti, S.,** 1995. Monoclinic Members of the Epidote Group - Effects of the Al-Reversible-Arrow-Fe³⁺+Reversible-Arrow-Fe²⁺ Substitution and of the Entry of Ree(3+). *Mineralogy and Petrology*, 53(1-3): 133-153.
- Bosenick, A., Geiger, C.A. and Cemic, L.,** 1996. Heat capacity measurements of synthetic pyrope-grossular garnets between 320 and 1000 K by differential scanning calorimetry. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 60(17): 3215-3227.
- Bouybaouene, M.L., Goffé, B. and Michard, A.,** 1995. High-pressure, low-temperature metamorphism in the Sebides nappes, northern Rif, Morocco. *Geogaceta*, 17: 117-119.
- Boyer, L., Carpena, J. and Lacout, J.L.,** 1997. Synthesis of phosphate silicate apatites at atmospheric pressure. *Solid State Ionics*, 95(1-2): 121-129.
- Burnham, C.W., Holloway, J.R., Davis, N.F.,** 1969. Thermodynamics properties of water to 1000°C and 10000 bars. *Geological Society of America. Spec. Paper*, 132: 96.
- Braun, J.J. and Pagel, M.,** 1994. Geochemical and Mineralogical Behavior of Ree, Th and U in the Akongo Lateritic Profile (Sw Cameroon). *Catena*, 21(2-3): 173-177.
- Braun, J.J., Pagel, M., Muller, J.P., Bilong, P., Michard, A., Guillet B ,** 1990. Cerium Anomalies in Lateritic Profiles. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 54(3): 781-795
- Braun, J.J., Viers, J., Dupré, B., Polve, M., Ndam, J. and Muller J.P.,** 1998. Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, east Cameroon: The implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 62(2): 273-299.
- Bros, R., Carpena, J., Sere, V. and Beltritti, A.,** 1996. Occurrence of Pu and fissiogenic REE in hydrothermal apatites from the fossil nuclear reactor 16 at Oklo (Gabon). *Radiochimica Acta*, 74: 277-282.
- Brunet, F.,** 1995. Etude des relations de phases dans le système MgO-P₂O₅-H₂O ; miscibilité entre silicates et phosphates : applications aux milieux naturels. Thèse de doctorat, Univ. Paris-Sud, 221 p.
- Brunet F. and Vielzeuf D.,** 1995. The farringtonite/Mg₃(PO₄)₂-II transformation: a new calibrant for pressure determination in piston-cylinder apparatus. *European Journal of Mineralogy*, 8, 349-354.
- Brunet, F., Morineau, D. and Schmid-Beurmann, P.,** 2004. Heat capacity of lazulite, MgAl₂(PO₄)₂(OH)₂, from 35 to 298 K and a (S-V) value for P₂O₅ to estimate phosphate entropy. *Mineralogical Magazine*, 68(1): 123-134.

- Cabella, R., Lucchetti, G. and Marescotti, P.,** 2001. Authigenic monazite and xenotime from pelitic metacherts in pumpellyite-actinolite-facies conditions, Sestri-Voltaggio Zone, central Liguria, Italy. *Canadian Mineralogist*, 39: 717-727.
- Carpena, J., Boyer, L., Fialin, M., Kienast, J.R. and Lacout, J.L.,** 2001. Ca²⁺, PO₄³⁻ reversible arrow Ln(3+), SiO₄⁴⁻ coupled substitution in the apatitic structure: stability of the mono-silicated fluor-britholite. *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Ii Fascicule a- Sciences De La Terre Et Des Planetes*, 333(7): 373-379.
- Catlos, E.J., Sorensen, S.S. and Harrison, T.M.,** 2000. Th-Pb ion-microprobe dating of allanite. *American Mineralogist*, 85(5-6): 633-648.
- Cech, F., S. Vrana, and P. Povondra,** 1972. A non metamict allanite from Zambia. *Neues Jahrbuch für Mineralogie / Abhandlungen*. 116 (2) : 208-223.
- Chapman, N.A. and Smellie, J.A.T.,** 1986. Introduction and summary of the workshop: Natural analogues the conditions around a final repository for high level radioactive waste. *Chemical Geology*, 55: 167-173.
- Cherniak, D.J., Watson, E.B., Grove, M. and Harrison, T.M.,** 2004. Pb diffusion in monazite: A combined RBS/SIMS study. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 68(4): 829-840.
- Chirico, R.D. and Westrum, E.F.,** 1980. Thermophysics of the Lanthanide Hydroxides .1. Heat-Capacities of La(OH)₃, Gd(OH)₃, and Eu(OH)₃ From Near 5-K to 350-K Lattice and Schottky Contributions. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 12(1): 71-85.
- Costeseque, P.,** 1985. On Migration of Elements By Thermodiffusion - *State and Prospects of a Geochemical Model*. *Bulletin De Mineralogie*, 108(3-4): 305-324.
- Crovisier, J.L., Advocat, T. and Dussossoy, J.L.,** 2003. Nature and role of natural alteration gels formed on the surface of ancient volcanic glasses (Natural analogs of waste containment glasses). *Journal of Nuclear Materials*, 321(1): 91-109.
- Dacheux, N., Podor, R., Brandel, V. and Genet, M.,** 1998a. Investigations of systems ThO₂-MO₂-P₂O₅ (M=U, Ce, Zr, Pu). Solid solutions of thorium-uranium(IV) and thorium-plutonium(IV) phosphate-diphosphates. *Journal of Nuclear Materials*, 252(3): 179-186.
- Dacheux, N., Podor, R., Brandel, V. and Genet, M.,** 1998b. Investigations of systems ThO₂-MO₂-P₂O₅ (M=U, Ce, Zr, Pu). Solid solutions of thorium-uranium(IV) and thorium-plutonium(IV) phosphate-diphosphates. *Journal of Nuclear Materials*, 252(3): 179-186.
- De Putter, T., Charlet, J.M. and Quinif, Y.,** 1999. REE, Y and U concentration at the fluid-iron oxide interface in late Cenozoic cryptodolines from southern Belgium. *Chemical Geology*, 153: 139-150
- Della Ventura, G., Williams, T., Cabella, R., Oberti, R., Caprilli, E. and Bellatreccia, F.,** 1999. Britholite-hellandite intergrowths and associated REE-minerals from the alkali-syenitic ejecta of the vico volcanic complex 5latium, Italy) : petrological implications bearing on REE mobility in volcanic systems. *European Journal of Mineralogy*, 11: 843-854.
- Deloule, E., Chaussidon, M., Glass, B.P. and Koeberl, C.,** 2001. U-Pb isotopic study of relict zircon inclusions recovered from Muong Nong-type tektites. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 65(11): 1833-1838.

- Diakonov, I.I., Tagirov, B.R. and Ragnarsdottir, K.V.**, 1998. Standard thermodynamic properties and heat capacity equations for rare earth element hydroxides. I. La(OH)(3)(s) and Nd(OH)(3)(s). Comparison of thermochemical and solubility data. *Radiochimica Acta*, 81(2): 107-116.
- Diakonov, I.I., Ragnarsdottir, K.V. and Tagirov, B.R.**, 1998. Standard thermodynamic properties and heat capacity equations of rare earth hydroxides: II. Ce(III)-, Pr-, Sm-, Eu(III)-, Gd-, Tb-, Dy-, Ho-, Er-, Tm-, Yb-, and Y-hydroxides. Comparison of thermochemical and solubility data. *Chemical Geology*, 151(1-4): 327-347.
- Dill, H.G., Fricke, A. and Henning, K.H.**, 1995. The Origin of Ba-Bearing and REE-Bearing Aluminum-Phosphate-Sulfate Minerals From the Lohrheim Kaolinitic Clay Deposit (Rheinisches Schiefergebirge, Germany). *Applied Clay Science*, 10(3): 231-245.
- Ditmars, D.A. and Douglas, T.B.**, 1971. Measurement of Relative Enthalpy of Pure Alpha-Al₂O₃ (Nbs Heat Capacity and Enthalpy Standard Reference Material No 720) From 273 to 1173 K. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section a-Physics and Chemistry*, A 75(5): 401-420.
- Dollase, W.A.**, 1971. Refinement of Crystal Structures of Epidote, Allanite and Hancockite. *American Mineralogist*, 56(3-4): 447-464.
- Dymkov, Y., Holliger, P., Pagel, M., Gorshkov, A. and Artyukhina, A.**, 1997. Characterization of a La-Ce-Sr-Ca aluminous hydroxy phosphate in nuclear zone 13 in the Oklo uranium deposit (Gabon). *Mineralium Deposita*, 32(6): 617-620.
- Engi, M., Cheburkin, A.K. and Koppel, V.**, 2002. Nondestructive chemical dating of young monazite using XRF. 1. Design of a mini-probe, age data for samples from the Central Alps, and comparison to U-Pb (TIMS) data. *Chemical Geology*, 191(1-3): 225-241.
- Ercit, T.S.**, 2002. The mess that is "allanite". *Canadian Mineralogist*, 40: 1411-1419.
- Evans, J. and Zalasiewicz, J.**, 1996. U-Pb, Pb-Pb and Sm-Nd dating of authigenic monazite: Implications for the diagenetic evolution of the Welsh Basin. *Earth and Planetary Science Letters*, 144(3-4): 421-433.
- Evans, J.A., Zalasiewicz, J.A., Fletcher, I., Rasmussen, B. and Pearce, N.J.G.**, 2002. Dating diagenetic monazite in mudrocks: constraining the oil window? *Journal of the Geological Society*, 159: 619-622.
- Ewing, R.C.**, 2001. The design and evaluation of nuclear-waste forms: Clues from mineralogy. *Canadian Mineralogist*, 39: 697-715.
- Ewing, R.C. and Wang, L.M.**, 2002. Phosphates as nuclear waste forms, Phosphates: Geochemical, Geobiological, and Materials Importance. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, pp. 673-699.
- Ferry, J.M.**, 2000. Patterns of mineral occurrence in metamorphic rocks. *American Mineralogist*, 85(11-12): 1573-1588.
- Finger, F., Broska, I., Roberts, M.P. and Schermaier, A.**, 1998. Replacement of primary monazite by apatite-allanite-epidote coronas in an amphibolite facies granite gneiss from the eastern Alps. *American Mineralogist*, 83: 248-258.
- Fleet, M.E. and Pan, Y.**, 1995a. Site preference of rare earth elements in fluorapatite. *American Mineralogist*, 80: 329-335.
- Fleet, M.E. and Pan, Y.M.**, 1995b. Crystal-Chemistry of Rare-Earth Elements in Fluorapatite and Some Calc-Silicates. *European Journal of Mineralogy*, 7(3): 591-605.

- Fleet, M.E., Liu, X.Y. and Pan, Y.M., 2000a.** Rare-earth elements in chlorapatite [Ca-10(PO₄)(6)Cl-2]: Uptake, site preference, and degradation of monoclinic structure. *American Mineralogist*, 85(10): 1437-1446.
- Fleet, M.E., Liu, X.Y. and Pan, Y.M., 2000b.** Site preference of rare earth elements in hydroxyapatite [Ca-10(PO₄)(6)(OH)(2)]. *Journal of Solid State Chemistry*, 149(2): 391-398.
- Förster, H.J., Harlow, D.E. and Milke, R., 2000.** Composition and Th-U-total Pb ages of huttonite and thorite from Gillespie's Beach, South Island, New Zealand. *Canadian Mineralogist*, 38: 675-684.
- Foster, G.L. and Parrish, R.R., 2003.** Metamorphic monazite and the generation of P-T-t paths, in Vance, D, (Müller, W, & Villa, IM), eds. *Geochronology: linking the isotopic record with petrology and textures*, Geological Society, London, Special Publications 220, 25 - 47
- Foster, G., Kinny, P., Vance, D., Prince, C. and Harris, N., 2000.** The significance of monazite U-Th-Pb age data in metamorphic assemblages; a combined study of monazite and garnet chronometry. *Earth and Planetary Science Letters*, 181(3): 327-340.
- Franz, G. and Liebscher, A., 2004.** Physical and chemical properties of the epidote minerals - An introduction, Epidotes. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, pp. 1-82.
- Franz, G., Andrehs, G. and Rhede, D., 1996.** Crystal chemistry of monazite and xenotime from Saxothuringian-Moldanubian metapelites, NE Bavaria, Germany. *European Journal of Mineralogy*, 8(5): 1097-1118.
- Gaboreau, S. and Vieillard, P., 2004.** Prediction of Gibbs free energies of formation of minerals of the alunite supergroup. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 68(16): 3307-3316.
- Gaucher, E.C., Blanc, P., Matray, J.M. and Michau, N., 2004.** Modeling diffusion of an alkaline plume in a clay barrier. *Applied Geochemistry*, 19(10): 1505-1515.
- Genkina, E.A., Malinovskii, Y.A. and Khomyakov, A.P., 1991.** Crystal-Structure of Sr-Containing Britholith. *Kristallografiya*, 36(1): 39-43.
- Giere, R. and Sorensen, S.S., 2004.** Allanite and other REE-rich epidote-group minerals, Epidotes. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* : 431-493.
- Goffé, B., (1982)** Définition du faciès à Fe-Mg-carpholite-chloritoïde, un marqueur du métamorphisme de HP-BT dans les métasédiments alumineux. Thèse de doctorat, Paris, 2 vol., 212p.
- Goffé, B., Murphy, W.M. and Lagache, M., 1987.** Experimental Transport of Si, Al and Mg in Hydrothermal Solutions - an Application to Vein Mineralization During High-Pressure, Low-Temperature Metamorphism in the French Alps. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 97(4): 438-450.
- Goffé, B., Janots, E., Brunet, F. and Poinssot, C., 2002.** Breakdown of thorium phosphate-diphosphate (TPD), Th-4(PO₄)(2)P₂O₇, at 320 degrees C, 50 MPa in Ca-bearing systems, or why TPD does not occur in nature. *Comptes Rendus Geoscience*, 334(14): 1047-1052.
- Goffé B., Bousquet R., Henry P. and Le Pichon X., 2003.** Effect of the chemical composition of the crust on the metamorphic evolution of orogenic wedges. *Journal of metamorphic geology*, 21:123-141.
- Gratz, R. and Heinrich, W., 1997.** Monazite-xenotime thermobarometry: Experimental calibration of the miscibility gap in the binary system CePO₄-YPO₄. *American Mineralogist*, 82(7-8): 772-780.
- Grauch, R.I., 1989.** Rare Earth Elements in Upper Mantle Rocks, Geochemistry and Mineralogy of rare earth elements, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, p. 147-167.

- Grew, E.S., Essene, E.J., Peacor, D.R., Su, S.C. and Asami, M.,** 1991. Dissakisite-(Ce), a New Member of the Epidote Group and the Mg Analog of Allanite-(Ce), From Antarctica. *American Mineralogist*, 76(11-12): 1990-1997.
- Grisafe, D.A. and Hummel, F.A.,** 1970. Crystal Chemistry and Color in Apatites Containing Cobalt, Nickel, and Rare-Earth Ions. *American Mineralogist*, 55(7-8): 1131-1145.
- Haas, J.R., Shock, E.L. and Sassani, D.C.,** 1995. Rare-Earth Elements in Hydrothermal Systems - Estimates of Standard Partial Molal Thermodynamic Properties of Aqueous Complexes of the Rare-Earth Elements At High-Pressures and Temperatures. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 59(21): 4329-4350.
- Harrison, T.M., McKeegan, K.D. and Lefort, P.,** 1995. Detection of Inherited Monazite in the Manaslu Leukogranite By Pb-208/Th-232 Ion Microprobe Dating - Crystallization Age and Tectonic Implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 133(3-4): 271-282.
- Harrison, T.M., Ryerson, F.J., Le Fort, P., Yin, A., Lovera, O.M. and Catlos, E.J.,** 1997. A Late Miocene-Pliocene origin for the Central Himalayan inverted metamorphism. *Earth and Planetary Science Letters*, 146(1-2): E1-E7.
- Hawkins, D.P. and Bowring, S.A.,** 1997. U-Pb systematics of monazite and xenotime: Case studies from the Paleoproterozoic of the Grand Canyon, Arizona. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 127(1-2): 87-103.
- Hawkins, D.P. and Bowring, S.A.,** 1999. U-Pb monazite, xenotime and titanite geochronological constraints on the prograde to post-peak metamorphic thermal history of Paleoproterozoic migmatites from the Grand Canyon, Arizona. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 134(2-3): 150-169.
- Helean, K.B. and Navrotsky, A.,** 2002. Oxide melt solution calorimetry of rare earth oxides - Techniques, problems, cross-checks, successes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 69(3): 751-771.
- Helgeson, H.C. and Kirkham, D.H.,** 1974a. Theoretical Prediction of Thermodynamic Behavior of Aqueous Electrolytes At High Pressures and Temperatures .1. Summary of Thermodynamic-Electrostatic Properties of Solvent. *American Journal of Science*, 274(10): 1089-&.
- Helgeson, H.C. and Kirkham, D.H.,** 1974b. Theoretical Prediction of Thermodynamic Behavior of Aqueous Electrolytes At High Pressures and Temperatures .2. Debye-Huckel Parameters For Activity-Coefficients and Relative Partial Molal Properties. *American Journal of Science*, 274(10): 1199-&.
- Helgeson, H.C., Kirkham, D.H. and Flowers, G.C.,** 1981. Theoretical Prediction of the Thermodynamic Behavior of Aqueous-Electrolytes At High-Pressures and Temperatures .4. Calculation of Activity-Coefficients, Osmotic Coefficients, and Apparent Molal and Standard and Relative Partial Molal Properties to 600-Degrees-C and 5 Kb. *American Journal of Science*, 281(10): 1249-1516.
- Henderson, P.,** 1996. The rare earth elements: Introduction and review, in Jones, A.P., Wall, F., & Williams, C.T., eds., *Rare earth minerals: Chemistry, origin and ore deposits*. London, Chapman & Hall, 1-19.
- Hermann, J.,** 2002. Allanite: thorium and light rare earth element carrier in subducted crust. *Chemical Geology*, 192(3-4): 289-306.
- Holland, T.J.B.,** 1989. Dependence of Entropy On Volume For Silicate and Oxide Minerals - a Review and a Predictive Model. *American Mineralogist*, 74(1-2): 5-13.
- Hughes, J.M., Cameron, M. and Crowley, K.D.,** 1989. Structural Variations in Natural F, Oh, and Cl Apatites. *American Mineralogist*, 74(7-8): 870-876.

- Hughes, J.M., Cameron, M. and Mariano, A.N.**, 1991. Rare-Earth-Element Ordering and Structural Variations in Natural Rare-Earth-Bearing Apatites. *American Mineralogist*, 76(7-8): 1165-1173.
- Hughes, J.M., Mariano, A.N. and Drexler, J.W.**, 1992. Crystal-Structures of Synthetic Na-Ree-Si Oxyapatites, Synthetic Monoclinic Britholite. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Monatshefte* (7): 311-319.
- Hughes, J.M. and Rakovan, J.**, 2002. The crystal structure of apatite, Ca-5(PO₄)₃(F,OH,Cl), Phosphates: Geochemical, Geobiological, and Materials Importance. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, pp. 1-12.
- Hughson, M.R. and Sen Gupta, J.G.**, 1964. A thorian intermediate member of the britholite-apatite series. *American Mineralogist*, 49: 937-951.
- Ikoma, T., Kubo, Y., Yamazaki, A., Akao, M. and Tanaka, J.**, 2000. Effect of carbonate contents on crystal structure of A-type carbonate apatites, Bioceramics. *Key Engineering Materials*, 191-194.
- Imbach, J., Brunet, F., Charpentier, T. and Virlet, J.**, 2002. Synthesis and NMR characterization (H-1 and P-31 MAS) of the fluorine-free hydroxylapatite-britholite-(Y) series. *American Mineralogist*, 87(7): 947-957.
- Ito, J.**, 1968. Silicate Apatites and Oxyapatites. *American Mineralogist*, 53(5-6): 890-907.
- Ito, T., Morimoto, N. and Sadanaga, R.**, 1954. On the Structure of Epidote. *Acta Crystallographica*, 7(1): 53-59.
- Johnson, M.R.W., Oliver, G.J.H., Parrish, R.R. and Johnson, S.P.**, 2001. Synthrusting metamorphism, cooling, and erosion of the Himalayan Kathmandu Complex, Nepal. *Tectonics*, 20(3): 394-415.
- Kahl, W.-A.** (2000). Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie und Leistungsdifferenzkalorimetrie zur thermodynamischen Charakterisierung von Mineralen. Doctoral Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Germany, 107 p.
- Kalsbeek, N., Larsen, S. and Ronsbo, J.G.**, 1990. Crystal-Structures of Rare-Earth Elements Rich Apatite Analogs. *Zeitschrift Fur Kristallographie*, 191(3-4): 249-263.
- Kingsbury, J.A., Miller, C.F., Wooden, J.L. and Harrison, T.M.**, 1993. Monazite Paragenesis and U-Pb Systematics in Rocks of the Eastern Mojave Desert, California, Usa - Implications For Thermochronometry. *Chemical Geology*, 110(1-3): 147-167.
- Kositcin, N., England, G.L., Rasmussen, B., Fletcher, I.R., McNaughton, N.J., Krapez, B., Groves, D.I. and B.J. Griffin**, 2003. Textural and geochemical discrimination between xenotime of different origin in the Archaean Witwatersrand Basin, South Africa. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 67(4): 709-731.
- Leyx C.**, 2004. Les phosphates magnésiens dans le métamorphisme : Constitution d'une base de données thermodynamiques, étude des relations de phases dans le système MgO-Al₂O₃-P₂O₅-SiO₂-H₂O et applications pétrologiques. Thèse de doctorat, Univ. Paris-Sud, France, 231 p.
- Lira, R. and Ripley, E.M.**, 1992. Hydrothermal Alteration and Ree-Th Mineralization At the Rodeo- De-Los-Molles Deposit, Las-Chacras-Batholith, Central Argentina. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 110(2-3): 370-386.
- Lutze W.**, 1988. Silicate glasses. In Radioactive Waste Forms for the Future. Lutze W. and Ewing R.C. (Eds). North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, Netherlands, 1-159.
- Machado, N. and Gauthier, G.**, 1996. Determination of Pb-207/Pb-206 ages on zircon and monazite by laser-ablation ICPMS and application to a study of sedimentary provenance and metamorphism in southeastern Brazil. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 60(24): 5063-5073.

- Maksimovic, Z. and Panto, G.**, 1985. Neodymian Goyazite in the Bauxite Deposit of Vlasenica, Yugoslavia. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 34(2): 159-165.
- Marinova, L.A. and Yaglov, V.N.**, 1976. Zh. Fiz.Khim., 50 : 802
- Marinova, L.A., Glibin, V.P. and Volkov, A.I.**, 1973. Rassh. Tezisi Dokl. Tbilissi, Meznerba, 71 : 203
- McCarthy, G.J., White, W.B. and Pfoertsch, D.E.**, 1978. Synthesis of Nuclear Waste Monazites, Ideal Actinide Hosts For Geologic Disposal. *Materials Research Bulletin*, 13(11): 1239-1245.
- Meis, C.**, 2001. Computational study of plutonium-neodymium fluorobriholite $\text{Ca}_9\text{Nd}_0.5\text{Pu}_0.5(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$ thermodynamic properties and threshold displacement energies. *Journal of Nuclear Materials*, 289(1-2): 167-176.
- Montel, J.M., Foret, S., Veschambre, M., Nicollet, C. and Provost, A.**, 1996. Electron microprobe dating of monazite. *Chemical Geology*, 131(1-4): 37-53.
- Montel, J.M., Kornprobst, J. and Vielzeuf, D.**, 2000. Preservation of old U-Th-Pb ages in shielded monazite; example from the Beni Bousera Hercynian kinzigites (Morocco). *Journal of Metamorphic Geology*, 18(3): 335-342.
- Mordberg, L.E., Stanley, C.J. and Germann, K.**, 2000. Rare earth element anomalies in crandallite group minerals from the Schugorsk bauxite deposit, Timan, Russia. *European Journal of Mineralogy*, 12(6): 1229-1243.
- Murray, F.H., Brown, J.R., Fyfe, W.S. and Kronberg, B.I.**, 1983. Immobilization of U-Th-Ra in Mine Wastes By Phosphate Mineralization. *Canadian Mineralogist*, 21(V): 607-610.
- Nagy, G., Draganits, E., Demeny, A., Panto, G. and Arkai, P.**, 2002. Genesis and transformations of monazite, florencite and rhabdophane during medium grade metamorphism: examples from the Sopron Hills, Eastern Alps. *Chemical Geology*, 191(1-3): 25-46.
- Nash, W.P.**, 1972. Apatite chemistry and phosphorus fugacity in a differentiated igneous intrusion. *American Mineralogist*, 57: 877-886.
- Navrotsky, A.**, 1977. Progress and New Directions in High-Temperature Calorimetry. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2(1-2): 89-104.
- Navrotsky, A.**, 1997. Progress and new directions in high temperature calorimetry revisited. *Physics and Chemistry of Minerals*, 24(3): 222-241.
- Navrotsky, A., Rapp, R. P., Smelik, E., Burnley, P., Circone, S., Chai, L., Bose, K. and Westrich, H. R.**, 1994. The Behavior of H₂O and CO₂ in High-Temperature Lead Borate Solution Calorimetry of Volatile-Bearing Phases. *American Mineralogist*, 79(11-12): 1099-1109.
- Ni, Y., Hughes, J. and Mariano, A.N.**, 1995. Crystal Chemistry of the monazite and xenotimes structures. *American Mineralogist*, 80: 21-26.
- Ni, Y.X., Post, J.E. and Hughes, J.M.**, 2000. The crystal structure of parisite-(Ce), $\text{Ce}_2\text{CaF}_2(\text{CO}_3)_3$. *American Mineralogist*, 85(1): 251-258.
- Noe, D.C., Hughes, J.M., Mariano, A.N., Drexler, J.W. and Kato, A.**, 1993. The Crystal-Structure of Monoclinic Briholite-(Ce) and Briholite-(Y). *Zeitschrift Fur Kristallographie*, 206: 233-246.
- Nogues, J.L.**, 1984. Les mécanismes de corrosion des verres de confinements des produits de fission, Thèse de doctorat, Montpellier, 322 p

- Oberti, R., Ottolini, L., della Ventura, G. and Parodi, G.C.,** 2001. On the symmetry and crystal chemistry of britholite: New structural and microanalytical data. *American Mineralogist*, 86(9): 1066-1075.
- Orlandi, P., Perchiazzi, N. and Mannucci, G.,** 1989. 1st Occurrence of Britholite-(Ce) in Italy (Monte Somma, Vesuvius). *European Journal of Mineralogy*, 1(5): 723-725.
- Ouzegane, K., Fourcade, S., Kienast, J.R., Javoy, M.,** 1988. New carbonatite complexes in the archaean In' Ouzal nucleus (Ahaggar, Algeria) : mineralogical and geochemical data. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 98: 277-292.
- Overstreet W.C.,** 1967. The geologic occurrence of monazite. US Geological Survey Prof, 530 : 333 p.
- Pan, Y.M.,** 1997. Zircon- and monazite-forming metamorphic reactions at Manitouwadge, Ontario. *Canadian Mineralogist*, 35: 105-118.
- Pan, Y.M. and Fleet, M.E.,** 2002. Compositions of the apatite-group minerals: Substitution mechanisms and controlling factors, Phosphates: Geochemical, Geobiological, and Materials Importance. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, pp. 13-49.
- Pan, Y.M., Fleet, M.E. and Macrae, N.D.,** 1993. Late Alteration in Titanite (Catisio5) - Redistribution and Remobilization of Rare-Earth Elements and Implications For U/Pb and Th/Pb Geochronology and Nuclear Waste-Disposal. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 57(2): 355-367.
- Parrish, R.R.,** 1990. U-Pb Dating of Monazite and Its Application to Geological Problems. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 27(11): 1431-1450.
- Petersson, J., Whitehouse, M.J. and Eliasson, T.,** 2001. Ion microprobe U-Pb dating of hydrothermal xenotime from an episyenite: evidence for rift-related reactivation. *Chemical Geology*, 175(3-4): 703-712.
- Pindivic J.J.,** 1988. Calorimétrie adiabatique : Construction et automatisation, Application aux cristaux vitreux. Thèse de doctorat, Univ. Paris-Sud, France.
- Poinssot, C.,** 1998. Interaction solide/solution et transferts de matière dans un gradient de température. Application au confinement des déchets nucléaires de haute activité., département d'entreposage et stockage des déchets, Thèse de doctorat du CEA-Saclay, 400 p.
- Poinssot, C. and Toulhoat, P.,** 1998. Chemical interaction between a simulated nuclear waste glass and different backfill materials under a thermal gradient. *Applied Geochemistry*, 13(6): 715-734.
- Poinssot, C., Goffe, B., Magonthier, M.C. and Toulhoat, P.,** 1996. Hydrothermal alteration of a simulated nuclear waste glass: Effects of a thermal gradient and of a chemical barrier. *European Journal of Mineralogy*, 8(3): 533-548.
- Poinssot, C., Goffé, B. and Toulhoat, P.,** 1997. Geochemistry of the Triassic-Jurassic Alpine continental deposits: Origin and geodynamic implications. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 168(3): 287-300.
- Poitrasson, F., Chenery, S. and Bland, D.J.,** 1996. Contrasted monazite hydrothermal alteration mechanisms and their geochemical implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 145(1-4): 79-96.
- Poitrasson, F., Chenery, S., Sheperd, J.,** 2000. Electron microprobe and La-ICP-MS study of monazite hydrothermal alteration : implication for U-Th-Pb geochronologie and nuclear ceramics. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 64: 3283-3297.
- Poitrasson, F., Oelkers, E., Schott, J. and Montel, J.M.,** 2004. Experimental determination of synthetic NdPO₄ monazite end-member solubility in water from 21 degrees C to 300 degrees C: Implications for rare earth element mobility in crustal fluids. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 68(10): 2207-2221.

- Pyle, J.M., Spear, F.S., Rudnick, R.L. and McDonough, W.F.**, 2001. Monazite-xenotime-garnet equilibrium in metapelites and a new monazite-garnet thermometer. *Journal of Petrology*, 42(11): 2083-2107.
- Rasmussen, B.**, 1996. Early-diagenetic REE-phosphate minerals (florencite, gorceixite, crandallite, and xenotime) in marine sandstones: A major sink for oceanic phosphorus. *American Journal of Science*, 296(6): 601-632.
- Rasmussen, B., Buick, R. and Taylor, W.R.**, 1998. Removal of oceanic REE by authigenic precipitation of phosphatic minerals. *Earth and Planetary Science Letters*, 164(1-2): 135-149.
- Rasmussen, B., Fletcher, I.R. and McNaughton, N.J.**, 2001. Dating low-grade metamorphic events by SHRIMP U-Pb analysis of monazite in shales. *Geology*, 29(10): 963-966.
- Rat'kovskii I.A., Butylin, B.A., Novikov, G.I., Orlovski.Vp and Ionkina, E.A.**, 1973. Mass-Spectrometric and Tensiometric Study of Lanthanum Orthophosphate. *Doklady Akademii Nauk Sssr*, 210(3): 609-610.
- Ringwood, A.E., Kesson, S.E., Reeve, K.D., Levins, D.M. and Ramm, E.J.**, 1988. In Radioactive Waste form for the future. Lutze W. and Ewing R.C. (Eds).North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, Netherlands, 233-335.
- Risbud, A.S., Helean, K.B., Wilding, M.C., Lu, P. and Navrotsky, A.**, 2001. Enthalpies of formation of lanthanide oxyapatite phases. *Journal of Materials Research*, 16(10): 2780-2783.
- Robie, R.A. and Hemingway, B.S.**, 1995. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (105 Pascals) pressure and at higher temperatures. U.S. *Geological Survey Bulletin* 2131, Government Printing Office, Washington, 461 p.
- Robie, R.A., Hemmingway, B.S. and Fisher, J.R.**, 1979. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (105 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures, U.S. *Geological Survey Bulletin* 1452, U.S. Government Printing Office, Washington 454 p.
- Rolland, Y., Cox, S., Boullier, A.M., Pennacchioni, G. and Mancktelow, N.**, 2003. Rare earth and trace element mobility in mid-crustal shear zones: insights from the Mont Blanc Massif (Western Alps). *Earth and Planetary Science Letters*, 214(1-2): 203-219.
- Ronsbo, J.G.**, 1989. Coupled Substitutions Involving Rees and Na and Si in Apatites in Alkaline Rocks From the Ilimaussaq Intrusion, South-Greenland, and the Petrological Implications. *American Mineralogist*, 74(7-8): 896-901.
- Rouse, R.C. and Peacor, D.R.**, 1993. The Crystal-Structure of Dissakisite-(Ce), the Mg Analog of Allanite-(Ce). *Canadian Mineralogist*, 31: 153-157
- Rubatto, D., Williams, I.S. and Buick, I.S.**, 2001. Zircon and monazite response to prograde metamorphism in the Reynolds Range, central Australia. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 140(4): 458-468.
- Sales, B.C., White, C.W. and Boatner, L.A.**, 1983. A Comparison of the Corrosion Characteristics of Synthetic Monazite and Borosilicate Glass Containing Simulated Nuclear Defense Waste. *Nuclear and Chemical Waste Management*, 4(4): 281-289.
- Sano, Y., Oyama, T., Terada, K. and Hidaka, H.**, 1999. Ion microprobe U-Pb dating of apatite. *Chemical Geology*, 153(1-4): 249-258.
- Sarkar, A.K., Barnes, M.W., and Roy, D.M.**, 1982. Longevity of borehole and shaft sealing materials: thermodynamic properties of cements and related phases applied to repository sealing: *ONWI Tech. Rep.* ONWI-201, 52p.

- Sasamoto, H., Yui, M. and Arthur, R.C.**, 2004. Hydrochemical characteristics and groundwater evolution modeling in sedimentary rocks of the Tono mine, Japan. *Physics and Chemistry of the Earth*, 29(1): 43-54.
- Sawka, W.N., Banfield, J.F. and Chappell, B.W.**, 1986. A Weathering-Related Origin of Widespread Monazite in S-Type Granites. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 50(1): 171-175.
- Scherrer, N.C., Engi, M., Gnos, E., Jakob, V. and Liechti, A.**, 2000. Monazite analysis; from sample preparation to microprobe age dating and REE quantification. *Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen*, 80(1): 93-105.
- Scherrer, N.C., Gnos, E. and Chopin, C.**, 2001. A retrograde monazite-forming reaction in bearthite-bearing high-pressure rocks. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 81(3): 369-378.
- Schwab, R.G., Gotz, C., Herold, H., Costa, M.L.D., and Deoliveira, N.P.**, 1989. The formation of aluminous phosphates through lateritic weathering of rocks. *Weathering*, 2: 369-386.
- Schwab, R.G., Gotz, C., Herold, H. and Deoliveira, N.P.**, 1993. Compounds of the Crandallite Type - Thermodynamic Properties of Ca-Phosphates, Sr-Phosphates, Ba-Phosphates, Pb-Phosphates, La-Phosphates, Ce-Phosphates to Gd-Phosphates and Ca-Arsenates, Sr-Arsenates, Ba-Arsenates, Pb-Arsenates, La-Arsenates, Ce-Arsenates to Gd-Arsenates. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Monatshefte*(12): 551-568.
- Seydoux-Guillaume, A.M., Paquette, J.L., Wiedenbeck, M., Montel, J.M. and Heinrich, W.**, 2002a. Experimental resetting of the U-Th-Pb systems in monazite. *Chemical Geology*, 191(1-3): 165-181.
- Seydoux-Guillaume, A.M., Wirth, R., Heinrich, W. and Montel, J.M.**, 2002b. Experimental determination of Thorium partitioning between monazite and xenotime using analytical electron microscopy and X-ray diffraction Rietveld analysis. *European Journal of Mineralogy*, 14(5): 869-878.
- Shannon, R.D.**, 1976. Revised Effective Ionic-Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica Section a*, 32: 751-767.
- Shock, E.L. and Helgeson, H.C.**, 1988. Calculation of the Thermodynamic and Transport-Properties of Aqueous Species At High-Pressures and Temperatures - Correlation Algorithms For Ionic Species and Equation of State Predictions to 5-Kb and 1000-Degrees-C. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 52(8): 2009-2036.
- Shock, E.L. and Helgeson, H.C.**, 1990. Calculation of the Thermodynamic and Transport-Properties of Aqueous Species At High-Pressures and Temperatures - Standard Partial Molal Properties of Organic-Species. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 54(4): 915-945.
- Smith, H.A. and Barreiro, B.**, 1990. Monazite U-Pb Dating of Staurolite Grade Metamorphism in Pelitic Schists. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 105(5): 602-615.
- Smith, M.R., Henderson, P. and Jeffries, T.**, 2002. The formation and alteration of allanite in skarn from the Beinn an Dubhaich granite aureole, Skye. *European Journal of Mineralogy*, 14(3): 471-486.
- Spahiu, K., and Bruno, J.**, 1995, A selected thermodynamic database for REE to be used in HLNW performance assessment exercises: *SKB Tech. Rep.* 95-35, 80 p..
- Spandler, C., Hermann, J., Arculus, R. and Mavrogenes, J.**, 2003. Redistribution of trace elements during prograde metamorphism from lawsonite blueschist to eclogite facies; implications for deep subduction-zone processes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 146(2): 205-222.
- Spear, F.S.** (1993) *Metamorphic Phase Equilibria and Pressure-Temperature-Time Paths*, Mineralogical Society of America, Washington, D. C., 799 p.

- Suzuki, K., Adachi, M. and Kajizuka, I.**, 1994. Electron-Microprobe Observations of Pb Diffusion in Metamorphosed Detrital Monazites. *Earth and Planetary Science Letters*, 128(3-4): 391-405.
- Taunton, A.E., Welch, S.A. and Banfield, J.F.**, 2000. Microbial controls on phosphate and lanthanide distributions during granite weathering and soil formation. *Chemical Geology*, 169(3-4): 371-382.
- Terry, M.P., Robinson, P., Hamilton, M.A. and Jercinovic, M.J.**, 2000. Monazite geochronology of UHP and HP metamorphism, deformation, and exhumation, Nordoyane, Western Gneiss Region, Norway. *American Mineralogist*, 85(11-12): 1651-1664.
- Thiriet, C., Konings, R.J.M., Javorsky, P., Magnami N., and Wastin, F.**, (in press). The low temperature heat capacity of LaPO₄ and GdPO₄, the thermodynamic functions of the monazite-type Ln PO₄ series. *The Journal of Chemical thermodynamics*.
- Thomas, A.-C.**, 2000. Etude de la dissolution du phosphate diphosphate de thorium : aspect cinétique, aspect thermodynamique : analyse des phases néoformées, Thèse de doctorat de Paris XI, 192 p.
- Thomas, A.C., Dacheux, N., Le Coustumer, P., Brandel, V. and Genet, M.**, 2000. Kinetic and thermodynamic study of the thorium phosphate- diphosphate dissolution. *Journal of Nuclear Materials*, 281(2-3): 91-105.
- Thornton, E.C. and Seyfried, W.E.**, 1987. Reactivity of Organic-Rich Sediment in Seawater At 350-Degrees-C, 500 Bars - Experimental and Theoretical Constraints and Implications For the Guaymas Basin Hydrothermal System. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 51(7): 1997-2010.
- Townsend, K.J., Miller, C.F., D'Andrea, J.L., Ayers, J.C., Harrison, T.M. and Coath C.D.**, 2001. Low temperature replacement of monazite in the Ireteba granite, Southern Nevada: geochronological implications. *Chemical Geology*, 172(1-2): 95-112.
- Tribuzio, R., Messiga, B., Vannucci, R. and Bottazzi, P.**, 1996. Rare earth element redistribution during high-pressure-low-temperature metamorphism in ophiolitic Fe-gabbros (Liguria, northwestern Italy): Implications for light REE mobility in subduction zones. *Geology*, 24(8): 711-714.
- Tsagareishvili, D.S and Gvelesia, G.G.**, 1973. Enthalpy and Specific-Heat of Germanium Dioxide At High-Temperatures. *High Temperature*, 11(2): 260-262.
- Tuttle, O.F.**, 1949. 2 Pressure Vessels For Silicate-Water Studies. *Geological Society of America Bulletin*, 60(10): 1727-1729.
- Ushakov, S.V., Helean, K.B., Navrotsky, A. and Boatner, L.A.**, 2001. Thermochemistry of rare-earth orthophosphates. *Journal of Materials Research*, 16(9): 2623-2633
- Van Emden, B., Thornber, M.R., Graham, J. and Lincoln, F.J.**, 1997. The incorporation of actinides in monazite and xenotime from placer deposits in Western Australia. *Canadian Mineralogist*, 35: 95-104.
- Vidal, O.**, 1997. Experimental study of the thermal stability of pyrophyllite, paragonite, and clays in a thermal gradient. *European Journal of Mineralogy*, 9(1): 123-140.
- Vidal, O. and Durin, L.**, 1999. Aluminium mass transfer and diffusion in water at 400-550 degrees C, 2 kbar in the K₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system driven by a thermal gradient or by a variation of temperature with time. *Mineralogical Magazine*, 63(5): 633-647.
- Vidal, O., Goffé, B., Bousquet, R. and Parra, T.**, 1999. Calibration and testing of an empirical chloritoid-chlorite Mg-Fe exchange thermometer and thermodynamic data for daphnite. *Journal of Metamorphic Geology*, 17(1): 25-39.

- Vieillard, P.**, 2000. A new method for the prediction of Gibbs free energies of formation of hydrated clay minerals based on the electronegativity scale. *Clays and Clay Minerals*, 48(4): 459-473.
- Wagman, D. D., Evans, W. H., Parker, V. B., Schumm, R. H., Halow, I., Bailey, S. M., Churney, K. L., and Nutall, R. L.**, 1982. The Nbs Tables of Chemical Thermodynamic Properties - Selected Values For Inorganic and C-1 and C-2 Organic-Substances in Si Units. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 11: 1-392.
- Wang, S.C., Jing, G.R. and Kang, T.S.**, 1994. Inverse Modeling of Apatite Fission-Track Data For Thermal History Information. *Chinese Science Bulletin*, 39(15): 1295-1299.
- Weber, W.J.**, 1981. Radiation-Damage in a Rare-Earth Apatite Structure. *American Ceramic Society Bulletin*, 60(9): 934-934.
- Weber, W.J.**, 1982. Radiation-Damage in a Rare-Earth Silicate With the Apatite Structure. *Journal of the American Ceramic Society*, 65(11): 544-548.
- Weber, W.J., Eby, R.K. and Ewing, R.C.**, 1991. Accumulation of Structural Defects in Ion-Irradiated $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. *Journal of Materials Research*, 6(6): 1334-1345.
- Wing, B.A., Ferry, J.M. and Harrison, T.M.**, 2003. Prograde destruction and formation of monazite and allanite during contact and regional metamorphism of pelites: petrology and geochronology. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 145(2): 228-250.
- Zack, T., Foley, S.F. and Rivers, T.**, 2002. Equilibrium and disequilibrium trace element partitioning in hydrous eclogites (Trescolmen, Central Alps). *Journal of Petrology*, 43(10): 1947-1974.

Annexes

<i>Annexe 1 : Analyses microsonde électronique des analogues synthétiques.....</i>	<i>i</i>
<i>Annexe 2 : Principes de la thermodynamique</i>	<i>iv</i>
<i>Annexe 3 : Mesures calorimétriques des ΔHs</i>	<i>xvii</i>
<i>Annexe 4 : Diagrammes de solubilité calculés avec GWB (The Geochemist's Workbench).....</i>	<i>xviii</i>
<i>Annexe 5 : Expériences sous gradients thermiques : Diffractogrammes et spectres EDS.....</i>	<i>xxi</i>

Annexe 1 : Analyses microsonde électronique des analogues synthétiques

Analyses microsonde électronique des monazites synthétiques (Normalisation / 4oxygènes)

Analyses	1 / 1 ,	3 / 1 ,	4 / 1 ,	5 / 1 ,	moyenne
Wt ox%					
P2O5	29,97	30,08	30,13	30,20	30,10
La2O3	71,41	70,50	71,34	70,67	70,98
Total	101,38	100,58	101,47	100,87	101,07
a.p.f.u.					
P	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
La	1,02	1,02	1,02	1,01	1,02

Analyses microsonde électronique des britholites fluorées Si2 synthétiques (Normalisation/ 8 cations)

Analyses	29	30	31	32	33	Moyenne
Wt ox%						
SiO2	9,23	8,62	9,11	9,99	9,13	9,22
P2O5	22,50	24,13	21,84	21,22	21,74	22,28
CaO	35,44	37,05	35,44	39,29	35,87	36,62
La2O3	29,89	27,31	29,20	25,76	28,48	28,13
F	0,70	0,73	0,53	0,79	0,60	0,67
	97,76	97,84	96,11	97,05	95,81	96,91
a.p.f.u.						
Si	0,96	0,87	0,96	1,00	0,96	0,95
P	1,97	2,07	1,94	1,81	1,93	1,94
Ca	3,93	4,03	3,98	4,23	4,02	4,04
La	1,14	1,02	1,13	0,96	1,10	1,07
F	0,23	0,23	0,18	0,25	0,20	0,22

Analyses microsonde électronique des britholites fluorées Si₄ synthétiques (Normalisation/ 8cations)

Analyses	42	41	45	47	49	50	Moyenne
Wt ox%							
SiO ₂	15,70	16,08	17,80	16,28	14,46	15,97	16,05
P ₂ O ₅	8,42	8,24	6,77	10,66	10,36	8,73	8,86
CaO	19,09	18,47	17,91	22,34	19,03	19,80	19,44
La ₂ O ₃	55,16	54,78	56,44	49,91	55,20	54,33	54,30
F	0,23	0,21	0,24	0,12	0,00	0,18	0,16
	98,60	97,79	99,16	99,32	99,05	99,01	98,82
a.p.f.u.							
Si	1,97	2,04	2,24	1,93	1,81	1,98	1,99
P	0,90	0,89	0,72	1,07	1,10	0,92	0,93
Ca	2,57	2,51	2,42	2,83	2,55	2,63	2,58
La	2,56	2,56	2,62	2,18	2,55	2,48	2,49
F	0,09	0,08	0,10	0,05	0,00	0,07	0,06

Analyses microsonde électronique des britholites fluorées Si_{6b} synthétiques (Normalisation/ 8 cations)

Analyses	22	23	24	Moyenne
Wt ox%				
SiO ₂	20,62	26,84	20,02	22,49
CaO	12,67	14,93	7,84	11,81
La ₂ O ₃	60,36	56,53	67,90	61,59
F	0,00	0,08	0,04	0,04
	93,64	98,38	95,79	95,94
a.p.f.u.				
Si	2,92	3,37	3,00	3,10
Ca	1,92	2,01	1,26	1,73
La	3,15	2,62	3,75	3,17
F	0,00	0,03	0,02	0,02

Analyses microsonde électronique des britholites hydroxylées synthétiques (normalisation / 8 cations)

Analyses	1	3	4	6	72	75	Moyenne
Wt ox%							
SiO ₂	24,18	21,35	20,54	23,21	21,59	22,28	22,19
CaO	15,31	11,58	10,36	11,87	11,50	11,48	12,02
La ₂ O ₃	54,49	57,75	59,47	60,44	55,70	63,29	58,52
	93,98	90,67	90,36	95,51	88,79	97,06	92,73
a.p.f.u.							
Si	3,19	3,10	3,07	3,19	3,17	3,08	3,13
Ca	2,16	1,80	1,66	1,75	1,81	1,70	1,81
La	2,65	3,10	3,28	3,06	3,02	3,22	3,05

Analyses microsonde électronique des dissakisites synthétiques (Normalisation/ 8cations)

Analyses	8	17	67	68	69	70	71	51	52	53	55	57	58	59	60	moyenne
Wt ox%																
SiO ₂	22,05	29,35	22,65	23,42	23,00	21,95	25,47	22,08	19,68	15,94	26,03	24,36	22,46	28,53	27,95	24,54
Al ₂ O ₃	14,75	16,28	15,00	15,73	14,82	14,47	17,12	23,13	13,48	10,04	14,81	15,93	14,55	16,68	17,22	15,62
CaO	7,19	8,43	7,48	7,77	7,65	6,56	8,75	7,13	5,69	5,29	7,65	7,78	6,69	9,88	7,24	7,51
La ₂ O ₃	20,62	37,75	21,49	22,93	23,23	18,17	23,19	42,58	16,08	17,27	34,74	23,18	21,20	34,50	37,94	29,18
FeO	0,08	0,04	0,01	0,00	0,08	0,00	0,04	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02
MgO	5,93	3,74	5,49	6,25	4,91	5,57	5,46	3,97	7,05	5,73	4,93	5,30	4,80	4,09	4,91	4,92
	70,62	95,59	72,11	76,10	73,68	66,72	80,04	98,88	61,99	54,26	88,15	76,56	69,70	93,67	95,27	81,92
a.p.f.u.																
Si	2,77	3,05	2,81	2,75	2,85	2,88	2,84	2,25	2,71	2,64	2,90	2,87	2,91	2,94	2,89	2,84
Al	2,19	1,99	2,19	2,18	2,16	2,24	2,25	2,78	2,19	1,96	1,94	2,21	2,22	2,03	2,10	2,13
Ca	0,97	0,94	0,99	0,98	1,02	0,92	1,05	0,78	0,84	0,94	0,91	0,98	0,93	1,09	0,80	0,93
La	0,96	1,45	0,98	0,99	1,06	0,88	0,95	1,60	0,82	1,05	1,43	1,01	1,01	1,31	1,45	1,22
Mg	1,11	0,58	1,02	1,10	0,91	1,09	0,91	0,60	1,45	1,41	0,82	0,93	0,93	0,63	0,76	0,88

Annexe 2 : Principes de la thermodynamique

Lexique de thermodynamique

a_i = activité de i

C = capacité calorifique molaire exprimée en [J.mol⁻¹.K⁻¹]

C_p = capacité calorifique molaire à pression constante exprimée en [J.mol⁻¹.K⁻¹]

G = Energie libre de Gibbs en [J]

$G_i^\circ(T)$ = Energie libre de Gibbs molaire du corps pur i à $P^\circ = 1$ bar exprimée en [J.mol⁻¹]

$G_{i,m}^{\text{id}}$ = Energie libre de Gibbs molaire de mélange idéal de la phase i exprimée en [J.mol⁻¹]

$G_{i,m}^r$ = Energie libre de Gibbs molaire de mélange réel de la phase i exprimée en [J.mol⁻¹]

$G_{i,m}^{\text{ex}}$ = Energie libre de Gibbs molaire d'excès de mélange de la phase i exprimée en [J.mol⁻¹]

G_M = Energie libre de Gibbs molaire du minéral M exprimée en [J.mol⁻¹]

$G_{M,\text{mech}}$ = Energie libre de mélange mécanique molaire du minéral M exprimée en [J.mol⁻¹]

$G_{M,\text{meI}}$ = Energie libre de mélange chimique molaire du minéral M exprimée en [J.mol⁻¹]

G_M^{id} = Energie libre de Gibbs molaire idéale du minéral M exprimée en [J.mol⁻¹]

G_M^r = Energie libre de Gibbs molaire réelle du minéral M exprimée en [J.mol⁻¹]

h_i = enthalpie molaire partielle de la phase i exprimée en [J.mol⁻¹]

$h_{i,m}^{\text{id}}$ = enthalpie molaire partielle de mélange idéal la phase i exprimée en [J.mol⁻¹]

H = enthalpie exprimée en [J]

$H_i^\circ(T)$ = enthalpie standard du pôle pur i à $P^\circ = 1$ bar exprimée en [J.mol⁻¹]

H_i^{id} = enthalpie idéale de i exprimée en [J.mol⁻¹]

$\Delta_r H_i^\circ(T)$ = enthalpie de réaction du pôle pur i à $P^\circ = 1$ bar exprimée en [J.mol⁻¹]

$\Delta_f H_i^\circ(T)$ = enthalpie de formation du pôle pur i à $P^\circ = 1$ bar exprimée en [J.mol⁻¹]

K = produit de solubilité

n = nombre de moles exprimé en [mol]

n_i = nombre de moles de la phase i exprimé en [mol]

Q = énergie de chaleur exprimée en [J]

P = pression exprimée en [bar]

R = constante des gaz parfaits égale à $8.3143 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

s_i = entropie molaire partielle de la phase i exprimée en $[\text{J.mol}^{-1}]$

$s_{i,m}^{\text{id}}$ = entropie molaire partielle de mélange idéal de la phase i exprimée en $[\text{J.mol}^{-1}]$

S = entropie exprimée en $[\text{J.K}^{-1}]$

$S_i^\circ(T)$ = entropie molaire standard du corps pur i à $P^\circ = 1 \text{ bar}$ exprimée en joule $[\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}]$

S_i^{id} = entropie molaire idéale de la phase i exprimé en $[\text{cm}^{-3}.\text{mol}^{-1}]$

$S_{i,m}^{\text{id}}$ = entropie molaire de mélange idéal de la phase i exprimé en $[\text{cm}^{-3}.\text{mol}^{-1}]$

T = température exprimée en $[\text{K}]$

U = énergie interne exprimée en joule $[\text{J}]$ ou $[\text{kcal}]$

v_i = volume molaire partiel de la phase i exprimée en $[\text{J.mol}^{-1}]$

$v_{i,m}^{\text{id}}$ = volume molaire partiel de mélange idéal de la phase i exprimée en $[\text{J.mol}^{-1}]$

V = volume exprimé en $[\text{cm}^{-3}]$

V_i° = volume molaire du pôle pur i à $P^\circ = 1 \text{ bar}$ exprimé en $[\text{cm}^{-3}.\text{mol}^{-1}]$

V_i^{id} = volume molaire idéal de la phase i exprimé en $[\text{cm}^{-3}.\text{mol}^{-1}]$

X_i = fraction molaire de i

W = énergie de travail exprimée en $[\text{J}]$ ou $[\text{kcal}]$

γ_i = coefficient d'activité ($\gamma_i = 1$ dans le cas d'une solution idéale)

ν_i = coefficient stœchiométrique de i

μ_i = potentiel chimique de i à P et T

μ_i° = potentiel chimique de i à l'état standard et à P et T

μ_i^{id} = potentiel chimique idéal de i à P et T

$\mu_{i,m}$ = potentiel chimique de mélange de i à P et T

$\mu_{i,m}^{\text{id}}$ = potentiel chimique de mélange idéal de i à P et T

Historique

Cet historique est inspiré d'un article de Michel Testaz de la bibliothèque électronique scientifique de l'IICBA

L'histoire de la thermodynamique classique est intimement liée à l'histoire de la chaleur. A partir du XVIIIème siècle, les scientifiques s'interrogent sur la véritable nature de la chaleur, notamment lors des expériences avec les machines à vapeur. La théorie calorique considère que la chaleur est une substance matérielle qui peut être soit ajoutée, soit enlevée, soit transférée d'un corps à l'autre (par analogie avec l'écoulement de l'eau entre différents niveaux). Mais une deuxième théorie est aussi discutée: la théorie cinétique de la chaleur, pour laquelle la chaleur est une manifestation des vibrations microscopiques internes de la substance chauffée. Puis, la théorie calorique va s'effacer devant la théorie cinétique des vibrations internes. En 1824, Fourier et Carnot firent des expériences avec les machines à vapeur et fondèrent alors la thermodynamique. Un peu plus tard, Joule constate que le travail fourni sous forme d'énergies mécaniques et électriques est proportionnel à la quantité de chaleur dégagée: c'est l'équivalent mécanique de la chaleur. Joule a ainsi montré que le travail et la chaleur sont des formes d'énergie. En 1847, Helmholtz réussit à faire admettre la loi de la conservation de l'énergie (premier principe de la thermodynamique). En 1849, lord Kelvin unifia l'ensemble de ces lois dans une théorie, la thermodynamique. Ensuite, Clausius énonce le deuxième principe de la thermodynamique: lors d'un processus accompagné d'un flux d'énergie, il y a toujours inévitablement des pertes, l'énergie libre caractérise la fraction d'énergie utilisable et l'entropie la fraction calorique dissipée. Ce deuxième principe de la thermodynamique exprime le fait que, dans la nature, la tendance d'un système isolé est d'augmenter l'entropie totale de l'univers. Au milieu du XIXème siècle, Maxwell et Boltzmann créent la théorie cinétique des gaz dans laquelle une description statistique des mouvements moléculaires permet d'expliquer toutes les grandeurs caractéristiques des gaz (pression, température, énergie, etc). En 1876, Gibbs développe la thermodynamique chimique. Cette théorie permet de calculer l'énergie chimique d'une substance et de prévoir les énergies de liaison des composés chimiques. Cette thermodynamique classique n'a besoin d'aucune hypothèse sur la structure atomique de la matière, elle explique le comportement de la matière ou des systèmes en fonction de leurs variations d'énergie. Elle décrit uniquement les états initiaux et finaux des systèmes en évolution, dresse le bilan énergétique du système et ne cherche pas à élucider les mécanismes des transformations.

Principes de thermodynamique chimique

Dans ce chapitre sont présentés succinctement les principes et propriétés thermodynamiques impliqués dans les échanges d'énergie de la thermodynamique chimique. Ceci permet de poser dès lors les définitions de toutes les propriétés thermodynamiques mesurées, de comprendre le principe de leurs acquisitions et extrapolations et de poser les bases des calculs de réactions à l'état solide et en solution aqueuse. Ces rappels de thermodynamiques se réfèrent principalement à deux ouvrages de Chatterjee (1991) et Spear (1993) traitant de l'application de la thermodynamique aux équilibres minéralogiques.

Enoncé du premier principe : définition de l'énergie interne, de la capacité calorifique et de l'enthalpie

L'énergie interne (**U**) caractérise le contenu ou niveau énergétique du système thermodynamique. L'énergie interne d'un système **peut varier** par suite d'échanges d'énergie avec le milieu extérieur. Le premier principe postule que la variation d'énergie interne ΔU d'un système ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système et est indépendant du chemin suivi. Ce premier principe s'écrit :

$$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}} = \sum_i W_i + Q$$

La **chaleur (Q)** est liée à une **variation de température ΔT** du système par suite d'un réchauffement ou d'un refroidissement et est proportionnelle à la masse de matière et à la différence de température. Pour une transformation infinitésimale, pour n moles (sans changement de phase):

$$dQ = n.C.dT$$

où, **C** désigne la **capacité calorifique** molaire du matériau ou fluide

Le **travail (W)** est une autre forme de l'énergie (**énergie mécanique**) distinguée en travail volumétrique, technique et de frottement.

L'enthalpie (H) est définie par les relations :

$$H = U + P.V$$

$$\text{et } dH = dQ + V.dP$$

pour une transformation isobare où $P = \text{cte}$:

$$\Delta H = \Delta Q = n.C_p.\Delta T$$

$$\text{et } C_p = \frac{dQ}{dT} = \frac{dH}{dT}$$

où, C_p désigne la **capacité calorifique** à pression constante

Dans le cas d'une réaction à i constituants, l'**enthalpie de réaction** ($\Delta_r H^\circ$) s'exprime :

$$\Delta_r H^\circ (T) = \sum_i \nu_i \cdot H^\circ(T)_i$$

avec $H^\circ(T)_i$ désigne l'enthalpie molaire standard du corps pur i à $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$ et ν_i le coefficient stœchiométrique de i .

En thermodynamique chimique, il est plus courant de travailler à pression constante qu'à volume constant. C'est pourquoi la grandeur la plus usitée sera l'enthalpie de réaction, $\Delta_r H^\circ$. L'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ(T)_i$ à la température T d'un composé désigne l'enthalpie de réaction de formation d'une mole d'un composé à partir de ses éléments pris dans leur état standard de référence, à T . Par convention, les enthalpies de formation des éléments à l'état standard (qui ne peuvent pas être calculées) sont fixées égales à 0. D'après la **loi de Hess**, comme l'enthalpie est une fonction d'état, qui ne dépend que de l'état initial et de l'état final, les chaleurs de réaction sont additives et on peut écrire :

$$\Delta_r H_{A \rightarrow C} = \Delta_r H_{A \rightarrow B} + \Delta_r H_{B \rightarrow C}$$

Cette relation s'écrit également sous forme de cycles de Hess qui permettent le calcul d'une $\Delta_r H^\circ$ inconnue par la somme de $\Delta_r H^\circ$ connues. Ces cycles sont utilisées par exemple pour l'extraction d'enthalpies de formation par calorimétrie de dissolution. La **loi de**

Kirchhoff permet quant à elle de calculer l'enthalpie de réaction à n'importe quelle température, en connaissant l'enthalpie de réaction $\Delta_r H^\circ_{(T_0, P_0)}$ à une température donnée

$$\Delta_r H^\circ_T = \Delta_r H^\circ_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^\circ \cdot dT$$

Enoncé du second principe et troisième principe : l'Entropie

Le premier principe qui stipule la conservation de l'énergie permet de faire le bilan d'énergie des systèmes, sans prévoir le sens d'évolution des systèmes. Il faut donc introduire un deuxième principe qui permettra de prévoir l'évolution des systèmes. Le deuxième principe introduit une nouvelle fonction d'état dite **entropie S** qui décrit le comportement des systèmes telle que :

- l'entropie S d'un système croît si le système tend vers son équilibre d'où $\Delta S > 0$
- l'entropie S est maximum si le système est à l'équilibre

Cette fonction d'état s'exprime dans le cas d'une transformation réversible par :

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

L'entropie est une mesure du désordre : la création d'entropie correspond à l'accroissement du désordre microscopique du système. On en déduit que si on passe d'un état ordonné à un état désordonné, l'entropie augmente, ce qui est le cas du passage de l'état solide à l'état liquide, et de l'état liquide à l'état gazeux. De même, l'entropie d'un corps augmente donc lorsque l'agitation moléculaire augmente, c'est-à-dire lorsque la température s'élève (à pression constante). Ces considérations sur le désordre microscopique ouvrent le champ de la thermodynamique statistique utilisée notamment pour la prédiction de modèle d'activité des solutions.

Principe de Nernst : 3ème principe de la thermodynamique

L'entropie standard d'une substance i peut se calculer par

$$S^\circ_{T,i} = S^\circ(0)_i + \int_0^T \frac{C_p(T)}{T} \cdot dT + \sum_{k(tr.phase)} \frac{\Delta H^\circ_k}{T_k}$$

Cette relation est obtenue à partir de la définition de S comme fonction d'état, pour laquelle les lois de Hess et de Kirchhoff s'appliquent. Le dernier terme correspond à la somme des chaleurs fournies par les transitions de la phase i entre $T = 0\text{K}$ et $T = 298\text{K}$.

La troisième loi stipule que l'entropie molaire $S^\circ(T)_i$ de tous les corps purs parfaitement cristallisés dans leur état stable est nulle à 0K :

$$S^\circ(0)_i = 0$$

La signification de ce principe est qu'il n'y a aucun désordre dans un cristal pur à $T = 0\text{K}$, ce qui reflète l'ordre absolu de l'état fondamental de la loi de Maxwell-Boltzmann par rapport aux mouvements envisageables. Toutefois il faut remarquer que si le cristal présente des défauts (lacunes, interstitiels, dislocations et solution solide) $S^\circ(0)_i > 0$ et si le cristal existe sous plusieurs formes allotropiques, $S^\circ(0)_i = 0$ pour la forme la plus stable. Contrairement à l'enthalpie, qui ne peut être définie que d'une façon relative, l'entropie d'une substance peut donc se calculer de façon absolue.

L'équilibre chimique

La notion de potentiel chimique est introduit par la volonté de Gibbs de caractériser énergétiquement les échanges de matière entre les différentes phases d'un système hétérogène à l'équilibre. Il introduit la définition de l'énergie interne en fonction de sa composition chimique par l'expression :

$$dU = T.dS - P.dV + \sum_i \mu_i .dn_i$$

où μ_i désigne le potentiel chimique de l'espèce i .

Le potentiel chimique est une grandeur molaire partielle, qui permet la définition de l'Énergie libre de Gibbs (G), en fonction de P et T telle que :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i}$$

D'après l'identité d'Euler des grandeurs partielles dans un système à plusieurs constituants i , l'énergie libre de Gibbs s'écrit également :

$$G = \sum_i \mu_i \cdot n_i$$

L'énergie de Gibbs à T et P d'un constituants pur i ($G^\circ(T,P)$) peut donc s'écrire :

$$G^\circ_{T,P} = \mu_i = U^\circ_{T,P} - T \cdot S^\circ_{T,P} + P \cdot V^\circ_{T,P}$$

ou encore $G^\circ_{T,P} = H^\circ_{T,P} - T \cdot S^\circ_{T,P}$

la variation d'énergie libre de Gibbs, qui suit la loi de Hess, est la somme des produits moins la somme de celles des réactants, et peut être exprimée à l'état standard par :

$$G^\circ_{T,P} = \sum_i \mu_i \cdot \nu_i$$

$$\Delta_r G^\circ_{T,P} = \Delta_r H^\circ_{T_0,P_0} - T \cdot \Delta_r S^\circ_{T_0,P_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_p^\circ \cdot dT - T \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{T} \cdot dT + \int_{P_0}^P V \cdot dP$$

L'état standard, caractérisé par le « $^\circ$ » est toujours défini par rapport aux pôles purs. Or dans le cas de composition de mélange, comme dans le cas de solutions solides ou aqueuses, l'énergie libre d'un pôle s'exprime :

$$\Delta_r G_{T,P} = \Delta_r G^\circ_{T,P} + \sum_i R \cdot T \cdot \ln(a_i)^{\nu_i} = \Delta_r G^\circ + R \cdot T \cdot \ln(K)$$

avec $K = \prod_i a_i^{\nu_i}$

Où a_i désigne l'activité de i dans le mélange décomposée en un terme de mélange idéal (X_i) et un non-idéal (γ_i) ; R la constante des gaz parfaits ; K la constante d'équilibre

Remarque : L'activité a_i des corps pur (liquide ou solide) est égale à 1, ce qui implique :

$$\Delta_r G_{T,P} = \Delta_r G^\circ_{T,P}$$

A P, T et composition chimique fixées, lorsque plusieurs assemblages sont possibles, celui qui a l'énergie libre la plus faible est stable. L'équilibre thermodynamique à P, T d'une réaction réversible est caractérisé par un échange énergétique entre différents constituants qui est nul :

à l'état standard : $\Delta_r G_{T,P} = \Delta_r G^\circ_{T,P} = 0$

en solution : $\Delta_r G_{T,P} = 0$ et $\Delta_r G^\circ_{T,P} = R.T.\ln(K)$

Les solutions solides minérales

Dans la nature les minéraux ont le plus souvent une composition de mélange entre plusieurs pôles purs (ex : apatite). Il est donc nécessaire de prendre en compte l'énergie induite par la réaction de ce mélange chimique sur l'énergie de la phase i $G_{i,m}$. Le potentiel chimique μ_i d'une phase i dans une solution solide est alors égal à :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + \mu_{i,m}$$

où μ_i° et $\mu_{i,m}$ désignent respectivement les potentiels chimiques de l'état standard et de mélange chimique

L'énergie chimique (G_M) d'un minéral constitué par plusieurs pôles purs i s'écrit alors :

$$G_M = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i X_i \mu_i^\circ + \sum_i X_i \mu_{i,m}$$

$$\text{ou } X_i = \frac{n_i}{n}$$

Cette expression se décompose donc en deux termes, le premier correspond à l'énergie de mélange mécanique ($G_{M, \text{mech}}$) et le second rend compte de la réaction de mélange chimique des pôles purs dans le minéral ($G_{M, \text{mel}}$) :

$$G_M = G_{M, \text{mech}} + G_{M, \text{mel}}$$

Cas de solutions solides idéales

Le terme de mélange $\mu_{i,m}^{\text{id}}$ est alors seulement fonction de la fraction molaire des pôles purs

$$\mu_i^{id} - \mu_i^\circ = \mu_{i,m}^{id} = R.T.\ln(a_i) = R.T.\ln(X_i)$$

Ceci implique que l'énergie de mélange $G_{i,m}^{id}$ est toujours négative puisque $X_i < 1$ et qu'elle est symétrique dans le cas de deux pôles purs autour de $X_i = 0.5$. A partir de l'expression du potentiel chimique μ_i^{id} et de l'expression de G , il est possible de calculer les grandeurs partielles molaires de l'enthalpie h_i , l'entropie s_i et du volume v_i pour les solutions solides :

$$h_i = \left(\frac{\delta H}{\delta n_i} \right)_{T,P,ni} = -T^2 \cdot \left(\frac{\delta \frac{\mu_i}{T}}{\delta T} \right)_{P,ni} = -T^2 \cdot \left(\frac{\delta \frac{\mu_i^0}{T}}{\delta T} \right)_P$$

$$s_i = \left(\frac{\delta \mu_i}{\delta T} \right)_{P,ni} = - \left(\frac{\delta S}{\delta n_i} \right)_{T,P,ni} = \left(\frac{\delta \mu_i^0}{\delta T} \right)_P - R.\ln(X_i)$$

$$v_i = \left(\frac{\delta \mu_i}{\delta P} \right)_{T,ni} = \left(\frac{\delta V}{\delta n_i} \right)_{T,P,ni} = \left(\frac{\delta \mu_i^0}{\delta P} \right)_T$$

Il apparaît donc que :

$$h_{i,m}^{id} = v_{i,m}^{id} = 0$$

$$s_{i,m}^{id} = -R.\ln(X_i)$$

Les enthalpies (H_m) et les volumes molaires (V_m) de mélange sont donc nuls et se comportent comme des pôles purs seuls dans un mélange idéal. Inversement, si ces propriétés de mélange ne sont pas nulles, la solution ne sera pas idéale.

$$H_i^{id} = H_i^0$$

$$V_i^{id} = V_i^0$$

L'entropie molaire de mélange S_m est positive puisque $X_i < 1$ et rend ainsi compte du caractère irréversible de la réaction de mélange

$$S_i^{id} = S_i^0 + S_{i,m}^{id} = S_i^0 - R \cdot \sum_i n_i \ln(X_i)$$

L'énergie de mélange $G_{i,m}^{id}$ est alors obtenue directement de la valeur de $S_{i,m}^{id}$ déduite de modèle d'activité statistique, en considérant que le terme de mélange est produit par la répartition aléatoire des éléments.

$$G_i^{id} = H_i^0 - T S_i^0 - T S_{i,m}^{id} = H_i^0 - T S_i^0 - R \cdot T \cdot \sum_i n_i \ln(X_i)$$

Pour un minéral on a donc :

$$G_M^{id} = \sum_i X_i H_i^0 - T \sum_i X_i S_i^0 - T \sum_i X_i S_{i,m}^{id}$$

$$G_M^{id} = \sum_i X_i H_i^0 - T \sum_i X_i S_i^0 - R \cdot T \cdot \sum_i X_i \ln(X_i)$$

Cas de solutions solides non-idéales dites solutions réelles

Les solutions réelles montrent le plus souvent un écart par rapport à l'idéalité qui s'exprime par le coefficient d'activité γ_i .

$$\mu_i - \mu_i^0 = \mu_{i,m} = R \cdot T \cdot \ln(a_i) = R \cdot T \cdot \ln(\gamma_i X_i)$$

L'énergie de mélange réel $G_{i,m}^r$ correspond donc à la somme d'un terme idéal et d'un terme d'écart par rapport à l'idéalité $G_{i,m}^{ex}$:

$$G_{i,m}^r = G_{i,m}^{id} + G_{i,m}^{ex}$$

$$\text{et } G_M^r = \sum_i X_i H_i^0 - T \sum_i X_i S_i^0 - R \cdot T \cdot \sum_i X_i \ln(X_i \gamma_i)$$

Connaître le γ_i pour tout X_i et donc l'énergie d'excès devient donc une contrainte supplémentaire pour pouvoir calculer l'énergie de mélange $G_{i,m}^r$. Malheureusement il n'existe pas de relation directe de calcul de γ_i et celui-ci doit être obtenu par mesure des $G_{i,m}^{ex}$ obtenus expérimentalement ou à partir d'équilibres pour différentes conditions de P, T et composition

chimique. Le coefficient d'activité γ_i est alors estimé de $G_{i,m}^{ex}$ par un développement limité dont les coefficients, W , sont appelés les paramètres de Margules.

Nous ne détaillerons pas plus le traitement d'obtention du coefficient d'activité car dans ce travail, les solutions solides sont considérées comme idéales (par faute de données sur $G_{i,m}^{ex}$).

Les solutions solides dissakisite-clinozoïsité et apatite-britholite

Pour tenir compte de la solution solide entre la dissakisite et la clinozoïsité, et entre l'apatite et la britholite, nous avons introduit des modèles de solution solide pour ces minéraux. Ne disposant pas de données expérimentales permettant d'estimer les énergies de mélanges en excès, ces solutions solides sont considérées comme idéales. Pour ces solutions, le terme de mélange correspond à l'entropie de mélange :

$$S_{i,m}^{bi} = S_i^0 + S_{i,m}^{id} = S_i^0 - R \cdot \sum_i X_i \cdot \ln(X_i)$$

où $S_{i,m}^{bi}$, S_i^0 , $S_{i,m}^{id}$, n_i et X_i désignent respectivement l'entropie molaire idéale, l'entropie molaire à l'état standard, l'entropie molaire de mélange, le nombre de moles et la fraction molaire

Toutefois nous avons préféré utiliser le modèle d'activité ionique qui tient compte de la répartition aléatoire des cations dans les différents sites cristallographiques équivalents et s'inspire de la définition statistique de l'entropie :

$$S = -R \sum_i p_i \cdot \ln p_i$$

où p_i désigne la probabilité de trouver une molécule sur le niveau d'énergie ε_i

L'entropie configurationnelle de mélange d'après ces modèles reflète le nombre de manières dont peuvent être arrangés les cations dans la structure cristallographique et s'écrit:

$$\Delta S_m = -\alpha_c \cdot R \cdot \sum_{j=1}^{npc} X_j \ln X_j$$

avec α_c le nombre de sites cristallographiques dans lesquels les atomes peuvent se mélanger, X_j est la fraction molaire du cation j et npc, le nombre de phases impliquées

Dans le cas de la solution solide entre dissakisite et clinozoïsite, en considérant que le lanthane est intégré uniquement dans le site A2 (Chapitre 2), on a donc :

$$\alpha_c = 1 \text{ et } \Delta S_m = -R.((X_{czo} \ln(X_{czo})) + (X_{dsk} \ln(X_{dsk})))$$

avec X_{czo} et X_{dsk} , représente respectivement les fractions molaires de la clinozoïsite et de la dissakisite

Dans le cas de la solution solide entre apatite et britholite, en considérant que le lanthane est intégré uniquement dans le site Ca2 (Chapitre 2), on a donc :

$$\alpha_c = 3 \text{ et } \Delta S_m = -3.R.((X_{ap} \ln(X_{ap})) + (X_{bri} \ln(X_{bri})))$$

avec X_{ap} et X_{bri} , représente respectivement les fractions molaires de l'apatite et de la britholite

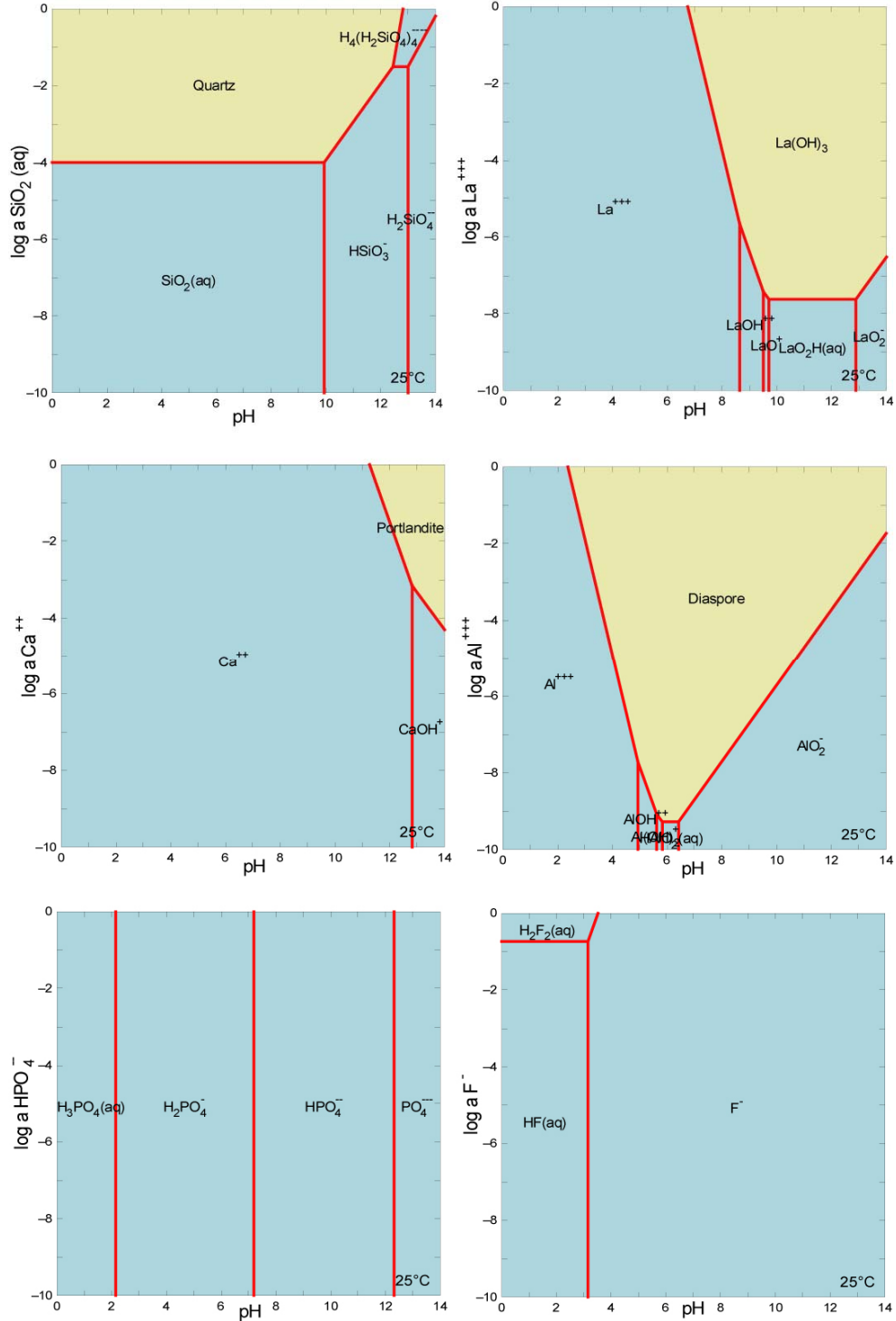
Annexe 3 : Mesures calorimétriques des ΔH s

ΔH s mesurés

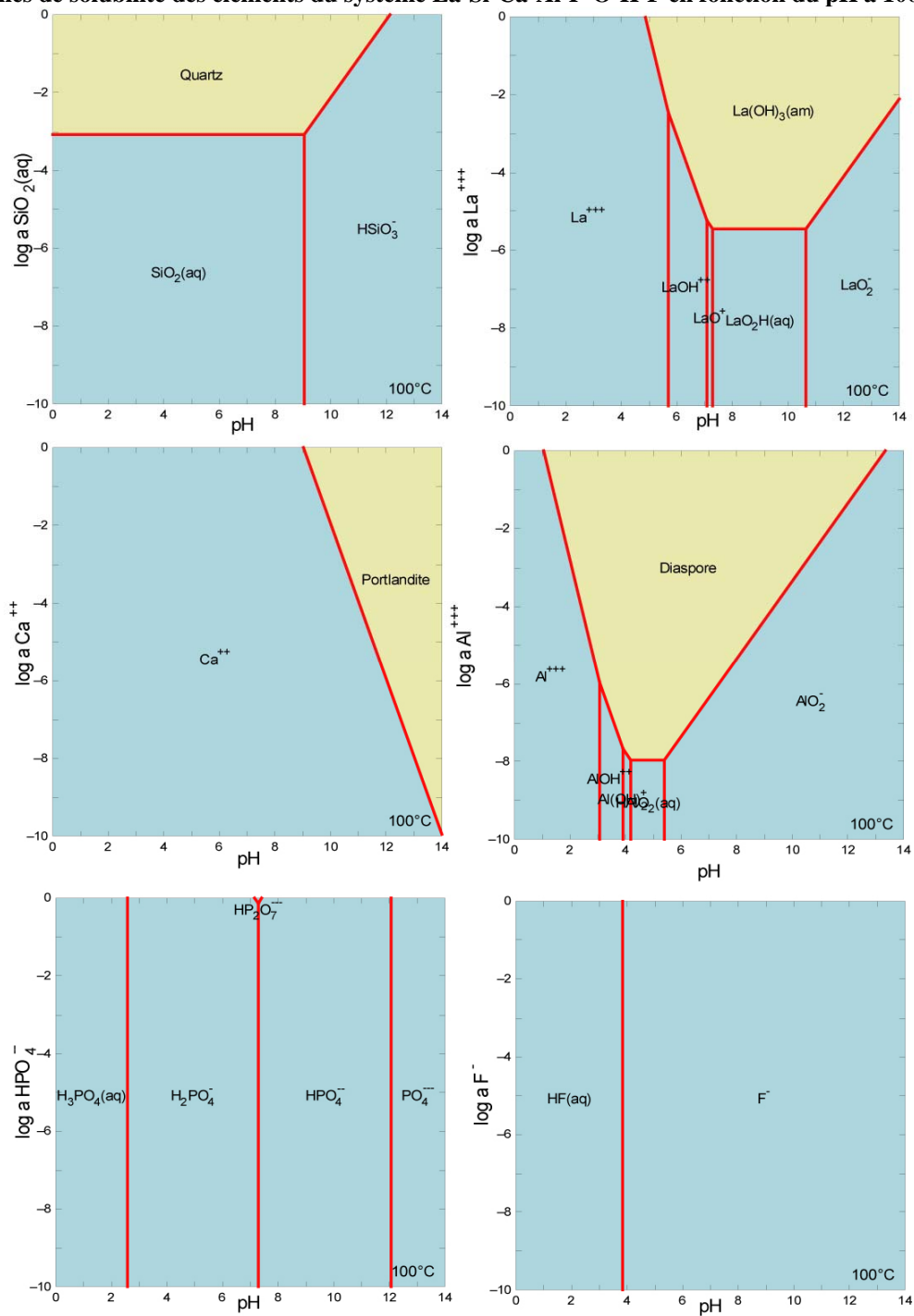
Echantillon	Britsi6OH	BrithSi6F	dissakisite	LaPO4	La(OH)3c	CaCO3	SiO2	CaSiO3	Al2O3	Spinel
t diss	35	40	41	40	45	32	25	30-35	35,000	35
moyenne	512,964149	450,688372	568,81	142,801	171,28	192,227	39,338	106,595	108,452	166,674
incertitude	5,94558333	6,26231791	4,72	3,360	3,74	0,829	1,092	3,124	1,933	1,803
erreur (%)	1,15906411	1,38950066	0,83	2,353	2,18	0,431	2,776	2,931	1,782	1,082
CorrCp	2,49E+00	2,38E+00	3,38	0,724	0,77	1,285	0,492	0,768	0,637	0,935
corrvalue	510,470311	448,306547	565,433525	142,077197	170,50825	190,941765	38,8456872	105,82769	107,815201	165,739218
nb mesure	14	7	10	8	14	17	8	7	7	10
mesures	555,937997	422,225	568,19	142,957	168,68	189,72	38,738	103,856	104,477	167,867
	504,798	437,906	566,14	151,467	168,89	190,73	39,876	105,201	108,175	162,984
	518,541	445,944	559,78	145,961	173,82	193,04	39,682	108,606	108,595	169,624
	509,838	452,695	555,99	145,341	185,76	195,09	38,493	104,061	107,752	165,271
	508,702	454,040	579,49	137,890	166,54	193,17	36,167	105,769	110,496	169,784
	514,418	453,696	572,23	141,366	169,02	193,99	40,820	103,556	108,281	168,854
	524,205	459,849	574,24	140,573	184,88	192,43	39,998	115,118	111,385	162,484
	518,025		576,82	136,852	165,29	191,43	40,928			163,572
	491,135		571,22		171,21	191,68				167,306
	534,682		564,00		167,29	192,43				168,999
	508,711				167,64	191,26				
	520,210				170,63	189,62				
	504,225				176,92	192,82				
	511,044				161,38	191,86				
						192,45				
						190,34				
						195,77				

Annexe 4 : Diagrammes de solubilité calculés avec GWB (The Geochemist's Workbench)

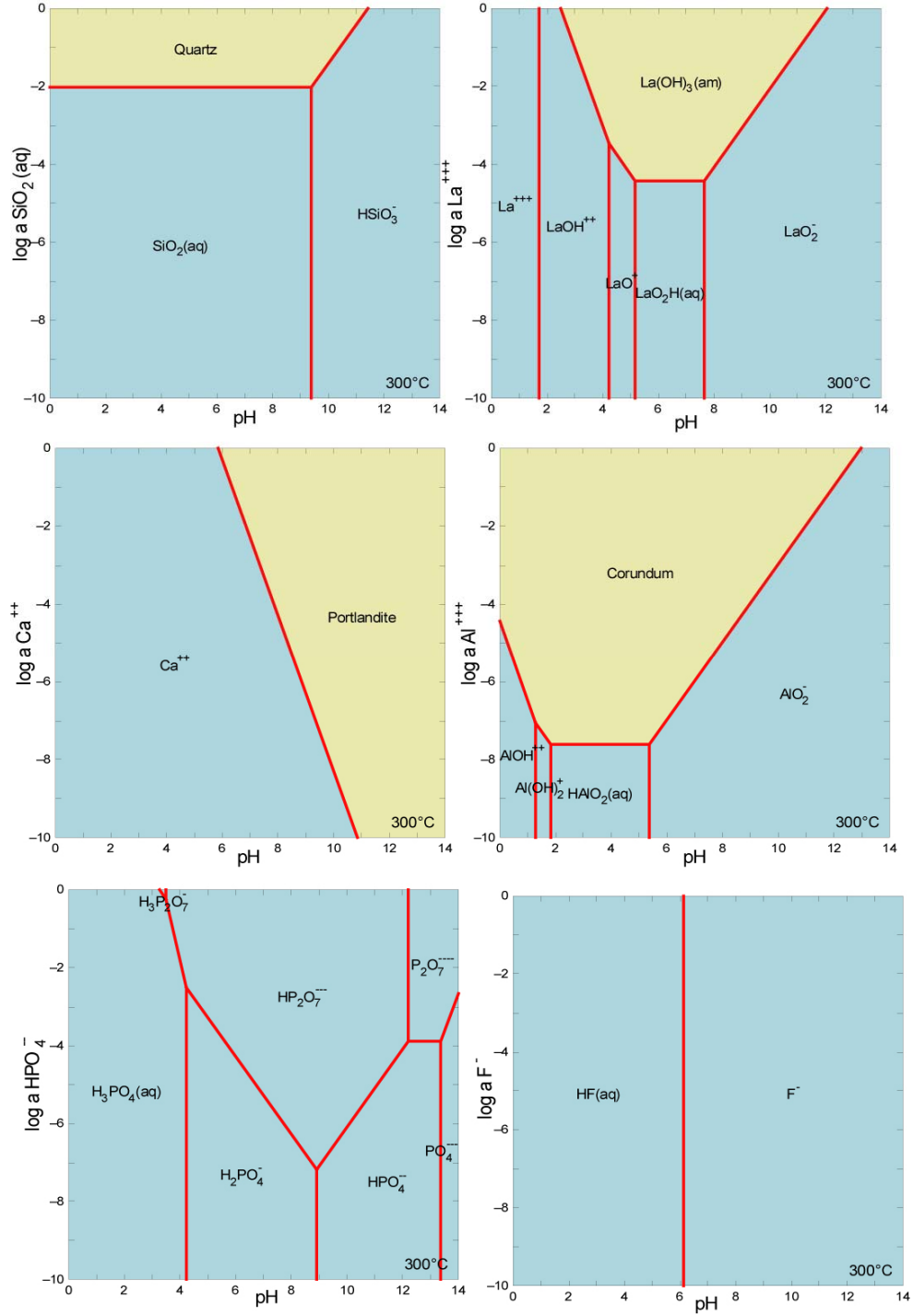
Diagrammes de solubilité des éléments du système La-Si-Ca-Al-P-O-H-F en fonction du pH à 25 °C



Diagrammes de solubilité des éléments du système La-Si-Ca-Al-P-O-H-F en fonction du pH à 100 °C



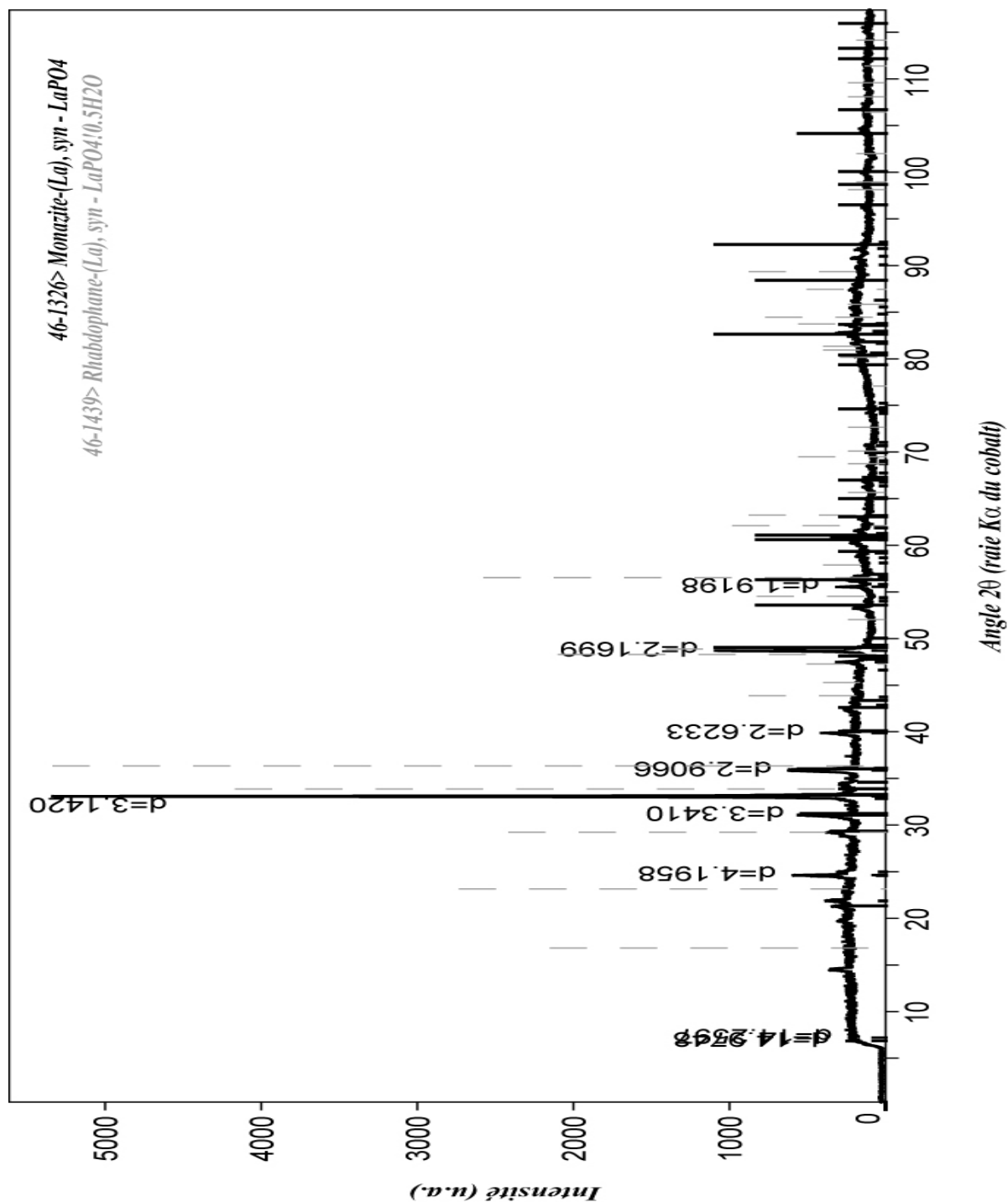
Diagrammes de solubilité des éléments du système La-Si-Ca-Al-P-O-H-F en fonction du pH à 100 °C



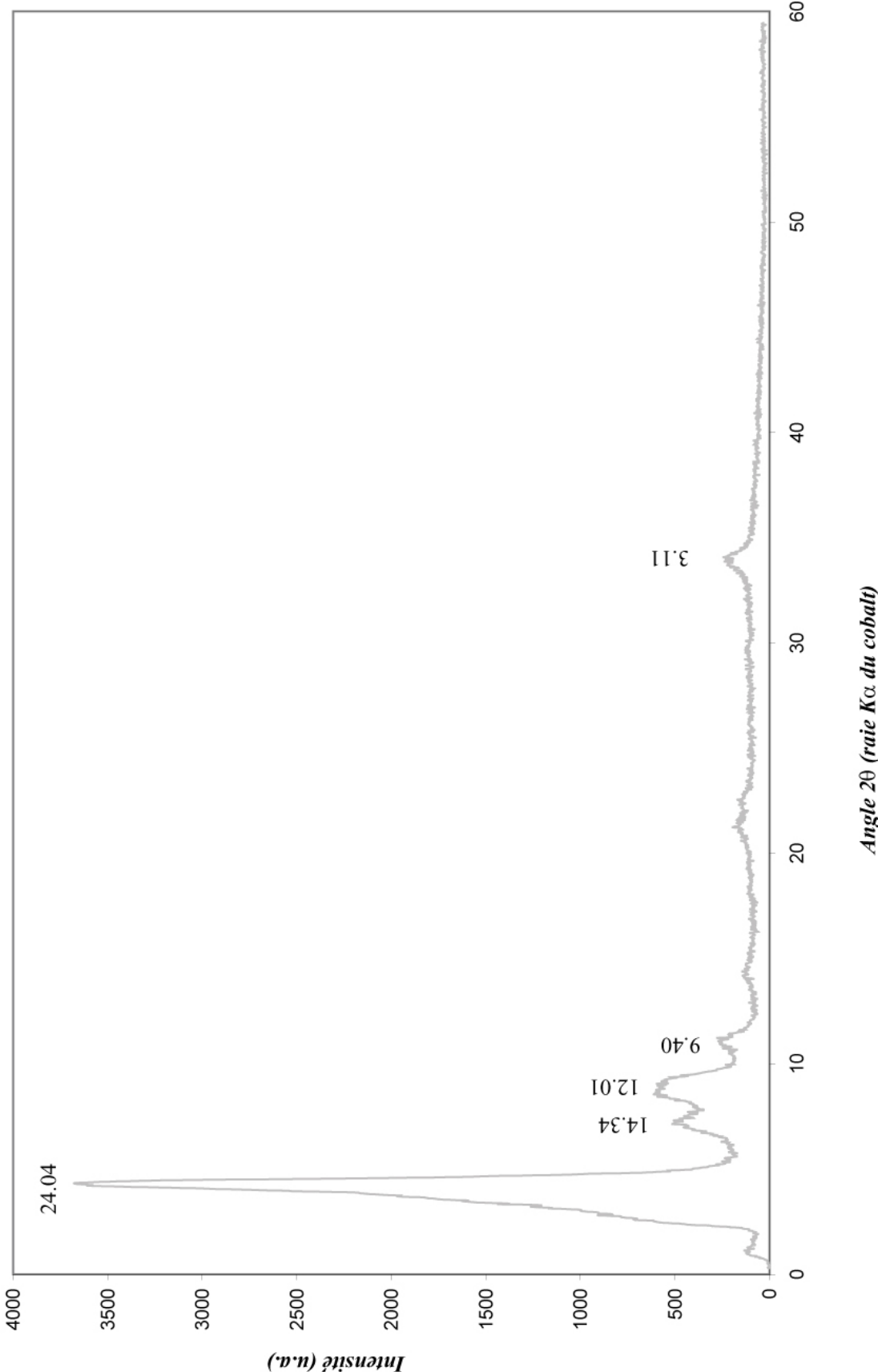
Annexe 5 : Expériences sous gradients thermiques :

Diffractogrammes et spectres EDS

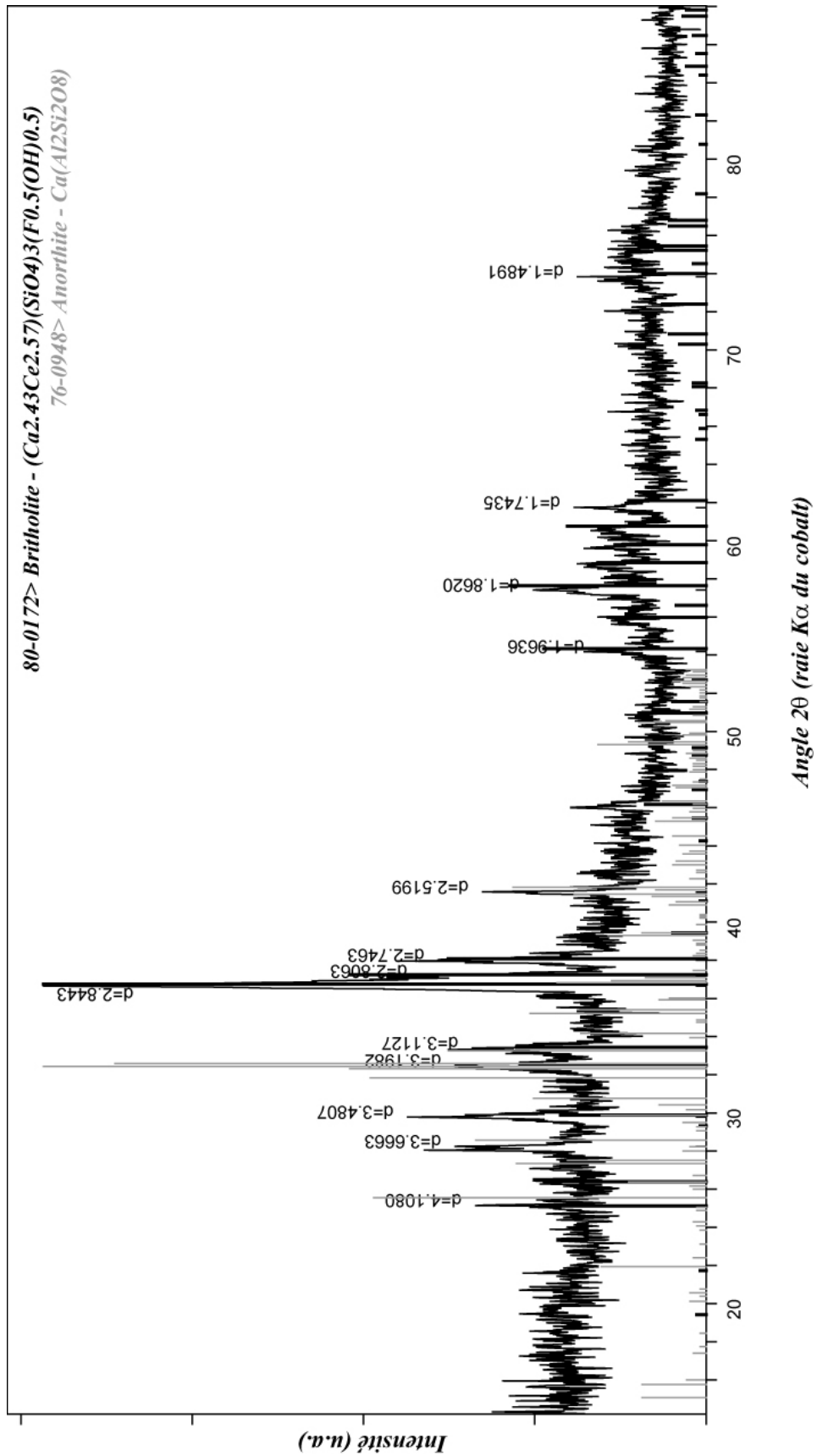
Diffractogramme 1 : Monazite de l'expérience A



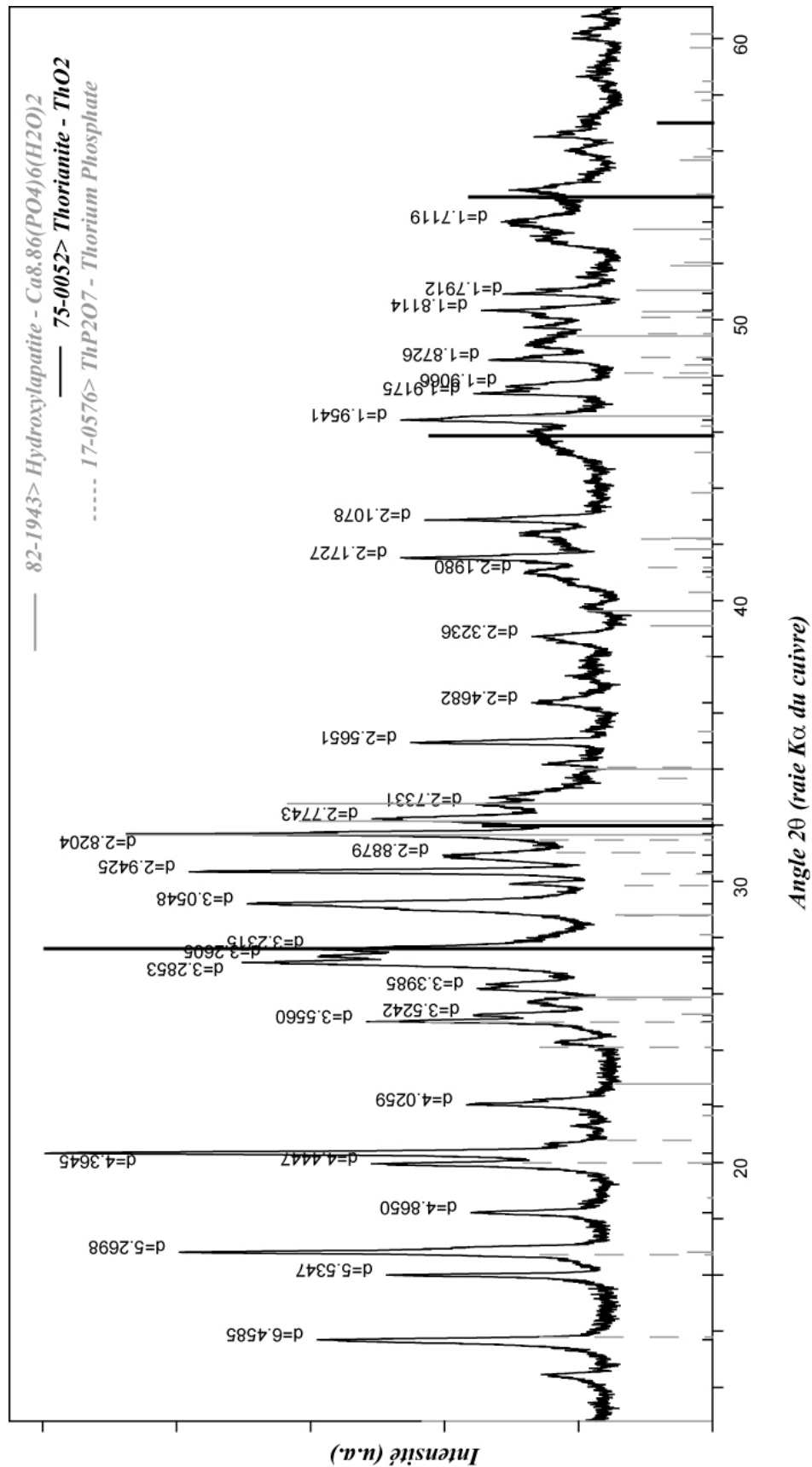
Diffractogramme 2 : argile interstratifiée du point chaud (expérience A/ Monazite)



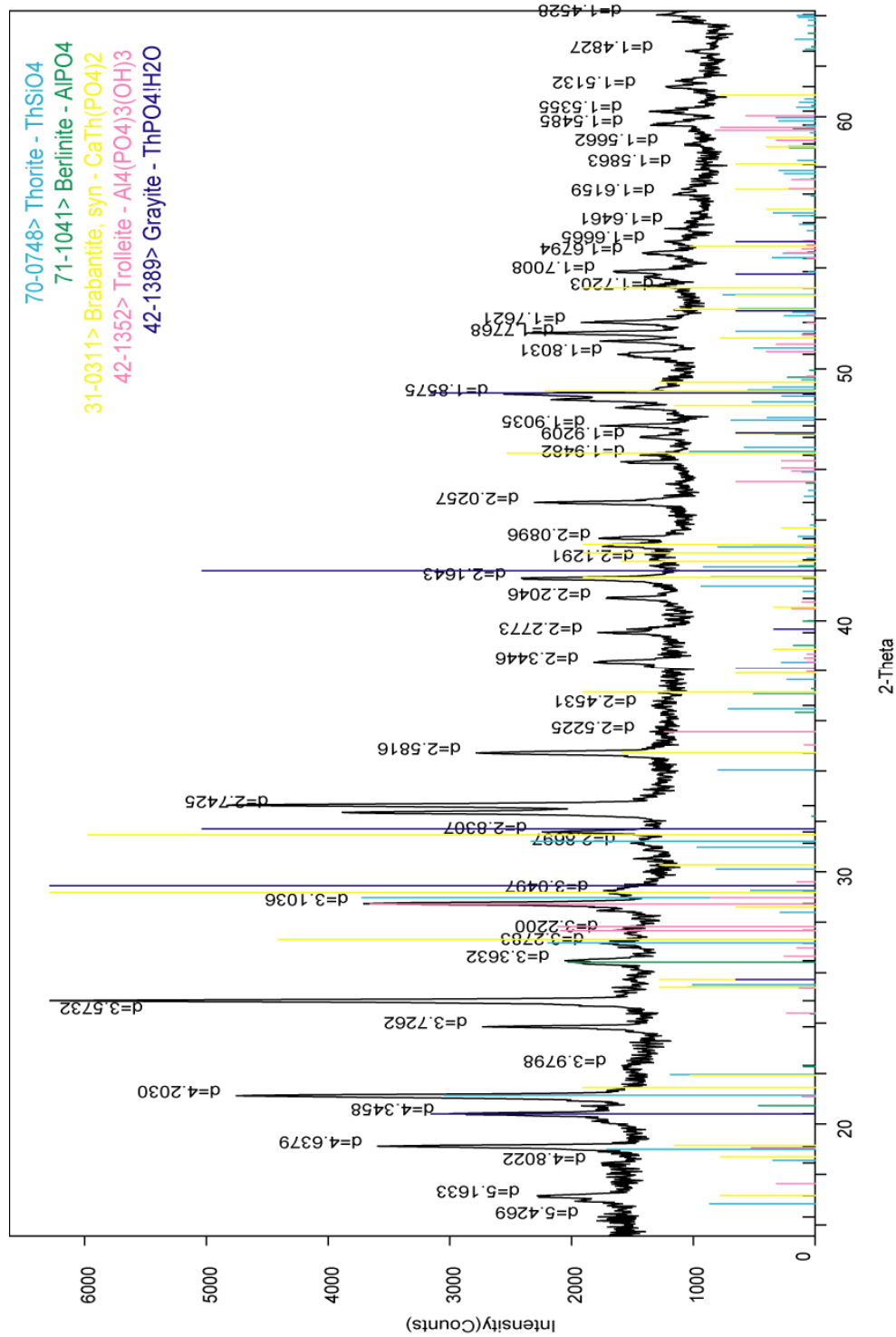
Diffractogramme 4 : Assemblage Britholite-Anorthite (Capsule B/Expérience B)



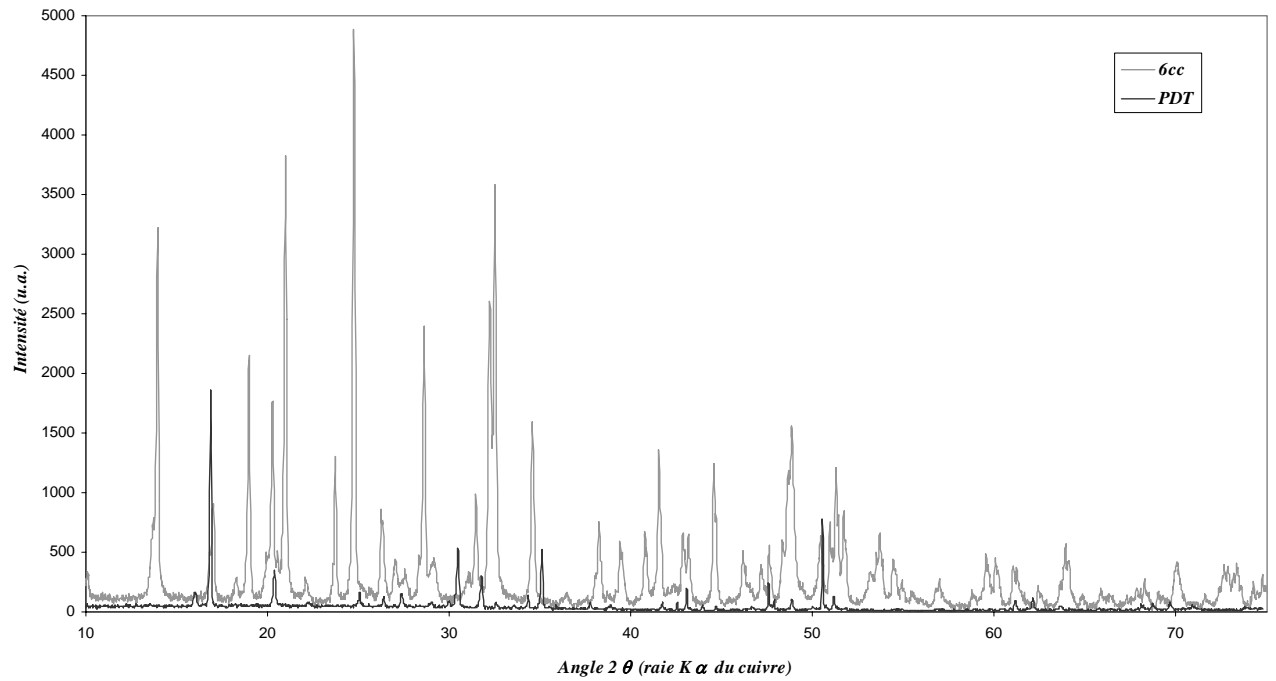
Diffractogramme 4 : PDT-Apatite-Thorianite et un phosphate de thorium (Capsule A/expérience A)



Diffractogramme 5 : Berlinite et un phosphate de thorium (Capsule B/expérience B)



Diffractogramme 6 : Diffractogramme sur poudre de la capsule B de l'expérience B du PDT et du PDT initialement introduit



Analyses MEB-EDS

Analyse 1 : interstratifié calcique (Monazite/ capsule froide et TR)

Elt	XRay	Int	Error	K	Kratio	W%	A%	Formula	Ox%	Cat#
O						48.52	63.20		0.00	0.00
Mg	Ka	2.7	0.2140	0.0056	0.0022	0.34	0.29	MgO	0.56	0.04
Al	Ka	186.6	1.7634	0.3604	0.1379	18.82	14.53	Al ₂ O ₃	35.55	1.84
Si	Ka	238.6	1.9940	0.4672	0.1743	25.01	18.56	SiO ₂	53.51	2.35
P	Ka	3.9	0.2553	0.0078	0.0029	0.46	0.31	P ₂ O ₅	1.06	0.04
Ca	Ka	34.5	0.7587	0.1069	0.0414	4.46	2.32	CaO	6.25	0.29
Ti	Ka	1.0	0.1291	0.0038	0.0015	0.17	0.07	TiO ₂	0.29	0.01
Fe	Ka	5.5	0.3026	0.0396	0.0161	1.78	0.67	FeO	2.30	0.08
Th	Ma	1.4	0.1533	0.0088	0.0033	0.43	0.04	ThO ₂	0.49	0.00
			0.1533	1.0000	0.3796	100.00	100.00		100.00	4.66

Analyse 2 : Anorthite (Monazite/ TR extrémité chaude)

Elt	XRay	Int	Error	K	Kratio	W%	A%	Formula	Ox%	Cat#
O						46.04	61.72		0.00	0.00
Mg	Ka	0.7	0.1057	0.0028	0.0012	0.19	0.16	MgO	0.31	0.02
Al	Ka	85.5	1.1937	0.3407	0.1408	19.42	15.44	Al ₂ O ₃	36.69	2.00
Si	Ka	86.2	1.1985	0.3481	0.1403	20.33	15.53	SiO ₂	43.49	2.01
P	Ka	0.5	0.0947	0.0022	0.0009	0.14	0.10	P ₂ O ₅	0.32	0.01
Ca	Ka	43.8	0.8545	0.2795	0.1172	12.55	6.71	CaO	17.55	0.87
Fe	Ka	1.0	0.1302	0.0151	0.0066	0.74	0.28	FeO	0.95	0.04
Th	Ma	0.9	0.1221	0.0115	0.0047	0.60	0.06	ThO ₂	0.69	0.01
			0.1221	1.0000	0.4118	100.00	100.00		100.00	4.96

Analyse 3 : Grossulaire (Britholite/Capsule A)

Elt	XRay	Int	Error	K	Kratio	W%	A%	Formula	Ox%	Cat#
O						43.24	60.61		0.00	0.00
Al	Ka	59.0	0.9918	0.1765	0.0749	12.40	10.31	Al ₂ O ₃	23.43	0.00
Si	Ka	99.2	1.2858	0.2902	0.1212	19.42	15.51	SiO ₂	41.55	0.00
P	Ka	0.9	0.1226	0.0026	0.0011	0.19	0.14	P ₂ O ₅	0.43	0.00
S	Ka	1.2	0.1402	0.0036	0.0015	0.22	0.15	SO ₃	0.54	0.00
Ca	Ka	133.0	1.4891	0.4897	0.2093	22.66	12.68	CaO	31.70	0.00
Fe	Ka	3.9	0.2546	0.0252	0.0110	1.23	0.50	FeO	1.59	0.00
La	La	1.3	0.1448	0.0123	0.0053	0.65	0.10	La ₂ O ₃	0.76	0.00
			0.1448	1.0000	0.4242	100.00	100.00		100.00	0.00

Analyse 4 : Apatite (Britholite/Capsule B/Expérience B)

Elt	XRay	Int	Error	K	Kratio	W%	A%	Formula	Ox%	Cat#
O						43.65	63.75		0.00	0.00
Al	Ka	10.5	0.4192	0.0409	0.0185	3.28	2.84	Al2O3	6.19	0.00
Si	Ka	12.9	0.4635	0.0489	0.0220	3.24	2.69	SiO2	6.93	0.00
P	Ka	86.0	1.1975	0.3174	0.1429	19.81	14.95	P2O5	45.39	0.00
S	Ka	1.7	0.1665	0.0065	0.0029	0.43	0.31	SO3	1.07	0.00
Ca	Ka	105.6	1.3267	0.5045	0.2307	24.99	14.57	CaO	34.96	0.00
Fe	Ka	1.0	0.1288	0.0084	0.0039	0.44	0.18	FeO	0.57	0.00
La	La	5.8	0.3107	0.0733	0.0337	4.16	0.70	La2O3	4.88	0.00
			0.3107	1.0000	0.4546	100.00	100.00		100.00	0.00

Analyse 5 : Monazite (Britholite/Capsule B/Expérience B)

Elt	XRay	Int	Error	K	Kratio	W%	A%	Formula	Ox%	Cat#
O						38.50	66.79		0.00	0.00
Al	Ka	9.2	0.3912	0.0290	0.0132	2.95	3.03	Al2O3	5.57	0.00
Si	Ka	16.3	0.5208	0.0503	0.0229	4.10	4.05	SiO2	8.76	0.00
P	Ka	73.3	1.1054	0.2200	0.1007	16.44	14.73	P2O5	37.68	0.00
S	Ka	7.1	0.3445	0.0228	0.0104	1.64	1.42	SO3	4.10	0.00
Ca	Ka	26.8	0.6687	0.1043	0.0492	5.31	3.67	CaO	7.42	0.00
Fe	Ka	0.8	0.1168	0.0056	0.0027	0.31	0.15	FeO	0.40	0.00
La	La	55.2	0.9593	0.5681	0.2719	30.75	6.14	La2O3	36.07	0.00
			0.9593	1.0000	0.4709	100.00	100.00		100.00	0.00

Analyse 6 : Phosphate de Ca, Ti, Fe (PDT/TR/Expérience B)

Elt	XRay	Int	Error	K	Kratio	W%	A%	Formula	Ox%	Cat#
O						44.38	65.81		0.00	0.00
Mg	Ka	0.7	0.1100	0.0098	0.0045	0.85	0.83	MgO	1.40	0.10
Al	Ka	1.2	0.1399	0.0150	0.0069	1.09	0.95	Al2O3	2.05	0.12
Si	Ka	1.1	0.1345	0.0140	0.0065	0.85	0.72	SiO2	1.81	0.09
P	Ka	29.2	0.6976	0.3841	0.1792	22.03	16.88	P2O5	50.48	2.05
Ca	Ka	9.1	0.3885	0.1850	0.0884	9.19	5.44	CaO	12.87	0.66
Ti	Ka	7.3	0.3480	0.1829	0.0885	10.00	4.95	TiO2	16.67	0.60
Fe	Ka	3.8	0.2523	0.1817	0.0909	10.01	4.25	FeO	12.88	0.52
Th	Ma	0.7	0.1058	0.0276	0.0130	1.61	0.16	ThO2	1.83	0.02
			0.1058	1.0000	0.4780	100.00	100.00		100.00	4.16

Épilogue : Implications pour le stockage

Ce travail a permis d'évaluer la durabilité chimique relative de différentes matrices proposées comme matrice de confinement des actinides mineurs : monazite, britholite (apatite silicatée) et phosphate-diphosphate de thorium. Bien que ces recherches n'aient pas tenu compte des solutions techniques envisagées pour le stockage, nos conclusions montrent qu'en conditions géologiques la monazite présente d'excellentes qualités chimiques comme matrice. Les données thermochimiques de la britholite montre que celle-ci est également très peu soluble en conditions de pH basique. Inversement, l'utilisation du phosphate diphosphate de thorium apparaît très défavorable puisque sa résistance à l'altération en conditions expérimentales est bien moins bonne que celle de la monazite et de la britholite (apatite silicatée). Ce travail a également permis de montrer que la florencite, qui est un minéral de terres rares prédominant en formation géologique, présente les qualités de durabilité chimique requises pour être candidat comme matrice de conditionnement.