HAL
open science

Synthèse et caractérisation des monazites uranifères et thorifères

Renaud Podor

▶ To cite this version:

Renaud Podor. Synthèse et caractérisation des monazites uranifères et thorifères. Sciences de la Terre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1994. Français. NNT : 1994NAN10404 . tel-01747139

HAL Id: tel-01747139
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01747139v1

Submitted on 29 Mar 2018

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Université Henry POINCARE
Nancy I

Centre de Recherches
sur la Géologie des Matières Premières
Minérales et Energétiques

THESE

présentée à

l'Université Henry POINCARE
(U.F.R. - S.T.M.P.)
pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE HENRY POINCARE
EN GEOCHIMIE

par

Renaud PODOR

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES MONAZITES URANIFERES ET THORIFERES

Soutenue publiquement le 19 décembre 1994 devant la commission d'examen :

MM.	POTY B.	Président
	GENET M.	Rapporteur
	FROMONT M.	Rapporteur
	DUSAUSOY Y.	Examinateur
	CUNEY M.	Examinateur
	NGUYEN-TRUNG C.	Examinateur

Remerciements

A l'issue de ce travail, je tiens à adresser mes remerciements à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à sa réalisation.

Je remercie tout particulièrement Monsieur Bernard POTY, Directeur de Recherche au CNRS et Directeur du CREGU (Centre de Recherches sur la Géologie des Matières Premières Minérales et Energétiques), pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour me faire l'honneur de présider ce jury.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Michel CUNEY, Directeur de Recherche au CNRS, instigateur de ce sujet, pour ses conseils avisés et ses discussions ouvertes qui ont permis de mener à bien ce travail.

Merci également à Monsieur Chinh NGUYEN-TRUNG, Ingénieur de Recherche au CNRS, pour son aide.

Je tiens également à remercier Messieurs Jean STEINMETZ et Bernard MALAMAN, Professeurs à l'Université H. Poincaré de Nancy, pour m'avoir initié aux techniques de diffraction des rayons X sur monocristal.

Je souhaite témoigner ma reconnaissance à Monsieur Yves DUSAUSOY, Professeur à l'Université H. Poincaré, pour sa collaboration et la clarté de ses explications. Merci également d'avoir accepté d'être membre de ce jury.

Que Messieurs Michel FROMONT (Commissariat à l'Energie Atomique) et Michel GENET (Professeur à l'Université d'Orsay) soient remerciés pour avoir bien voulu juger ce travail et en être rapporteurs.

Je suis reconnaissant envers Monsieur Alain ROUILLER pour sa grande compétence concernant les installations "Hautes Températures & Hautes Pressions" du CRPG (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques).

J'aimerais également remercier vivement Messieurs Jean-Marie CLAUDE, Alain KHOLER (Service Commun de Microanalyses de l'Université H. Poincaré), François LHOTE (CRPG) et Madame Odile BARRES (Laboratoire d'Environnement et Minéralurgie) pour leur grande disponibilité.

Merci à Jacques PIRONON et Alain MOISSETTE (CREGU) de m'avoir initié à la technique de microspectrométrie RAMAN.

Je suis très reconnaissant envers tous les membres du CREGU pour la sympathie et le soutien qu'ils m'ont témoignés durant ces trois années.

Un merci particulier à Marc BROUAND pour avoir su m'expliquer la signification de certains termes géologiques parfois obscurs.

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

Table des matières

INTRODUCTION

CHAPITRE I
GENERALITES CONCERNANT LA MONAZITE $LaPO_4$

I. - Méthodes de synthèses de $LaPO_4$ 27
I.1. - Méthodes de synthèses de $LaPO_4$ par voie sèche 27
I.1.1. - Technique par flux (Feigelson, 1964) 27
I.1.2. - Précipitation urique (Abraham et al., 1980) 28
I.1.3. - Autres méthodes par voie sèche 28
I.2. - Méthodes de synthèses de $LaPO_4$ par voie hydrothermale 28
II. - Propriétés chimiques 28
II.1. - Résistance à la corrosion et aux attaques chimiques 28
II.2. - Altérations dans des conditions particulières 29
II.3. - Solubilité dans les fluides aqueux 30
II.4. - Solubilité de la monazite dans les liquides silicatés 32
III. - Propriétés physiques 35
III.1. - Cristallochimie de $LaPO_4$ 35
III.2. - Incorporation des radioéléments dans $LaPO_4$ 37
III.3. - Effet des rayonnements α sur la structure de $LaPO_4$ 38
IV. - Conclusions 39

CHAPITRE II
EXPERIMENTAL STUDY OF THE SOLID SOLUTION BETWEEN $LaPO_4$ AND $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$ AT 780°C AND 200 MPA
(submitted to *American Mineralogist*)

I. - Introduction 50
II. - Materials and methods 51
II.1. - Starting materials and sample preparation 51
II.2. - High-temperature high-pressure experiments 51
III. - Analytical methods 52
III.1. - Investigation of samples 52
III.2. - X-ray diffractometry 52
III.3. - Electron microprobe 52
III.4. - Transmission electron microprobe 52
IV. - Results 57
IV.1. - Equilibrium conditions in the system 57
IV.2. - Mechanism of uranium and calcium insertion in $LaPO_4$ 57
IV.3. - Synthesis of the compound $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$ 59
IV.4. - The $LaPO_4$ - $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$ solid solution 63
V. - Discussion 63
VI. - Geological and environmental implications 66
VII. - Conclusions 66

CHAPITRE III
EXPERIMENTAL STUDY OF THE SOLID SOLUTION BETWEEN $LaPO_4$ AND $(Ca_{0.5}Th_{0.5})PO_4$ AT 780°C AND 200MPA
(In preparation for *American Mineralogist)*

I. - Introduction 73
II. - Materials and methods 74
III. - Analytical methods 74
Transmission electron microprobe 74
IV. - Results 77
IV.1. - Equilibrium conditions in the system 77
IV.2. - Mechanisms of thorium insertion in monazite 77
IV.3. - The pure end-member $(Ca_{0.5}Th_{0.5})PO_4$ 83

IV.4. - The solid solution $LaPO_4$ - $(Ca_{0.5}Th_{0.5})PO_4$ 83
V. - Discussion 84
V. 1. - Relations between the lattice parameters and the ionic radius of the cation site 84
V. 2. - Determination of the physical stability range of the solid solution $(A^{3+}_{1-2x}B^{2+}_{x}C^{4+}_{x})PO_4$ 84
V. 3. - Geological implications 87
VI. - Conclusions 87

CHAPITRE IV
ETUDE EXPERIMENTALE DES SOLUTIONS SOLIDES $LaPO_4$-$(Ca_{0,5}Th_{0,5})PO_4$ ET $LaPO_4$-$(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$ A T=300 ET 500°C, P=200MPA

Introduction 95
I. - Mode opératoire 95
II. - Résultats 98
II.1. - Conditions d'équilibre 98
II.2. - Substitutions dans les monazites 100
II.3. - Etude cristallographique 105
II.4. - Etude de la stabilité de la solution solide $LaPO_4$ et $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ à T=300°C, P=200MPa 105
III. - Discussion 106
IV. - Conclusions 107

CHAPITRE V
RAMAN SPECTRA OF THE ACTINIDE-BEARING MONAZITES
(Submitted to *European Journal of Mineralogy*)

I. - Introduction 111
II. - Experimental 115
I.1. - Preparation of samples 115
I.2. - Raman spectroscopy 115

III. - Results 115
VI. - Discussion 119
V. - Conclusions 122

CHAPITRE VI
SPECTROSCOPIE RAMAN APPLIQUEE A L'ETUDE DES MONAZITES NATURELLES
(En préparation pour les *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences*)

I. - Abridged English Version 127
I.1 - Introduction 127
I.2. - Methods and material 128
I.3. - Results and discussion 128
I.4. - Conclusions 128
II. - Introduction 129
III. - Echantillons 129
IV. - Equipement 132
V. - Résultats et discussion 132
V.1. - Effet de la distribution des terres rares 132
V.2. - Effet de la teneur en radioéléments 133
V.3. - Effet de la zonation 136
V.4. - Effet de la métamictisation 137
VI. - Conclusions 137

CHAPITRE VII
LA STRUCTURE ORTHORHOMBIQUE DE $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$
(En preparation pour *European Journal of Mineralogy*)

I. - Introduction 142
II. - Synthèse et stabilité thermique 142
III. - Etude cristallographique 144
III.1. - Conditions expérimentales d'enregistrement de diffraction R.X. 144

III.2. - Détermination de la structure 144
III.3. - Description de la structure 147
IV. - Discussion 154
IV.1. - Nature du réarrangement structural 154
IV.2. - Calculs des rayons ioniques de Ca^{2+} et U^{4+} 155
IV.3. - Comportement particulier de la paire Ca^{2+}/U^{4+} 157
V. - Conclusions 157

CHAPITRE VIII
ETUDE DE LA STABILITE DE LA SOLUTION SOLIDE $LaPO_4$-$(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$

Introduction 163
I. - Mode opératoire 163
II. - Résultats 165
II. 1. - Etude de la stabilité de la solution solide $LaPO_4$ - $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$ en milieu [HCl]=6*m* 165
II. 2. - Etude de la stabilité de la solution solide $LaPO_4$ - $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$ en milieu [HF]=4*m* 167
II. 3. - Etude de la stabilité de la solution solide $LaPO_4$ - $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$ en milieu [K_2HPO_4-KH_2PO_4]=0,5*m* 167
II. 4. - Influence du paramètre température sur la stabilité de la solution solide $LaPO_4$ - $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$ 168
III. - Discussion 169
III. 3. - Comparaison avec les monazites naturelles 169
III. 2. - Phases plus stables que la monazite 170
III. 1. - Stockage des déchets radioactifs 170

CHAPITRE IX
IMPLICATIONS GEOLOGIQUES

Introduction 175
I. - Origine du fractionnement des terres rares par la monazite 175

I.1. - Fractionnement des terres rares par la monazite lors de sa cristallisation 175
I. 2. - Mise en évidence du fractionnement des terres rares lors de la dissolution partielle de la monazite 179
I. 3. - Origine du fractionnement des terres rares par la monazite 181
I. 4. - Limites du modèle proposé 182
II. - Détermination des facteurs contrôlant et limitant l'insertion des radioéléments dans la monazite 184
II. 1. - Limite d'insertion des radioéléments dans la monazite 184
II. 2. - Effet de la composition de la monazite 184
II. 3. - Facteurs contrôlant et limitant l'insertion des radioéléments dans la monazite 188
II. 3. 1. - Diffusion des éléments dans les liquides silicatés 188
II. 3. 2. - Solubilité des éléments dans les liquides silicatés 188
III. Cœfficients de partage et zonation 189
III. 1. - Equilibre lors de la cristallisation des monazites à partir d'une phase fluide 189
III. 2. - Equilibre lors de la dissolution des monazites dans une phase fluide 189
III. 3. - Nature de la distribution des radioéléments dans la monazite 190
IV. Conclusions 191

CONCLUSIONS GENERALES

BIBLIOGRAPHIE GENERALE 203

ANNEXE 1. - Synthèse hydrothermale et caractérisation de nouveaux composés de phosphates mixtes de K^+, Ca^{2+}, La^{3+} et U^{4+} 215

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Représentation stéréoscopique de la maille élémentaire de $LaPO_4$ (Mullica *et al.*, 1984)

Figure I.2 : Vue ortèpe de l'atome de lanthane nonacoordiné de $LaPO_4$ monoclinique ($P2_1/n$). La liaison avec un groupement tétraédrique PO_4 est illustrée (Mullica *et al.*, 1984).

Figure I.3 : Vue montrant le mécanisme d'interconnection des tétraèdres PO_4 et des groupements 'LaO_9' caractéristiques de la structure monoclinique $LaPO_4$. Les cercles pleins représentent les atomes de lanthane, les cercles vides, ceux de phosphore, et les petits cercles vides sont les oxygènes (Mullica *et al.*, 1984).

Chapitre II

Figure II.1 : Photomicrography of crystals of $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ synthetized in 30*m* [H_3PO_4], at 780°C, 200MPa and under reducing Ni-NiO buffer condition.

Figure II.2 : Substitution of uranium and calcium in $(La_{0.5}U_{0.25}Ca_{0.25})PO_4$ versus run duration.

Figure II.3a : Linear correlation between mole fraction of uranium and those of calcium in synthetic $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ solid solution. R^2 = regression coefficient.

Figure II.3b : Linear correlation between mole fractions of uranium and calcium and those of lanthanum in synthetic $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ solid solution. R^2 = regression coefficient.

Figure II.4a : Linear correlation between unit-cell parameters (a_0, b_0, c_0) (Å) of synthetic $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ solid solution plotted and mole fractions x of uranium and calcium. R^2 = regression coefficient. The cross in the left lower corner of the diagram gives the maximum error in the unit-cell parameters and the maximum 1σ in the mole fraction data.

Figure II.4b : Linear correlation between unit-cell angle β_0 of synthetic $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ solid solution and mole fractions x of uranium and calcium. R^2 = regression coefficient. The cross in the right lower corner of the diagram gives the maximum error in the unit-cell angle and the maximum 1σ in the mole fraction data.

Figure II.4c : Variations of unit-cell volume V_0 of synthetic $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ solid

solution versus mole fractions of uranium and calcium. R^2 = regression coefficient. The cross in the left lower corner of the diagram gives the maximum error in the unit-cell volume and the maximum 1σ in the mole fraction data.

Figure II.5a : Unit-cell parameters plotted as a function of the ionic radii of REE^{3+} in $REEPO_4$ and the average ionic radii of the cation site in $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$. The cross in the right lower corner of the diagram gives the maximum error in the unit-cell parameters and the maximum 1σ in the ionic radii data.

Figure II.5b : Unit-cell angles plotted as a function of the ionic radii of REE^{3+} in $REEPO_4$ and the average ionic radii of the cation site in $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$. The cross in the left lower corner of the diagram gives the maximum error in the unit-cell angle and the maximum 1σ in the ionic radii data.

Chapitre III

Figure III.1 : Correlation between the mole fractions of La, Ca and Th in $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$ and the La, Ca and Th contents in the initial gel.

Figure III.2 : Substitution of thorium and calcium in $(La_{0.5}Th_{0.25}Ca_{0.25})PO_4$ versus run duration.

Figure III.3a : Linear correlation between mole fractions of Th and those of Ca in $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$. R^2 = regression coefficient.

Figure III.3b : Linear correlation between the mole fractions of thorium and calcium and those of lanthanum in synthetic $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$. R^2 = regression coefficient.

Figure III.4a : Linear correlation between unit-cell parameters (a_0, b_0, c_0) (Å) of synthetic $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$ and $(La_{1-2x}Th_xV_x)PO_{4-x}$ with mole fractions x of thorium and calcium, and with the ionic radius of the cation site. R^2 = regression coefficient. The cross in the left lower corner of the diagram gives the maximum error in the unit-cell volume and the maximum 1σ in the mole fraction data.

Figure III.4b : Linear correlation between unit-cell β_0 angle of synthetic $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$ and $(La_{1-2x}Th_xV_x)PO_{4-x}$ with mole fractions x of thorium and calcium, and with the ionic radius of the cation site. R^2 = regression coefficient.

Figure III.4c : Variations of unit-cell volume V_0 of synthetic $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_{4-x}$ and $(La_{1-2x}Th_xV_x)PO_{4-x}$ versus mole fractions x of thorium and calcium, and versus the ionic radius of the cation site. R^2 = regression coefficient.

Figure III.4d : Intereticular distances between two planes $(\bar{1}20)$ and $(\bar{1}12)$ of synthetic $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$ and $(La_{1-2x}Th_xV_x)PO_{4-x}$ plotted as a function of mole fractions x of thorium and calcium, and of the ionic radius of the cation site. R^2 = regression coefficient.

Figure III.5 : Stability domain of the compounds $(A^{3+}_{1-2x}B^{2+}_{x}C^{4+}_{x})PO_4$ in the monazite structure-type versus mole fraction of B^{2+} or C^{4+}, $r_{average}$ and r_{ratio}. (* Quarton *et al.*, 1984 ; † Pepin *et al.*, 1981 ; ✣ Shannon, 1976 ; ° Bowles *et al.*, 1980 ; °° Gramaccioli and Segalstad, 1978)

Chapitre IV

Figure IV.1 : Teneur en La, Ca, U/Th (% atomique) dans les gels de départ en fonction des teneurs en La, Ca, U/Th (% atomique) dans les produits synthétisés.

Figure IV.2 : Teneur en (U,Th)+Ca (% atomique) dans les produits synthétisés en fonction de la teneur en La (% atomique). R^2 = cœfficient de régression linéaire.

Figure IV.3 : Teneur en (U,Th) (% atomique) dans les produits synthétisés en fonction de la teneur en Ca (% atomique). R^2 = cœfficient de régression linéaire.

Figure IV.4 : Teneur en Th (% atomique) dans les produits synthétisés en fonction de la teneur en La (% atomique). Toutes les analyses de composition des cristaux de $(La_{1-2x}Th_xV_x)PO_{4-x}$ sont reportées sur le graphe. R^2 = cœfficient de régression linéaire.

Figure IV.5 : Diffractogramme de rayons X sur poudre d'un échantillon de $(La_{1-2x}Th_xV_x)PO_{4-x}$ (expérience P228). Les d(hkl) reportées sur le diffractogramme sont caractéristiques de $LaPO_4$ (fiche JCP-DS 32-493a).

Figure IV.6 : Paramètres cristallographiques a_0, b_0 et c_0 des composés $(La_{1-2x}[Th,U]_xCa_x)PO_4$, reportés en fonction de la teneur x en U ou Th.

Figure IV.7 : Paramètres cristallographiques β_0 des composés $(La_{1-2x}[Th,U]_xCa_x)PO_4$, reportés en fonction de la teneur x en U ou Th.

Chapitre V

Figure V.1 : Raman spectra of the $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$ compounds.

Figure V. 2 : Raman spectra of the $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ compounds. (* Peaks corresponding to UO_2^{2+}, resulting from the oxidation of a small amount of U^{4+}).

Figure V.3 : Symmetric PO_4^{3-} stretching frequencies for $(La_{1-2x}Ac_xCa_x)PO_4$ compounds versus mole fraction x.

Figure V.4 : Antisymmetric PO_4^{3-} stretching frequencies for $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$ compounds versus mole fraction x.

Figure V.5 : Bending modes of PO_4^{3-} for $(La_{1-2x}Ac_xCa_x)PO_4$ compounds versus mole fraction x.

Figure V.6 : Symmetric PO_4^{3-} stretching and bending modes of PO_4^{3-} frequencies for $(La_{1-2x}Ac_xCa_x)PO_4$ compounds versus ionic radii of the cation site.

Figure V.7 : Lattice modes of PO_4^{3-} for $(La_{1-2x}Ac_xCa_x)PO_4$ compounds versus mole fraction x.

Figure V.8 : Width at half-height for the symmetric PO_4^{3-} stretching frequencies of $(La_{1-2x}Ac_xCa_x)PO_4$ compounds versus mole fraction x.

Chapitre VI

Figure VI.1a : Spectres Raman des monazites naturelles (zone spectrale 150 à 650 cm^{-1}).

Figure VI.1b : Spectres Raman des monazites naturelles (zone spectrale 750 à 1200 cm^{-1}).

Figure VI.2a : Photomicrographie prise au microscope électronique à balayage en électrons rétrodiffusés d'une monazite de l'échantillon GL14 (Gangotri). Les zones notées par des cercles ont été analysées par microspectrométrie Raman.

Figure VI.2b : Spectres Raman des zones GL14-1 à GL14-6 (150 à 650 cm^{-1}).

Figure VI.2c : Spectres Raman des zones GL14-1 à GL14-6 (650 à 1150 cm^{-1}).

Chapitre VII

Figure VII.1 : Agencement des polyèdres de coordination des ions métalliques et des tétraèdres de phosphate dans la maille orthorhombique de $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$. Les nombres reportés sous les atomes représentent les altitudes des différents éléments dans la maille.

Figure VII.2 : Projection dans le plan formé par **a** et **c** des atomes de la maille orthorhombique de $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$. Les nombres reportés sous les atomes représentent les cotes Y des différents éléments dans la maille.

Figure VII.3 : Vue ortèpe des polyèdres de coordination dans la maille orthorhombique de $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$. Les ellipsoïdes représentent l'agitation thermique des atomes autour de leur position moyenne à T=25°C.

Chapitre VIII

Figure VIII.1 : Schéma d'une triple capsule (1 or et 2 Pt) utilisée pour la synthèse de monazites en milieu KH_2PO_4 - K_2HPO_4.

Figure VIII.2 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre de gels synthétiques de $LaPO_4$ chauffés en milieu hydrothermal entre 100 et 700°C.

Chapitre IX

Figure IX.1 : Distribution des teneurs moyennes en terres rares dans les chondrites (Evensen *et al.*, 1978) et les monazites ($\sum_{REE} x_{REE}=1$).

Figure IX.2 : Rapports entre les teneurs moyennes en terres rares dans les monazites et les teneurs moyennes en terres rares dans les chondrites (Evensen *et al.*, 1978), reportés en fonction de chaque terre rare.

Figure IX.3 : Rapports R_d des terres rares entre le liquide silicaté et la monazite portés en fonction du rapport R_d de Ce. Les valeurs ont été calculées à partir des résultats de l'étude de la dissolution d'une monazite naturelle de composition connue dans un liquide silicaté (Rapp et Watson, 1986). R^2 = cœfficient de régression linéaire.

Figure IX.4 : Teneurs en terres rares dans les monazites naturelles (% atomique) reportées en fonction du rayon ionique REE^{3+} en coordination IX (Diagramme de Onuma, Onuma *et al.*, 1968).

Figure IX.5 : Teneurs en (Ca + U + Th) dans les monazites naturelles (exprimées en % atomique) reportées en fonction du rayon ionique moyen du site cationique calculé en tenant compte des radioéléments insérés dans les monazites naturelles. Les deux segments déterminent le domaine de la solution solide entre $REEPO_4$ et $(Ca_{0,50}U_{0,15}Th_{0,35})PO_4$.

Figure IX.6 : Variations des teneurs en terres rares ($\sum_{REE} x_{REE}=100$) en fonction de la teneur en radioéléments (% massique UO_2+ThO_2) dans les monazites naturelles.

Figure IX.7 : Mécanisme de formation d'un gradient de composition autour des phénocristaux. Une zone frontière de largeur ∂ se développe à l'intérieure de laquelle les transferts de matières sont controlés par la diffusion (Bacon, 1989).

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Récapitulatif des données cristallographiques sur $LaPO_4$ (Mullica *et al.*, 1984).

Tableau I.2 : Récapitulatif des distances interatomiques (Å) et des angles (°) dans $LaPO_4$ (Mullica *et al.*, 1984).

Chapitre II

Table II.1 : Experimental conditions and composition of initial mixtures and final products

Table II.2 : Cristallographic data for $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$.

Table II.3 : Data for the unit-cell constants of $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$.

Table II.4 : Ionic radii of cations in the ninefold coordination.

Chapitre III

Table III.1 : Run conditions and composition of initial mixtures and final products.

Table III.2 : Cell constant data for $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$ of the monazite structure-type.

Chapitre VI

Tableau IV.1 : Conditions expérimentales et composition des produits après expérience.

Tableau IV.2 : Paramètres cristallographiques des composés $(La_{1-2x}[U,Th]_xCa_x)PO_4$, à T=300 et 500°C, P=200MPa.

Chapitre V

Table V.1 : Composition of the synthetic uranium or thorium-bearing monazites.

Table V.2 : Experimental Raman frequencies (cm^{-1}) and relative intensities of the $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$ compounds.

Table V.3 : Experimental Raman frequencies (cm^{-1}) and relative intensities of the $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ compounds.

Chapitre VI

Tableau VI.1a : Caractéristiques minéralogiques des monazites naturelles étudiées par spectroscopie Raman.

Tableau VI.1b : Analyses des monazites naturelles dans les zones où ont été réalisés les spectres Raman.

Tableau VI.2 : Composition des zones analysées par spectroscopie Raman dans l'échantillon GL14.

Chapitre VII

Tableau VII.1 : Paramètres du cristal et conditions d'enregistrement.

Tableau VII.2 : Paramètres atomiques de $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$.

Tableau VII.3 : Distances interatomiques P-O et O-O (Å), et angles valentiels dans les ions phosphates.

Tableau VII.4 : Distances interatomiques, arêtes des polyèdres et angles valentiels des polyèdres de coordination de l'uranium et du calcium.

Tableau VII.5 : Coordination des ions métalliques dans les phosphates de terres rares et dans le composé $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$, reportés en fonction de la température.

Chapitre VIII

Tableau VIII.1 : Récapitulatif des compositions des phases solides obtenues après expérience.

Chapitre IX

Tableau IX.1 : Teneurs en terres rares dans les chondrites.

Tableau IX.2 : Distribution en terres rares dans les monazites naturelles.

Tableau IX.3 : Rapports R_d des terres rares entre un liquide silicaté et une monazite, calculés à partir des données de Rapp et Watson (1986).

Tableau IX.4 : Composition de monazites naturelles.

INTRODUCTION

Introduction

La monazite est un phosphate de terres rares naturel que l'on trouve à l'état de minéral accessoire dans de nombreux types de roches. La composition de ce minéral est souvent caractérisée par des teneurs élevées, mais très variables, en radioéléments. L'étude analytique des variations de concentration en uranium et thorium de monazites provenant de différents environnements géologiques suggère que la composition de ce minéral puisse être utilisée pour la détermination de paramètres intensifs. Par ailleurs, la capacité de ce composé à incorporer l'uranium et le thorium et sa très grande stabilité dans les milieux naturels en font l'une des formes les plus attractives pour le stockage des déchets radioactifs à longue durée de vie.

Le but de cette étude est de déterminer les paramètres contrôlant l'incorporation de l'uranium et du thorium dans les minéraux de structure type monazite, dans des conditions de température et de pression correspondant à celles de sa cristallisation dans les milieux géologiques. Cette étude est réalisée en milieu hydrothermal, en fonction de différents paramètres physico-chimiques tels que la composition chimique de la phase fluide aqueuse et la température.

L'étude des systèmes simples $LaPO_4$ - UO_2/ThO_2 - CaO - phase fluide aqueuse (ne comportant qu'un seul type de ligand inorganique), à température, pression et fugacité en oxygène fixées, est réalisée afin d'obtenir des monazites uranifères et thorifères synthétiques et de déterminer la capacité de la monazite à incorporer les radioéléments dans des conditions physico-chimiques définies. Les méthodes spectroscopiques telles que la diffraction des rayons X et la microspectroscopie Raman permettront de quantifier l'influence des cations insérés dans la monazite sur le réseau cristallin. A partir des résultats obtenus, les paramètres qui contrôlent et limitent l'insertion des radioéléments dans la monazite seront définis.

Après quelques brefs rappels sur les principales propriétés physiques et chimiques de $LaPO_4$, les résultats de la synthèse de monazites uranifères et thorifères en milieu hydrothermal $[H_3PO_4]=30m$, P=200MPa et $300 \leq T \leq 780°C$ sont reportés. Les paramètres permettant de prévoir les limites de la stabilité des composés $\left(A^{3+}_{1-2x}B^{2+}_{x}C^{4+}_{x}\right)PO_4$ cristallisés dans le même groupe que la monazite sont définis sur la base des contraintes géométriques liées à la structure.

Les déformations du réseau cristallin dues à l'insertion des radioéléments sont étudiées par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman. Un essai de caractérisation des propriétés physico-chimiques des monazites naturelles par spectroscopie Raman est réalisé.

L'étude de la stabilité des monazites uranifères à T=780°C et P=200MPa en présence de fluides aqueux ou d'un liquide silicaté est ensuite réalisée. Les principaux facteurs gérant l'insertion des radioéléments dans la monazite en sont déduits. Un nouveau modèle permettant d'expliquer les mécanismes de fractionnement des terres rares par la monazite est développé.

CHAPITRE I

GENERALITES CONCERNANT LA MONAZITE $LaPO_4$

Généralités concernant la monazite $LaPO_4$

INTRODUCTION

La monazite naturelle est un orthophosphate de terres rares fortement enrichi en terres rares légères. Afin de s'affranchir des problèmes liés au chimisme de cet élément (les deux degrés d'oxydation III et IV du cérium sont stables en solution aqueuse), la monazite est modélisée dans ce travail expérimental par $LaPO_4$. L'hypothèse faite est que les propriétés du composé $LaPO_4$ sont transposables à celles de la monazite naturelle.

Dans ce chapitre, nous nous attacherons à vérifier cette hypothèse. Les propriétés chimiques et physiques de $LaPO_4$ nécessaires à la compréhension de la suite de ce travail sont rapportées. Différentes méthodes de synthèse de $LaPO_4$ sont présentées.

I. - METHODES DE SYNTHESE DE $LaPO_4$

Deux types de méthodes de synthèse de $LaPO_4$ ont été développés.

I. 1. - Méthodes de synthèse de $LaPO_4$ par voie sèche

Toutes ces méthodes permettent de synthétiser des monazites contenant plusieurs atomes de terres rares et des radioéléments en modifiant la composition des mélanges des oxydes de départ.

I. 1. 1. - Technique par flux (Feigelson, 1964)

Ce procédé permet de synthétiser des monocristaux de monazite en utilisant une technique par flux de $Pb_2P_2O_7$. L'oxyde de lanthane est mélangé avec de l'hydrogénophosphate de plomb, puis placé dans un creuset en platine. Le creuset est chauffé à une température maximale de 1360°C pendant plusieurs jours. L'hydrogénophosphate de plomb se décompose en pyrophosphate de plomb, qui réagit à haute température avec l'oxyde de lanthane pour former $LaPO_4$. Le système est ensuite refroidi lentement (0,5 à 1°C/heure) de 1360°C à 900°C, puis il est rapidement trempé à température ambiante. Les monocristaux de $LaPO_4$ sont extraits de la gangue de pyrophosphate de plomb par dissolution de ce dernier dans un bain d'acide nitrique à chaud pendant quatre semaines.

I. 1. 2. - Précipitation urique (Abraham et al., 1980)

L'oxyde de lanthane est dissous dans une solution d'acide nitrique. Le diammonium phosphate est ajouté à cette solution entraînant la précipitation de $LaPO_4$ par réaction de substitution. Le mécanisme de précipitation est contrôlé par l'addition de granulés d'urée $(NH_2)_2CO$, et en chauffant le mélange à 180°C jusqu'à ce que la précipitation commence. De la vapeur d'eau, N_2, NH_4, H_2 et CO sont dégagés en chauffant jusqu'à 400°C. La dernière étape du processus consiste à transférer les matériaux dans un creuset en céramique réfractaire chauffé à 800°C.

I. 1. 3. - Autres méthodes de synthèse par voie sèche.

McCarthy *et al.* (1978) ont synthétisé des monazites dopées par des radioéléments en ajoutant $NH_4H_2PO_4$ et de la silice colloïdale à une solution de nitrate de lanthane, de calcium, de thorium et d'UO_2^{2+}. Le gel ainsi formé est calciné pendant deux heures à 600°C. Le solide obtenu est broyé, compacté à froid puis chauffé à 1050 et 1200°C pendant respectivement 4 et 48 heures.

Pepin et Vance (1981) préparent $LaPO_4$ par addition de $NH_4H_2PO_4$ à une solution de nitrate de lanthane. Après calcination à 600°C, les céramiques ont été formées par pressage à froid puis chauffage à 1200°C dans l'air pendant 35 heures.

Bamberger (1982) a montré qu'il est possible de préparer les monazites $CePO_4$ et $NdPO_4$ par les réactions suivantes :

$$CeO_2 + BPO_4 = CePO_4 + \frac{1}{2} B_2O_3 + \frac{1}{2} O_2 \qquad (1)$$

$$NdF_3 + BPO_4 = BF_3 + NdPO_4 \qquad (2)$$

I. 2. - Méthodes de synthèse de $LaPO_4$ par voie hydrothermale

La monazite $CePO_4$ a été synthétisée par voie hydrothermale pour la première fois par Anthony (1957). Les monocristaux ont été obtenus dans une capsule de plomb scellée par réaction entre un gel d'oxyde de cérium et de l'acide phosphorique pur à 300°C et à pression de vapeur saturante. Montel *et al.* (1989) décrit une méthode similaire permettant de synthétiser à 800°C, 300 MPa, des monocristaux de $LaPO_4$ et une monazite de composition proche de celle des monazites naturelles.

II. - PROPRIETES CHIMIQUES

II. 1. - Résistance à la corrosion et aux attaques chimiques

Des monazites datant de plus de deux milliards d'années ont été identifiées

au Brésil (Léodarnos, 1974). Elles peuvent se retrouver ensuite comme minéraux détritiques dans des sables de plages (placers). La monazite est un minéral accessoire commun des leucogranites et des roches métamorphiques de tout âge. Ce minéral apparaît donc comme étant généralement très résistant aux altérations successives. C'est une des raisons pour lesquelles la monazite est fréquemment utilisée à des fins géochronologiques (Albarède *et al.*, 1985). Dans les roches métamorphiques, les teneurs en oxyde de thorium et probablement en oxyde d'uranium varient principalement en fonction de l'intensité du métamorphisme (Overstreet, 1967 ; Cuney, 1981) de 0 à plus de 15% massique. Dans les granites, la teneur en uranium des monazites est très variable dans un même cristal. Cependant, les teneurs en uranium des zones de croissance extérieures des monazites apparaissent proportionnelles à celles du granite qui les contient (Brouand et Cuney, 1989).

La monazite est la principale source commerciale de thorium et une des principales sources de terres rares. L'une des indications sur la résistance chimique de ce composé est donnée par l'aggressivité des traitements chimiques nécessaires pour détruire la structure de $LaPO_4$ afin d'extraire le thorium. L'un des procédés consiste à décomposer la monazite dans un bain d'acide sulfurique (93%) à une température de 210°C. L'autre méthode consiste à décomposer la monazite dans une solution d'hydroxyde de sodium (45%) à 138°C (Boatner et Sales, 1988). La décomposition de la monazite ne peut être réalisée qu'à haute température, dans des conditions chimiques extrêmes.

II. 2. - Altérations dans des conditions particulières

La monazite peut toutefois être altérée dans certaines conditions particulières. La métamictisation ou le bombardement des cristaux de monazites par des particules de haute énergie peuvent favoriser la mise solution de la monazite. Par exemple, le taux de dissolution de la monazite en milieu H_2SO_4-98% est multiplié par 10^4 après exposition des cristaux à un bombardement énergétique (Petit *et al.*, (1985).

L'altération de la monazite en allanite et apatite, par des fluides présentant une activité élevée en calcium à une température de l'ordre de 400°C, a été décrite par Negga *et al.* (1985). La monazite peut être altérée par des fluides hydrothermaux (carbonatés ou chlorurés, de température proche de 200°C) en minéraux secondaires tels que l'apatite ou la parisite ($LREE_2Ca(CO_3)_2F_2$ (Maruéjol, 1988 ; Maruéjol *et al.*, 1987). Cathelineau et Vergneaud (1989) décrivent deux processus d'altérations des monazites présentes dans les granites par les fluides hydrothermaux. Les mécanismes de dissolution-précipitation peuvent conduire soit à la néoformation de monazites dites "hydrothermales", soit à la formation de produits d'altération

autres que la monazite. Les principaux produits de l'altération de la monazite durant une altération hydrothermale sont (Cathelineau et Poty, 1989) :

1) des phosphates de terres rares ($(Ca,Sr,Ce)Al_3PO_4(OH)_5$: florencite et les solutions solides entre la goyazite et la crandalite),
2) des silicates de terres rares métamictes (allanite), et
3) des carbonates ou fluorures de terres rares (parisite, yttroparisite, synchisite $(REE)Ca(CO_3)_2F$, bastnaésite $(REE)CO_3F$, fluocérite $(REE)F_3$.

Braun *et al.* (1993) ont montré que dans les sols résultant d'une altération intense en climat tropical (les latérites), des minéraux tels que le rhabdophane $LaPO_4.H_2O$, qui proviennent de l'altération de minéraux primaires des roches contenant des terres rares, tels que la monazite, peuvent être rencontrés.

II. 3. - Solubilité dans les fluides aqueux

Peu de données concernant la solubilité de la monazite dans les phases fluides aqueuses sont reportées dans la bibliographie. Les données existantes ont été obtenues à partir des observations géologiques, de l'expérimentation ou par des calculs basés sur les données thermodynamiques.

II. 3. 1. - Observations géologiques

Les faibles teneurs en terres rares et en phosphore dans les eaux de mer montrent que la solubilité de la monazite dans les fluides aqueux est très faible à température ambiante.

Dans la nature, la monazite existe également dans des veines hydrothermales de moyenne température (300 à 400°C), telles qu'à Shinkolobwe au Zaïre (Audeoud, 1982), dans les filons de quartz à étain en Australie, en géode dans des veines à cassitérite de Bolivie (Overstreet, 1967), ainsi que dans les fentes alpines (Parker, 1973). Ceci indique que la monazite est stable à basse température et basse pression, mais ne renseigne pas sur la solubilité de ce minéral à haute température et haute pression. En effet, le volume de fluide qui a été nécessaire pour conduire au dépôt de ces minéraux n'est pas connu. Il est donc impossible d'obtenir des informations sur la solubilité de la monazite dans les fluides circulant dans les massifs rocheux, à partir de ces simples observations.

II. 3. 2. - Expérimentation à basse température

Des essais de lixiviations comparatives entre deux types de matrices, des verres borosilicatés et des monazites $LaPO_4$ synthétiques contenant 20% de radioéléments (Sales *et al.*, 1983), ont montré que $LaPO_4$ passe en solution 1000 fois moins vite que le verre borosilicaté.

L'étude de la lixiviation de l'uranium et du thorium contenu dans trois monazites naturelles, a été réalisée à T=25°C, P=1 atm, dans une solution HCO_3^- /CO_3^{2-} pendant une durée de 6,8 ans (Eyal et Olander, 1990). Les teneurs en U et Th pour chaque monazite sont respectivement, exprimées en [% massique UO_2 ; % massique ThO_2], [0,19 ; 10,37], [0,13 ; 9,42] et [0,23 ; 7,49]. Ces monazites ont été datées de 1390(180) Ma, mais les diffractogrammes de rayons X obtenus montrent qu'elles ne sont pas métamictes. Pour augmenter la cinétique de dissolution de la monazite, les cristaux initiaux ont été finement broyés à 1 µm de diamètre avant expérience. La lixiviation s'effectue en fait en deux temps. La première phase de dissolution ne dure que quelques heures. Elle correspond à la mise en solution de la partie déjà altérée de la monazite. Pendant cette période, 1% de l'uranium disponible au départ passe en solution, et 0,2% du thorium disponible au départ est solubilisé. La seconde phase dure jusqu'à la fin des expériences et correspond à la dissolution d'une partie des produits de fission. En fin d'expérience, 7% de l'uranium initial passe en solution en 6,8 ans, alors que seulement 2,2% du thorium et moins de 2% de la matrice ont été solubilisés dans le même temps. La dissolution de l'uranium, par rapport à la matrice, n'est pas stœchiométrique ; alors que celle du thorium l'est.

II. 3. 3.- Expérimentation à haute température

Ayers et Watson (1991) ont déterminé expérimentalement la solubilité de la monazite (composition et origine non précisées) dans des solutions aqueuses à haute température (800≤T≤1100°C) et à haute pression (1000≤P≤2800MPa). Les résultats obtenus montrent que la monazite reste peu soluble dans H_2O pure (pas plus de 0,2% massique). De plus, il semble que la solubilité de la monazite augmente de <0,05 à 0,20% massique $REEPO_4$ lorsque la pression augmente (de 1000MPa à 2800MPa, pour T=1100°C). La solubilité de la monazite augmente de 0,12 à 0,36% massique $REEPO_4$ lorsque le pH décroît de pH=7 ([NaCl]=1*m*) à pH=0 ([HCl]=1*m*), à T=1000°C et P=1000MPa. L'influence de l'augmentation de la concentration en NaCl sur la solubilité de la monazite n'est pas établie.

II. 3. 4. - Calculs à partir des données thermodynamiques

Wood et Williams-Jones (1994) ont calculé, à partir des données thermodynamiques des terres rares, la solubilité théorique de la monazite dans un fluide hydrothermal de composition fixée ($\Sigma Na=0{,}560m$, $\Sigma Ca=0{,}037m$, $\Sigma Cl=0{,}600m$, $\Sigma PO_4=3.10^{-7}m$ et pH=4,5) pour des températures comprises entre 200 et 300°C. Les rapports des terres rares La, Ce et Nd dans la composition de la monazite modèle sont 2:1:1. Les calculs montrent qu'à 300°C, la solubilité de la monazite dans le fluide modèle est 0,08ppb Ce, 0,07ppb La et 0,03ppb Nd. A T=200°C, les

concentrations des terres rares dans la phase fluide aqueuse augmentent respectivement à 0,54ppb, 0,37ppb et 0,15ppb. Une diminution du pH de 4,5 à 3,5, à T=300°C, conduit également à une augmentation de la solubilité de la monazite (7,4ppb Ce, 5,7ppb La et 1,1ppb Nd).

II. 4. - Solubilité de la monazite dans les liquides silicatés

La solubilité de la monazite dans les liquides silicatés a été déterminée de manière beaucoup plus systématique à partir de produits synthétiques et naturels. Les résultats obtenus par les deux méthodes ont pu être corrélés.

Montel (1986, 1987, 1993) a déterminé la solubilité de monazites synthétiques pures $CePO_4$ et $SmPO_4$ dans des liquides silicatés de composition granitique simplifiée (système SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O - Na_2O - H_2O), à P=200MPa et dans un domaine de températures comprises entre 800 et 1000°C. Les résultats obtenus ont permis de montrer que la solubilité de la monazite augmente :

(1) de 456(100) à 4055(200)ppm Ce lorsque l'agpaïcité α du verre augmente de 0,90(4) à 1,98(10) (à T=780°C et P=200MPa),

(2) de 350 à 25 000ppm REE lorsque la température augmente de 800 à 1400°C (à α=1 et P=200MPa).

Rapp et Watson (1986) ont déterminé la solubilité d'une monazite naturelle dans une obsidienne pauvre en Ca, Fe et Mg, d'agpaïcité voisine de 1, en fonction des teneurs en H_2O (1 et 6% en poids), dans un domaine de températures compris entre 1000 et 1400°C et à P=800MPa. Les résultats ont permis de montrer que la solubilité des terres rares dans les liquides silicatés augmente :

(3) par un facteur 2,5 (2612 à 6360ppm REE) lorsque la teneur en H_2O dans les liquides silicatés augmente de 1 à 6% massique H_2O (à T=1200°C, P=800MPa et α=1).

Rapp *et al.* (1987) ont montré que la solubilité de la monazite à T=1000°C, P=800MPa, dans le système SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - K_2O - Na_2O - H_2O, augmente par un facteur 3,5 (de 2150ppm REE à 7860ppm REE) lorsque S passe de 1,07 à 1,57 (le rapport S est défini par $\frac{2Ca + Na + K}{Al}$), à 10 % massique H_2O.

Selon les données de Ellison et Hess (1988), la solubilité de $LaPO_4$ dans le système SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - K_2O serait minimum pour un cœfficient d'agpaïcité K/Al=1, et elle augmenterait dans les verres peralcalins et peralumineux. Cependant, les conditions de température et de pression expérimentales ne sont pas reportées. Les résultats obtenus par ces auteurs montrent que le rapport La/P dans le verre augmente lorsque la teneur en calcium dans le verre augmente. Ces auteurs expliquent la stabilisation du phosphore dissous dans le liquide silicaté par la formation de liaisons Al-P. Cet effet peut être expliqué simplement par la précipitation d'apatite à partir du calcium et de la monazite dissous dans le verre,

selon la réaction :

$$10\ CaO + 6\ LaPO_4 + H_2O = 2\ Ca_5(PO_4)_3(OH) + 3\ La_2O_3 \qquad (3)$$

La teneur en phosphore dissous dans le verre reste constante alors que la teneur en lanthane dissous dans le verre augmente.

Mittlefehldt et Miller (1983) ont montré que la quantité de terres rares dissoutes dans les granites diminue avec l'augmentation de la peralcalinité. Ce résultat et ceux de Montel (1986, 1987) et Rapp et Watson (1986) sont contradictoires avec ceux reportés par Ellison et Hess (1988). Il est très probable que le calcium introduit dans le liquide silicaté ait interagi avec la monazite pour augmenter la solubilité des terres rares dans le verre selon la réaction (3). Toutefois, le nombre restreint d'expériences réalisées en milieu peralumineux ne permet pas d'obtenir des conclusions sans ambiguïté sur ce point (Montel, 1993).

Par contre, en dépit des différences des méthodes expérimentales utilisées, les données de Montel (1986, 1987, 1993) et celles de Rapp et Watson (1986) se corrèlent de manière satisfaisante (Montel, 1993). Une expression traduisant la solubilité des monazites naturelles, REE_t, dans les liquides silicatés a été proposée par Montel (1993):

$$\ln(REE_t) = 9{,}50 + 2{,}34D + 0{,}3879\sqrt{H_2O} - \frac{13\,318}{T} \qquad (4)$$

- température T (K),
- teneur en eau H_2O du liquide silicaté (% massique),
- composition du liquide silicaté D, $D = \frac{(Na+K+Li+2Ca)}{Al.(Al+Si)}$, où les teneurs en éléments Na, K, Li, Ca, Al et Si sont exprimées en pourcentage atomique.

Keppler (1993) a déterminé la solubilité de $LaPO_4$ et $GdPO_4$ dans le même système que celui de Montel (1986, 1987, 1993), SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O - Na_2O - H_2O, à T=800°C et P=200MPa, mais en fonction de la teneur en fluor dans le verre (de 0 à 6 % massique). Les expériences sont toutes réalisées avec une sursaturation en H_2O (10% massique avant expérience). Les résultats de ces travaux, lorsque les teneurs en fluor dans le verre sont nulles, ne sont pas en accord avec ceux de Montel (1993) et Rapp et Watson (1986).

1) Les résultats de Keppler (1993) montrent que les solubilités de $LaPO_4$ et $GdPO_4$ déterminées dans les mêmes conditions expérimentales (teneurs en fluor nulles) sont différentes (900 ppm pour La_2O_3 et 1600 ppm pour Gd_2O_3). Les autres auteurs ont montré que les solubilités des lanthanoïdes dans un même milieu sont identiques.
2) L'augmentation de la solubilité de $GdPO_4$ (1700 ppm pour Gd_2O_3 à T=800°C, et 1600 ppm pour Gd_2O_3 à T=1100°C) avec la température n'apparaît pas (lorsque la teneur en fluor dans le verre est nulle). Montel (1993) a montré que dans les mêmes conditions expérimentales, la solubilité de la monazite $REEPO_4$

Tableau I.1 : Récapitulatif des données cristallographiques sur LaPO4 (Mullica et al. (1984))

a0 (Å)	b0 (Å)	c0 (Å)	β0 (°)	Références
6,89	7,05	6,48	103,27	Mooney (1948)
6,84	7,07	6,45	103,85	Evans et al. (1963)
6,85	7,07	6,47	103,64	Kizilyalli and Welch (1976)
6,837(1)	7,077(1)	6,510(1)	103,24(1)	Pepin and Vance (1981)
6,825(4)	7,057(2)	6,482(2)	103,21(4)	Mullica et al. (1984)
6,843(3)	7,081(3)	6,500(4)	103,29(5)	Montel et al. (1989)

Tableau I.2 : Récapitulatif des distances interatomiques (Å) et des angles (°) dans LaPO4. (Mullica et al. (1984))

Liaison	Distances interatomiques (Å)	Liaison	Distances interatomiques (Å)
La-O(1)	2,537 (4)	P-O(1)	1,525 (5)
	2,473 (4)	P-O(2)	1,546 (4)
		P-O(3)	1,543 (4)
La-O(2)	2,665 (4)	P-O(4)	1,523 (5)
	2,591 (4)		
	2,775 (4)	moyenne	1,534 (10)
La-O(3)	2,498 (4)	O(1)-P-O(2)	105,4 (2)
	2,609 (4)		
La-O(4)	2,535 (4)	O(1)-P-O(3)	113,6 (2)
	2,473 (4)	O(1)-P-O(4)	112,2 (2)
O(1)-O(2)	2,443 (6)	O(2)-P-O(3)	107,6 (3)
O(1)-O(3)	2,567 (6)	O(2)-P-O(4)	113,7 (2)
O(1)-O(4)	2,530 (6)		
O(2)-O(3)	2,493 (6)	O(3)-P-O(4)	104,5 (2)
O(2)-O(3)	2,570 (6)		
O(3)-O(4)	2,424 (6)	moyenne	109,5

augmente de 350 à 25 000 ppm lorsque la température augmente de 800 à 1400°C.

3) Les résultats reportés par Keppler (1993) ne montrent pas de corrélation entre les teneurs en terres rares et en phosphore dans le verre, contrairement aux résultats des autres auteurs (Rapp et Watson, 1986 ; Montel, 1993). Les rapports molaires entre les teneurs en REE_2O_3 et les teneurs en P_2O_5 sont compris entre 0,08 et 0,45. Keppler (1993) explique cette différence par une "petite déviation" à la stœchiométrie de la composition de la monazite utilisée (due à une adsorption de P_2O_5 à la surface des cristaux de monazite), alors qu'il montre auparavant que les produits de départ sont synthétisés correctement. Cette différence peut être expliquée par une dissolution partielle de REE_2O_3 dans la phase fluide aqueuse en excès dans la capsule et qui n'est pas analysée. Ceci pourrait expliquer les divergences fondamentales des résultats obtenus par cet auteur par rapport aux études antérieures.

III. - PROPRIETES PHYSIQUES

III. 1. - Cristallochimie de $LaPO_4$

Le phosphate de lanthane cristallise dans le système hexagonal lorsque la température est inférieure à 400°C, et dans le système monoclinique lorsque la température est supérieure à 400°C (Bondar *et al.*, 1976 ; Hikichi *et al.*, 1989 ; Akers *et al.*, 1993). Ce composé fond à 2300°C. La forme cristalline hexagonale hydratée (rhabdophane), de composition $LaPO_4$-0,5H_2O est stable à T=25°C et P=1 atm. L'étude thermogravimétrique menée par Hikichi *et al.* (1989) a permis de montrer que l'eau s'échappe de la structure lorsque T=190°C.

L'étude cristallographique sur monocristal de $LaPO_4$ a été réalisée à partir de cristaux synthétiques préparés par voie sèche (Mullica *et al.*, 1984). Cette méthode permet d'obtenir des résultats très précis quant aux paramètres cristallins, et de connaître exactement la position des atomes dans la maille. Le phosphate de lanthane cristallise dans la structure monoclinique, groupe d'espace $P2_1/n$ (n°14, Z=4). Les paramètres de la maille de $LaPO_4$, obtenus par Mullica *et al.* (1984), sont a_0=6,825(4)Å, b_0=7,057(2)Å, c_0=6,482(2)Å et β_0=103°21(4). Les paramètres cristallographiques de $LaPO_4$ déterminés par d'autres auteurs sont reportés dans le tableau II.1. Les données cristallographiques relatives aux distances interatomiques et angulaires (Mullica *et al.*, 1984) sont rappelées dans le tableau II.2. Les distances interatomiques P-O et les angles O-P-O déterminés lors de cette étude montrent que les tétraèdres de phosphate sont légèrement déformés. Une représentation de la maille unitaire de $LaPO_4$ est reportée figure II.1. L'atome de lanthane est coordiné avec neuf atomes d'oxygène. Cinq des oxygènes autour de l'atome de lanthane

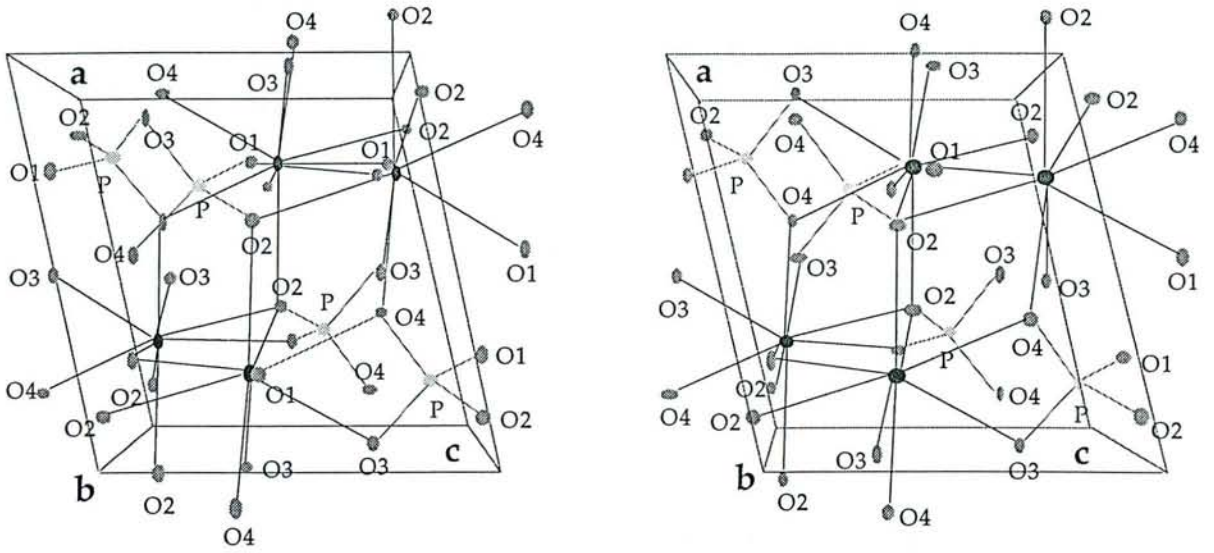


Figure I.1 : Représentation stéréoscopique de la maille élémentaire de $LaPO_4$ (Mullica *et al.*, 1984)

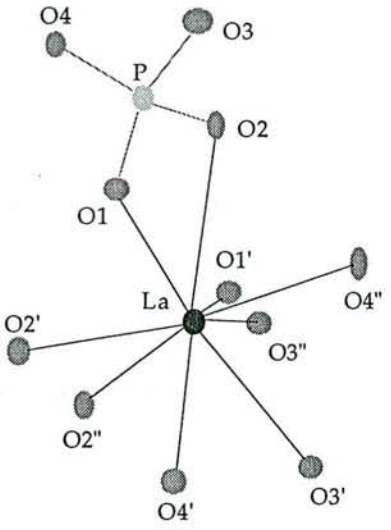


Figure I.2 : Vue ortèpe de l'atome de lanthane nonacoordiné de $LaPO_4$ monoclinique ($P2_1/n$). La liaison avec un groupement tétraédrique PO_4 est illustrée (Mullica *et al.*, 1984).

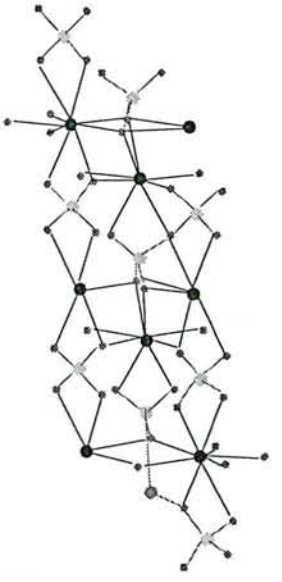


Figure I.3 : Vue montrant le mécanisme d'interconnection des tétraèdres PO_4 et des groupements 'LaO_9' caractéristiques de la structure monoclinique $LaPO_4$. Les cercles pleins représentent les atomes de lanthane, les cercles vides, ceux de phosphore, et les petits cercles vides sont les oxygènes (Mullica *et al.*, 1984).

forment un plan équatorial pentagonal. Les quatre atomes d'oxygène restant sont coordinés deux à deux avec des atomes de phosphore. Une vue stéréographique de l'atome de lanthane nonacoordiné attaché à un groupement tétraédrique PO_4 est reportée sur la figure II.2 (Mullica *et al.*, 1985). La description structurale de ce système est celle d'un polyèdre formé de tétraèdres traversants des plans pentagonaux. Dans cette structure, les tétraèdres déformés de phosphate joignent ensemble les atomes nonacoordinés de lanthane de manière à former un assemblage en forme de chaîne (figure II.3).

III. 2. - Incorporation des radioéléments dans $LaPO_4$

La plupart des monazites naturelles contiennent des quantités importantes de thorium et d'uranium. A partir de l'étude de plus de 700 analyses globales de monazites provenant de granites et de pegmatites des Etats-Unis, Overstreet *et al.* (1970) ont défini une monazite riche en uranium lorsqu'elle contient plus de 0,95%massique UO_2. Brouand et Cuney (1989) ont montré qu'il existe dans les leucogranites des monazites contenant des teneurs élevées en uranium (jusqu'à 15,30% massique UO_2). Une monazite provenant d'une pegmatite de la vallée de Piona (Italie) contient 15,64% massique UO_2 et 11% massique ThO_2 (Gramaccioli et Segalstad, 1978). Overstreet (1967) a rapporté les compositions de monazites naturelles dont les teneurs en thorium sont comprises entre 0 et 31,5% massique ThO_2.

L'incorporation des radioéléments dans les monazites implique l'existence de lois de substitution des éléments dans ce minéral. Les substitutions suivantes ont été proposées par Brouand et Cuney (1989) :

$$4\ La^{3+} = 3\ (Th, U)^{4+} + [\text{lacune}] \qquad (6)$$

La création de lacunes semble limiter ce type d'insertion à 1% en poids de radioéléments.

$$2\ (Ce, La, \ldots)^{3+} = (Th, U)^{4+} + Ca^{2+} \qquad (7)$$

Ce type de substitution permet l'incorporation de quantités importantes de radioéléments dans la structure. Il s'agit de la solution solide monazite-chéralite.

$$[(Ce, La, \ldots)^{3+}, (PO_4)^{3-}] = [(U, Th)^{4+}, (SiO_4^{4-})] \qquad (8)$$

Dans les granites de Saint-Sylvestre, une substitution pouvant atteindre jusqu'à 6% massique SiO_2 a été observée par Friedrich (1984).

Ces substitutions sont envisageables car les rayons ioniques moyens en coordination IX des atomes de Ca^{2+} (1,18Å), U^{4+} (1,05Å) et Th^{4+} (1,09Å) sont proches de ceux des terres rares La^{3+} (entre 1,216 et 1,107Å) (Shannon, 1976).

Des monazites contenant des teneurs élevées en uranium et thorium ont également été synthétisées et étudiées. Kelly *et al.* (1981) ont montré par

spectroscopie d'absorption optique, à partir de monazites synthétiques $LaPO_4$ dopées en radioéléments (10% massique UO_2, 10% massique PuO_2, 0,5% massique Am_2O_3, 0,7% massique Cm_2O_3 et 10% massique NpO_2, exprimés en pourcentage massique relatifs à La_2O_3) que les actinides sont incorporés principalement sous forme tétravalente. Toutefois, plusieurs petits pics ont été observés sur le spectre d'absorption optique à 630, 790 et 900nm. Ceux-ci laissent supposer qu'un faible pourcentage (environ 5%) de l'uranium serait présent sous forme trivalente (Kelly *et al.*, 1981). La valeur donnée par Shannon (1976) pour le rayon ionique de U(III) en coordination VI est 1,025Å. Comme le rayon d'un ion augmente lorsque la coordination augmente, d'un point de vue purement géométrique, il est possible que l'ion La^{3+} ait été substitué par U^{3+} (les ions métalliques sont nonacoordinés dans la structure monazite). Cependant, du point de vue chimique, l'uranium au degré d'oxydation III n'existe que dans des milieux très réducteurs non rencontrés dans la nature (Calas, 1979). Par ailleurs, il est peu probable que les conditions de synthèse (méthode par flux de $Pb_2P_2O_7$) soient propices à la réduction de l'U(IV) en U(III).

III. 3. - Effet des rayonnements α sur la structure de $LaPO_4$

Les monazites naturelles peuvent contenir des teneurs élevées en radioéléments. Du fait de leur âge qui peut être très ancien, ces cristaux peuvent donc être exposés à des doses importantes de rayonnements α. Les radiations naturelles de ce type conduisent généralement à destruction progressive du réseau cristallin du minéral porteur des radioéléments, et le rendent amorphe aux rayons X (phénomène de métamictisation). Ewing (1975, 1977) et Ewing et Haaker (1980) ont montré qu'en dépit des fortes doses de radiations reçues par les monazites, ces minéraux sont presque toujours trouvés dans la nature sous forme cristallisée. Cartz *et al.* (1981) et Karioris *et al.* (1981) ont montré que de la poudre de monazite peut être rendue amorphe après avoir été bombardée par des ions Ar^{3+} accélérés à 3 MeV. En chauffant cette poudre à 227°C durant 20 heures, la monazite recristallise. L'existence des monazites naturelles uranifères et thorifères cristallisées est expliquée par la capacité de la monazite en cours de métamictisation à recristalliser (Karioris *et al.*, 1981 ; Ehlert *et al.*, 1983).

Le bombardement de cristaux de monazite contenant de l'uranium par des ions Pb d'énergie 1 keV/amu, simulant les désintégrations radioactives de l'uranium, augmente le taux de dissolution de l'U contenu dans la monazite, dans un rapport de 10^4 (Petit *et al.*, 1985). L'influence du bombardement énergétique sur le taux de cristallinité des monazites n'est pas abordé dans cet article.

IV. - CONCLUSION

Les propriétés physiques et chimiques de $LaPO_4$ et des monazites naturelles sont très comparables. Il est donc fondé de simplifier le problème expérimental en remplaçant le terme complexe $REEPO_4$ par le terme simple $LaPO_4$.

Les résultats bibliographiques développés dans ce chapitre mettent également en évidence la forte résistance chimique de la monazite vis à vis de différents milieux (fluides aqueux ou de composition granitique). Toutefois, dans des conditions géologiques particulières (circulations de fluides hydrothermaux, altérations météoriques), ce minéral peut être transformé en d'autres espèces minérales ou être dissous. Les terres rares reprécipitent alors sous la forme monazite, ou sous la forme d'autres minéraux (autres phosphates, carbonates, fluorocarbonates ou fluorures).

Les propriétés physiques et chimiques de ce minéral en font un hôte idéal en vue du stockage des déchets radioactifs à longue durée de vie.

REFERENCES

Abraham M. M., Boatner L. A., Quinby T. C., Thomas D. K. et Rappaz M. (1980) Novel measurements of hyperfine interactions in solids : $^{207}Pb^{3+}$ in yttrium phosphate and lutetium phosphate. *Radioactive Waste Management*, **1**, 181.

Akers W. T., Grove M., Harrison T. M. et Ryerson F. J. (1993) The instability of rhabdophane and its unimportance in monazite paragenesis. *Chem. Geol.*, **110**, 169-176.

Albarède F., Michard A. et Cuney M. (1985) Les chronomètres uranium - thorium-plomb, dans "Méthodes de datation par les phénomènes nucléaires naturels. Applications.", Roth E., Poty B., Editeur, Masson Paris, 600 p.

Anthony J. W. (1957) Hydrothermal synthesis of monazite. *Am. Mineralog.*, **42**, 904.

Audeoud D. (1982) Les minéralisations uranifères et leur environnement à Kamoto, Kambove et Shinkolobwe (Zaïre). Pétrographie, géochimie et inclusions fluides. *Thèse, Doct. 3e cycle*, 212p.

Ayers J. C. et Watson E. B. (1991) Solubility of apatite, monazite, zircon and rutile in supercritical aqueous fluids with implications for subduction zone geochemistry, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.*, **335**, 365-375.

Bamberger C. E. (1982) Preparation of metal phosphates by metathesis reaction with boron phosphate. *J. Am Ceram. Soc.*, **65**, C107.

Boatner L. A. et Sales B. C. (1988) Monazite. In *Radioactive waste form for the future*, Eds Lutze W. and Ewing R. C., 495-564.

Bondar I. A., Domanskii A. I., Mezentseva L. P., Degen M. G. et Kalinina N. E. (1976) A physicochemical study of lanthanide orthophosphates *J. Inorg. Chem.*, **21**, 1126.

Braun J. J., Pagel M., Herbillon A. et Rosin C. (1993) Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile : a mass balance study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 4419-4434.

Brouand M. et Cuney M. (1989) Substitution des radioéléments dans la monazite des granites peralumineux. *Let. Inf.*, **48**, 19-37.

Calas G. (1979) Etude expérimentale du comportement de l'uranium dans les magmas, états d'oxydation et de coordinence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1521-1531.

Cartz L., Kariokis F. G. et Fournelle (1981) Heavy ion-bombardment of silicates and nitrides. *Radiat. Eff.*, **54(1-2)**, 57-64.

Cathelineau M. et Vergneaud M. (1989) U - Th - REE mobility and diffusion in granitic environments during alteration of accessory minerals and U - ores ; a geochimical analogue to radioactive waste disposal. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **127**, 941-947.

Cathelineau M. et Poty B. (1989) Granitic environments at the hydrothermal stage. *Metallogenesis of uranium deposits*, **9-12 march 1987**, 63-77.

Cuney M. (1981) Comportement de l'uranium et du thorium au cours du métamorphisme. Rôle de l'anatexie dans la génèse des magmas riches en radioéléments. *Thèse INPL Nancy*, 520 p.

Ehlert T. C., Gowda K. A., Karioris F. G. et Cartz L. (1983) Differential scanning colorimetry of heavy ion-bombarded synthetic monazite. *Radiat. Eff. Lett.*, **70**, 173.

Ellison A. J. G. et Hess C. (1988) Peraluminous and peralcaline effects upon "monazite" solubility in high-silica liquids. Eos (*Trans. Am. Geophys. Union*), **69**, 498 (abstract).

Evans H. T., Appleman D. E. et Handwerker D. S. (1963) *Ann. Meet. Am. Crystallogr. Assoc.*, **42**.

Ewing R. C. (1975) Crystal chemistry of complex niobium and tantalum oxides. IV-Metamict state. Comments. *Am. Mineral.*, **60**, 728.

Ewing R. C., 1977 Metamict mineral alteration : an implication for radioactive waste disposal. USERDA Report n° CONF-770102, 139pp.

Ewing R. C. et Haaker R. F. (1980) Naturally occuring phases : analogs for radioactive waste forms. *Nucl. & Chem. Waste Manage.* **1**, 51

Eyal Y. et Olander D. R. (1990) Leaching of uranium and thorium from monazite : I. Initial leaching. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 1867-1877.

Feigelson R. S. (1964) Synthesis and single-crystal growth of rare-earth orthophosphates. *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 257.

Friedrich M. (1984) Le complexe granitique hyperalumineux de Saint-Sylvestre. (Nord-Ouest du Massif Central français). Thèse Doct. 3è cycle, Nancy I, 289 p.

Gramacciolli C. M. et Segalstad T. V. (1978) A uranium- and thorium-rich monazite from a south-alpine pegmatite at Piona (Italy). *Am. Mineral.*, **63**, 757-761.

Hikichi Y., Murayama K., Ohsato H. et Nomura T. (1989) Thermal changes of rare earth phosphate minerals. Kobutsu-Gaku Zasshi, 19(3), 117-126 (en japonais).

Karioris F. G., Gowda K. A. et Cartz L. (1981) Heavy ion-bombardment of monoclinic huttonite ($ThSiO_4$), thorium dioxide and monazite. *Radiat. Eff. Lett.*, **58**, 1.

Kelly K. L., Beall G. W., Young J. P. et Boatner L. A. (1981) Valence states of actinides in synthetic monazites. In J. G. Moore (Ed.) *The scientific basis for nuclear waste management*, **3**, Plenum, New-York, 189-195.

Keppler H. (1993) Influence of fluorine on the enrichment of high field strength in granitic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **114**, 479-488.

Kizilyalli M. et Welch A. J. E. (1976) Crystal data for lanthanide orthophosphates. *J. Appl. Crystallogr.*, **9**, 413.

Léodarnos O. H. (1974) Origin and provenance of fossil and recent monazite deposits in Brazil. *Econ. Geol.*, **69**, 1126.

Maruéjol P. (1988) Métasomatose alcaline et minéralisations uranifères : les albitites du gisement Lagoa Real (Bahia, Brésil). *Thèse INPL*, 422 p.

Maruéjol P., Cuney M. et Turpin L. (1987) Mineralogical controls on REE, Y, Th and

U mobility in the Xihuashan W-deposit granites (Jiangxi, China). *Revista Brasileira de Geociências*, **17(4)**, 647-650.

McCarthy G. J., White W. B. et Pfoertsch D. E. (1978) Synthesis of nuclear waste monazite, ideal actinide hosts for geological disposal. *Mat. Res. Bul.*, 13, 1239-1245.

McCarthy G. J., Pepin J. G. et Davis D. D. (1980) Crystal chemistry and phase relations in the synthetic minerals of ceramic waste forms : I. Fluorite and monazite structure phases. In *Scientific basis for nuclear waste management*, **2**, 297.

Mittlefehldt D. W. et Miller C. F. (1982) Geochemistry of the Sweetwater Wash Pluton, California : Implications for "anomalous" trace element behaviour of felsic magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 109-124.

Montel J. M. (1986) Experimental determination of the solubility of Ce-monazite in SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O - Na_2O melts at 800°C and 2 Kb, under H_2O saturated conditions. *Geology*, **14**, 659-62.

Montel J. M. (1987) Comportement des terres rares dans les magmas granitiques : modélisation et approche expérimentale du rôle de la monazite. *Thèse 3ème cycle, INPL*, 117 p.

Montel J. M., Lhote F. et Claude J. M. (1989) Monazite end members and solid solution : synthesis, unit-cell characteristics and utilisation as microprobe standards. *Mineralog. Mag.*, **53**, 120-123.

Montel J. M. (1993) A model for monazite/melt equilibrium and application to the generation of granitic magmas. *Chem. geol.*, **110**, 127-146.

Mooney R. C. L. (1948) Crystal structures of a series of rare earth orthophosphates. *J. Chem. Phys.*, **16**, 1003.

Mullica D. F., Milligan W. O., Grossie D. A., Beall G. W. et Boatner L. A. (1984) Ninefold coordination in $LaPO_4$: pentagonal interpenetrating tetrahedral polyhedron. *Inorg. Chim. Acta*, **95**, 231-236.

Mullica D. F., Grossie D. A. et Boatner L. A. (1985) Structural refinements of praseodynium and neodynium orthophosphates. *J. Solid State Chem.*, **58**, 71-77.

Negga H. S., Sheppard S. M. F., Rosembaum J. M. et Cuney M. (1985) Late Hercynian U-vein mineralization in the Alps : fluid inclusion and C, O, H isotopic evidence for mixing between two externally derived fluids. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **93**, 179-186.

Overstreet W. C. (1967) The geologic occurence of monazite, *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, 530 p., USGS.

Overstreet W. C., White A. M. et Warr J. J. (1970) Uranium-rich monazites. U. S.. *Geol. Surv. Prof. Paper*, **700-D**, 169-175.

Parker R. L. (1973) Die mineralfunde der Schweitz. Nouvelle édition par Stalder, H. A., de Quervain F., Niggli E., Graeser S., *Verlag Wepf and Co. Basel.*

Pepin J. G. et Vance E. R. (1981) Crystal data for rare earth orthophosphates of the monazite strusture-type *J. Inorg. & Nucl. Chem.*, **43**, 2807.

Petit J. C., Langevin Y. et Dran J. C. (1985) Radiation-enhanced release of uranium from accessory minerals in crystalline rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 871-876.

Rapp R. P. et Watson E. B. (1986) Monazite solubility and dissolution kinetics : implications for the thorium and light rare earth chemistry of felsic magmas. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **94**, 304-316.

Rapp R. P., Ryerson F. J. et Miller C. F. (1987) Experimental evidence bearing on the stability of monazite during crustal anatexis. *Geophys. Res. Lett.*, **14(3)**, 307-310.

Sales B. C., White C. W. et Boatner L. A. (1983) Application for ion implantation and backscattering techniques to the analysis of nuclear waste glass corrosion. *Nucl. & Chem. Waste Manage.*, **4**, 281.

Shannon R. D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distancies in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767.

Wood S. A. et Williams-Jones A. E. (1994) The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 4. Monazite solubility and REE mobility in exhalative massive sulfide-depositing environments. *Chem. Geol.*, **115**, 47-60.

CHAPITRE II

EXPERIMENTAL STUDY OF THE SOLID SOLUTION BETWEEN $LaPO_4$ AND $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$ AT 780°C AND 200 MPA

Experimental study of the solid solution between $LaPO_4$ and $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$ at 780°C and 200 MPa

RENAUD PODOR, MICHEL CUNEY and CHINH NGUYEN TRUNG

CREGU, GdR CNRS - CREGU 0077
B. P. 23, 54506 Vandœuvre-Les-Nancy Cedex, France

Submitted to *American Mineralogist*

ABSTRACT.

The behaviour of Ca and U in the system CaO-UO_2-La_2O_3-H_3PO_4 has been experimentally investigated at 780°C, 200MPa and at fO_2 conditions fixed by an Ni/NiO buffer. Results obtained indicate that a complete solid solution was formed between $LaPO_4$ and $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$.

The substitution of two atoms of La^{3+} by U^{4+} and Ca^{2+} is represented by the equation :

$$LaPO_4 + x\,U^{4+} + x\,Ca^{2+} = (La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4 + 2x\,La^{3+}$$

with mole fraction x varying from 0 to 0.5.

Cell parameters of the solid solution $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ decrease linearly with decreasing amount of La^{3+}. This is due to the smaller ionic radii of U^{4+} and Ca^{2+}, (1.05Å and 1.18Å respectively) compared to that of La^{3+} (1.216Å).

The pure end-member $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$ of the solid solution $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ was hydrothermally synthetized for the first time in the system CaO - UO_2 - H_3PO_4 under similar experimental conditions.

The data obtained show that there is no crystal-chemical limitation for uranium substitution in monazite crystals at temperature and pressure conditions corresponding to those of granitic magma crystallization, provided that calcium is available.

I. - INTRODUCTION

Natural monazites are known with as much as 31.5 wt % of ThO_2 (Overstreet, 1967) and 15.64 wt % of UO_2 (Gramaccioli and Segalstad, 1978). Large uranium and thorium substitutions involve coupled substitution of other cations in order to maintain charge balance. Two mechanisms were suggested for the substitution of REE^{3+} (Rare Earth Element) by U^{4+}:

1) Replacement of two REE^{3+} by Ca^{2+} and U^{4+} (Brouand and Cuney, 1990) according to the equation (1) :

$$Ca^{2+} + U^{4+} <-> 2\ REE^{3+} \quad (1)$$

2) Substitution of one REE^{3+} by one U^{4+} coupled with a P^{5+} - Si^{4+} substitution leading to the $USiO_4$ (coffinite) end-member according to the equation (2) :

$$Si^{4+} + U^{4+} <-> REE^{3+} + P^{5+} \quad (2)$$

Representative monazite and cheralite analyses reported in the $(REE,Ca)(P,Si)O_4$ - $Th(P,Si)O_4$ - $U(P,Si)O_4$ diagram show two separate fields of composition (Gramaccioli and Segalstad ,1978). One is close to the monazite composition and the other is close to the cheralite composition. There seems to be a gap in the U and Th contents between minerals with the monazite structure. Part of this work is to determine whether this gap is due to partial miscibility between the pure end members, or rather to a limited variation in the conditions of formation. In addition, no systematic data on the crystal structure of monazite containing Th or U were reported in the literature.

Syntheses of $LaPO_4$ have been realized by hydrothermal reaction (Anthony, 1957 ; Montel *et al.*, 1989) and by oxide calcination (Radominski, 1875 ; Mooney, 1948 ; Karkhanavala, 1956). On the other hand, syntheses of monazite containing uranium and thorium have only been performed by dry techniques : either by flux fusion method (Anthony, 1965) or by calcination, pelletization and crystallisation-sintering process (McCarthy *et al.*, 1978 ; Pepin *et al.*, 1981). Muto *et al.* (1959) obtained the product $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$ by heating synthetic ningyoite $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$-$1.5H_2O$ at 900°C under argon atmosphere. Pepin *et al.* (1981) synthetized phase-pure $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$ by ceramic techniques, at 1200°C, in a neutral atmosphere or a closed system.

The aim of the present study is to determine experimentally the substitution of La^{3+} by U^{4+} and Ca^{2+} in $LaPO_4$ in the system CaO-UO_2-$LaPO_4$-H_3PO_4 at 780°C, 200 MPa and at fO_2 conditions fixed by an Ni-NiO buffer. The crystal structure of $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ compounds with mole fraction x ranging from 0 to 0.5 was systematically determined. Similarly, the pure end-member $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$ was hydrothermally synthetized for the first time and its crystallographic characteristics were determined.

II. - MATERIALS AND METHODS

II.1. - Starting materials and sample preparation

The method used is similar to that of Anthony (1957). Gels of $La(OH)_3$ and $Ca(OH)_2$ were precipited by addition of NH_4OH to aqueous solutions of lanthanum chloride and calcium chloride, respectively. The precipitates were filtered off, washed with distilled water and heated at 600°C for 30 minutes. The chemicals used were :

- Pure H_3PO_4 Prolabo Rectapur.
- Powder of $UO_{2.12}$, Prolabo.
- $LaCl_3$, 6 H_2O Prolabo Rectapur.
- $CaCl_2$, 2 H_2O Merck Pro analysis.
- NH_4OH Prolabo RP Normapur.

Various amounts of $UO_{2.12}$ and CaO were mixed with the $La(OH)_3$ gel, in order to give mixtures La_2O_3, x(CaO, $UO_{2.12}$) with seven different x values ranging form 0 to 0.5. The mixtures were then homogeneized by systematic crushing and mixing in an agate mortar.

The double capsule technique was used. A mixture of 300 mg Ni-NiO and 100 mg of H_2O was loaded in a welded shut platinum capsule (30 mm long, 3.6 mm diameter, 0.1 mm wall). An outer gold capsule (60 mm long, 5 mm diameter, 0.1 mm thick wall) enclosed the platinum capsule, and initial reactants including 200 mg of orthophosphoric acid (30 m) and 150 mg of solids. The gold capsule was then welded shut. Pre-run rupture tests were systematically made by heating the gold capsules overnight in an oven at 120°C. Subsequent weighting checked for possibles leaks.

II.2. - High-temperature high-pressure experiments

Experiments were conducted at 780±15°C and 200±10 MPa, using cold-seal vessels (Frantz and Popp, 1979). Both conventional (5 minutes quench) and rapid quench bombs (1-2 seconds) were used. The vessels were externally heated in a horizontal furnace. Temperatures were measured with calibrated Ni-NiCr thermocouples in an external borehole of the autoclave. The temperature gradient between the two ends of a gold capsule (60 mm long, 5.8 mm OD) was approximately 15°C. A mixture of water and soluble oil was used as pressure medium. Total pressure was measured using a Heise gauge.

III. - ANALYTICAL METHODS

III.3. - Investigation of samples

After rapid quenching at room temperature and atmospheric pressure, the gold capsule was opened. The solid phase was extracted, washed with water and dried. The buffer was checked by X-ray diffractometry to determine whether any of the phases has been exhausted during the run.

III.2. - X-ray diffractometry

X-ray diffractograms were performed at 25°C on powder pattern, using copper Kα radiation (λ=1.5405Å) at ambiant conditions. This technique yielded a peak resolution with an uncertainty of ±0.005Å. The zero 2θ angle was checked after each diffractogram. A standardization of the diffractometer was realized two times a week with a quartz external standard. The difference between the theoretical and the real value of the diffraction angle was within 0.05°. Diffraction lines were indexed by comparison with the JCP-DS charts. Observed d-spacings were indexed on the basis of a primitive monoclinic unit cell. The cell parameters values have been refined using crystallographic computer programs.

III.3. - Electron microprobe

Quantitative determination of the composition of the solid phases was carried out on polished grain-mounts by using a CAMECA SX50 electron microprobe. An acceleration voltage of 15KeV, a 10 nA beam current and a short integration period (10 seconds) were used. The diameter of the analytical spot was 1μm. Standards used for the calibration were :

La La(Kα) from synthetic $(La_{0.221}Ce_{0,461}Pr_{0.044}Nd_{0.230}Sm_{0.020}Gd_{0.020})PO_4$ (Montel *et al.*, 1989).

P P(Kα) from synthetic $(La_{0.221}Ce_{0,461}Pr_{0.044}Nd_{0.230}Sm_{0.020}Gd_{0.020})PO_4$.

U U(Mα) from sintered $UO_{2.12}$.

Ca Ca(Kα) from synthetic $CaSiO_3$.

Oxygen contents were calculated by stoichiometry.

The dimension of crystals obtained from runs less than two weeks was up to five times smaller than the diameter of the analytical spot. In this case, analyses of crystals compositions led to more dispersed results (Table II.1).

III.4. - Transmission electron microprobe

The TEM investigations were made with a JEOL 100 CX instrument using 100

Table II.1 : Experimental conditions and composition of initial mixtures and final products

Run	T (°C)	Days nb.	Initial mixture	Aqueous phase	pH	P2O5 wt %	CaO wt %	La2O3 wt %	UO2 wt %	Total wt %	O at %	P at %	La at %	Ca at %	U at %
P 145	780	14	UO2-78%/CaO-22%	H3PO4=30m	<0	30.11±0.46	12.70±0.27	0.03±0.08	57.15±0.65	100.89±0.76	66.48	16.50	0.01	8.80	8.22
P 146	780	1	La(OH)3-60%/UO2-32%/CaO-8%	H3PO4=30m	<0	30.18±0.45	6.07±0.45	34.49±2.15	29.24±1.70	96.12±4.17	66.65	16.62	8.27	4.23	4.23
P 147	780	3	La(OH)3-60%/UO2-32%/CaO-8%	H3PO4=30m	<0	29.74±0.57	6.17±0.75	33.84±4.06	30.23±3.45	95.79±3.77	66.61	16.49	8.17	4.33	4.40
P 148	780	6	La(OH)3-60%/UO2-32%/CaO-8%	H3PO4=30m	<0	28.73±0.78	5.56±0.46	38.52±2.40	27.19±1.91	94.91±6.66	66.47	16.14	9.43	3.95	4.02
P 149	780	42	La(OH)3-60%/UO2-32%/CaO-8%	H3PO4=30m	<0	29.19±0.64	5.74±0.18	37.67±0.84	27.40±0.88	97.93±5.39	66.50	16.28	9.15	4.05	4.02
P 150	780	52	La(OH)3-60%/UO2-32%/CaO-8%	H3PO4=30m	<0	29.30±0.61	5.63±0.28	37.90±1.50	27.16±1.41	99.54±2.22	66.53	16.32	9.20	3.97	3.98
P 151	780	20	La(OH)3-60%/UO2-32%/CaO-8%	H3PO4=30m	<0	30.15±0.39	5.92±0.45	35.47±2.29	28.45±1.83	98.89±2.55	66.64	16.62	8.51	4.12	4.12
P 152	780	28	La(OH)3-60%/UO2-32%/CaO-8%	H3PO4=30m	<0	30.14±0.41	5.71±0.32	36.45±2.04	27.68±1.74	98.56±1.25	66.65	16.62	8.75	3.98	4.01
P 155	780	19	La(OH)3-80%/UO2-16%/CaO-4%	H3PO4=30m	<0	30.03±0.44	2.79±0.45	53.47±2.97	13.70±2.45	98.09±0.62	66.63	16.59	12.85	1.95	1.99
P 156	780	14	La(OH)3-60%/UO2-32%/CaO-8%	H3PO4=5m	<0	29.36±0.51	6.44±0.53	31.46±3.11	32.74±2.42	99.87±1.75	66.61	16.39	7.62	4.57	4.82
P 157	780	14	La(OH)3-80%/UO2-16%/CaO-4%	H3PO4=5m	<0	29.99±0.36	3.12±0.55	49.64±3.52	17.25±3.01	99.78±0.92	66.71	16.61	11.98	2.19	2.51
P 158	780	14	La(OH)3-37.5%/UO2-50%/CaO-12.5%	H3PO4=5m	<0	29.98±0.43	9.51±0.33	15.33±1.19	45.18±0.85	101.13±0.69	66.60	16.53	3.68	6.64	6.55
P 159	780	14	La(OH)3-8.13%/UO2-74%/CaO-17.87%	H3PO4=5m	<0	29.59±0.65	12.11±0.26	1.99±2.08	56.30±1.53	101.74±1.57	66.49	16.36	0.48	8.48	8.19
P 206	780 ΔT*	14	La(OH)3-88.5%/UO2+CaO-11.5%	H3PO4=30m	<0	30.20±0.34	1.27±0.14	62.38±0.76	6.15±0.64	99.70±0.42	66.65	16.62	14.96	0.88	0.89
P 207	780 ΔT*	14	La(OH)3-80%/UO2+CaO-20%	H3PO4=30m	<0	30.25±0.36	2.89±0.16	52.60±0.92	14.26±0.92	98.19±1.70	66.67	16.64	12.61	2.01	2.06
P 208	780 ΔT*	14	La(OH)3-60%/UO2+CaO-40%	H3PO4=30m	<0	30.19±0.41	5.08±0.36	40.59±1.82	24.14±1.34	99.98±0.45	66.64	16.61	9.73	3.54	3.49
P 209	780 ΔT*	14	La(OH)3-41.85%/UO2+CaO-58.15%	H3PO4=30m	<0	30.03±0.87	4.73±0.35	42.59±1.62	22.66±1.61	99.77±0.85	66.62	16.56	10.23	3.30	3.29
P 210	780 ΔT*	14	UO2-78%/CaO-22%	H3PO4=30m	<0	29.41±0.46	12.66±0.17	0.00±0.00	57.93±0.62	102.35±1.95	66.42	16.28	0.00	8.87	8.43
P 213	780	14	La(OH)3-88.5%/UO2+CaO-11.5%	H3PO4=30m	<0	30.31±0.39	1.44±0.21	61.11±1.41	7.15±0.99	98.25±0.82	66.67	16.66	14.64	1.00	1.03
P 214	780	14	La(OH)3-79.96%/UO2+CaO-20.04%	H3PO4=30m	<0	30.19±0.42	3.22±0.60	50.61±3.33	15.97±±2.91	98.76±1.53	66.67	16.63	12.14	2.25	2.31
P 215	780	14	La(OH)3-60%/UO2+CaO-40%	H3PO4=30m	<0	29.68±0.47	5.67±0.58	37.55±3.18	27.11±2.54	99.87±1.38	66.57	16.44	9.06	3.98	3.95
P 216	780	14	La(OH)3-41.85%/UO2+CaO-58.15%	H3PO4=30m	<0	29.66±0.78	8.19±0.41	23.32±1.40	38.83±2.12	98.62±2.81	66.55	16.42	5.63	5.74	5.65
P 217	780	14	UO2-78%/CaO-22%	H3PO4=30m	<0	29.20±0.25	12.71±0.24	0.00±0.00	58.09±0.10	103.44±0.61	66.39	16.21	0.00	8.93	8.48

* Experiments with a large temperature gradient between the two ends of the gold capsule (75°C)

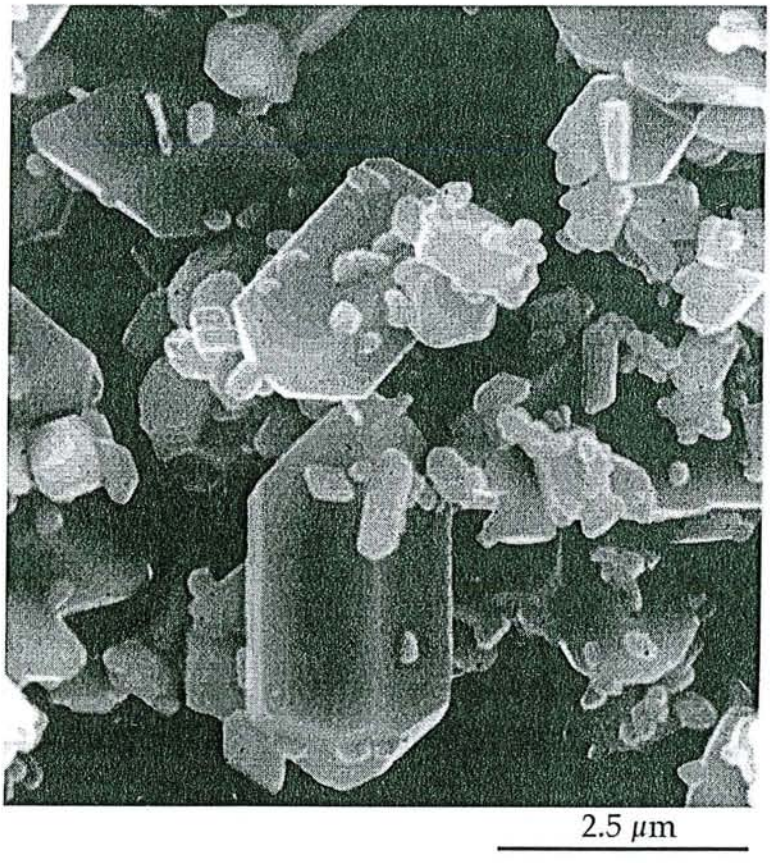


Figure II.1 : Photomicrography of crystals of $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ synthetized in 30*m* $[H_3PO_4]$, at 780°C, 200MPa and under reducing Ni-NiO buffer condition.

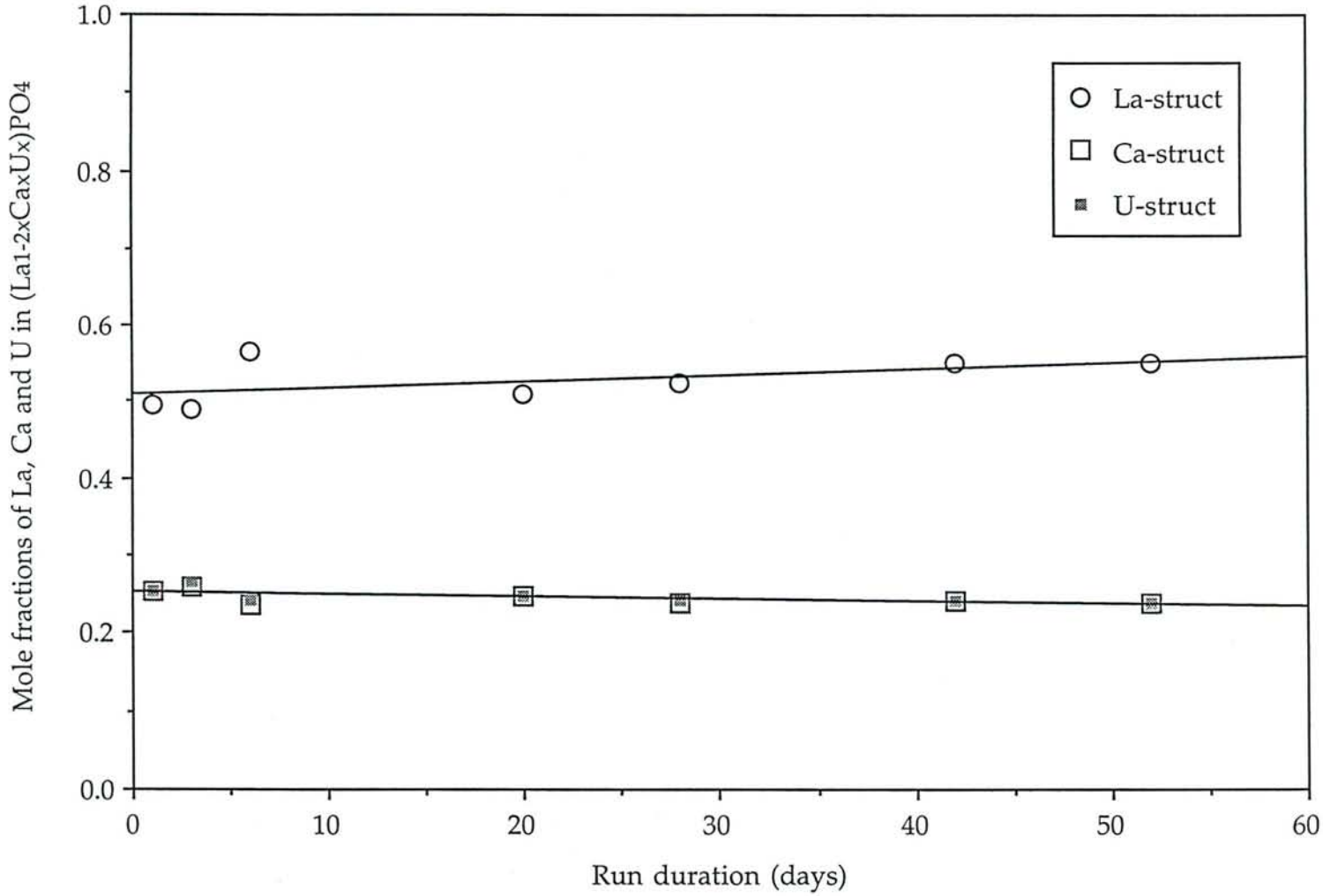


Figure II.2 : Substitution of uranium and calcium in $(La_{0.5}U_{0.25}Ca_{0.25})PO_4$ versus run duration.

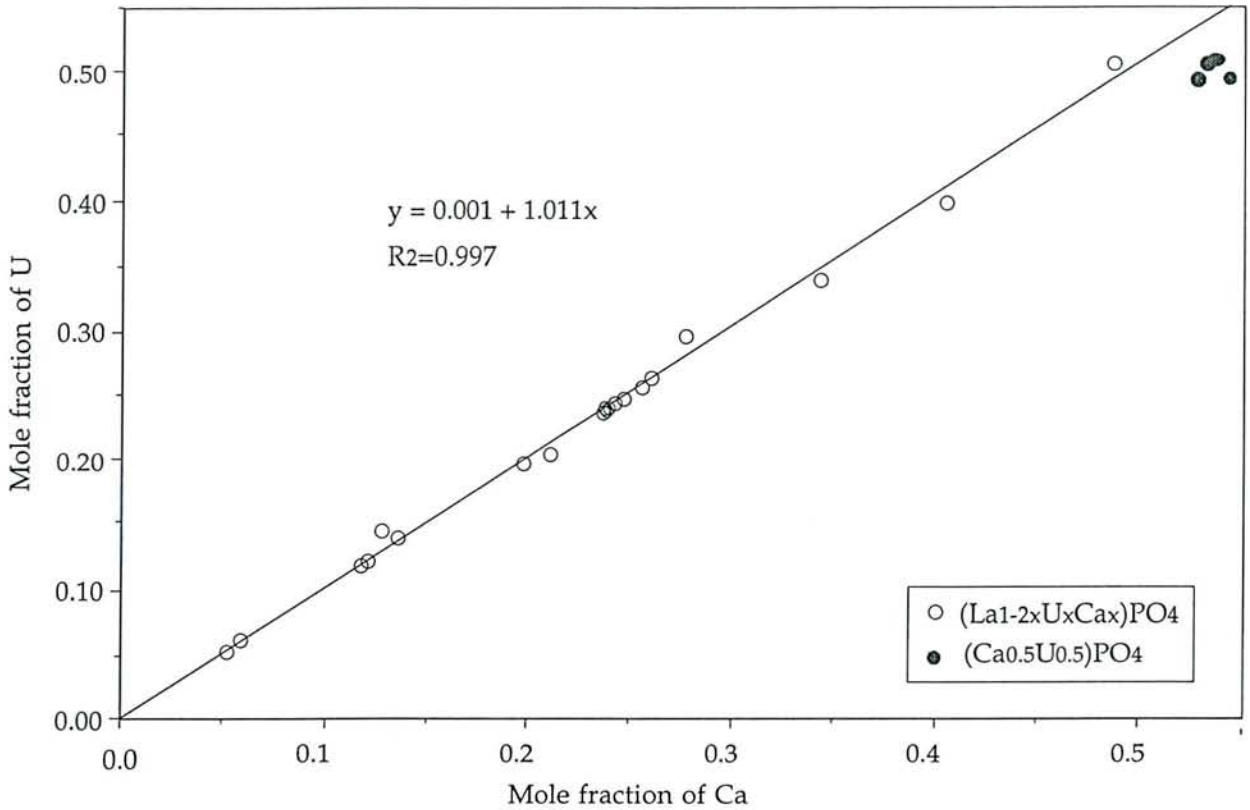


Figure II.3a : Linear correlation between mole fraction of uranium and those of calcium in synthetic $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ solid solution. R^2 = regression coefficient.

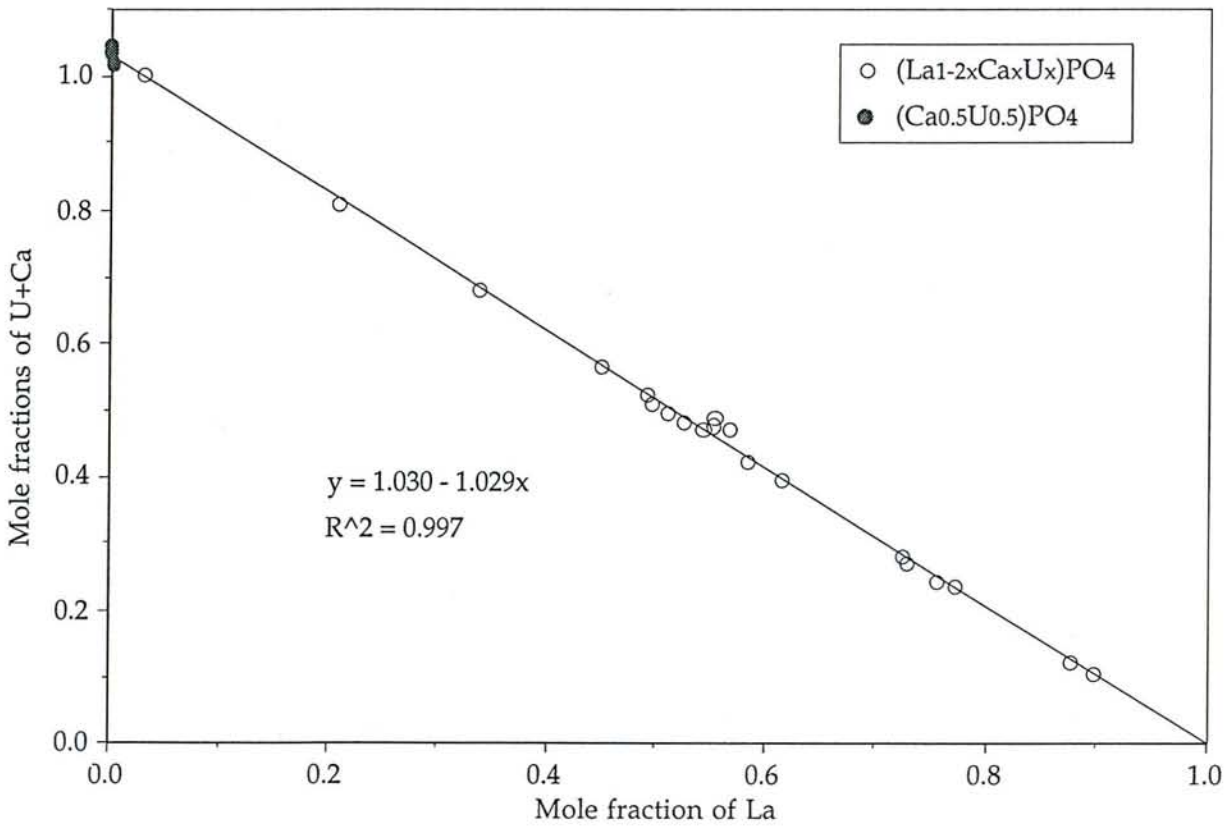


Figure II.3b : Linear correlation between mole fractions of uranium and calcium and those of lanthanum in synthetic $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ solid solution. R^2 = regression coefficient.

kV accelerating voltage. The analysis of the elements were performed throught the thickest particles. A synthetic monazite of known composition was used as an external standard. The elements analysed were P(Kα), La(Kα), Ca(Kα) and U(Mα).

IV. - RESULTS

IV.1. - Equilibrium conditions in the system

Monazites with seven different compositions of uranium and calcium have been synthetized. The experiments yielded small but well crystallized green monazites, ranging in size from 1 to 20 μm (figure II.1). Results obtained from electron microprobe analyses (table II.1) shows that the compositions of monazites were homogeneous after each run. The TEM investigations showed that the compounds synthetized are homogeneous at the scale of 10^5 nm^3. The variations of the distribution of U and Ca in monazite are less than 5% relative. No other discrete phase has been observed in the crystals. Crystals of UP_2O_7 always coprecipitates with uranium and calcium bearing monazites. Their origin can be attributed to an excess of uranium, in comparison with the Ca content in the initial mixture.

A kinetic study was carried out in order to determine the minimum run duration required to reach equilibrium. Results obtained (figure II.2) indicate that after one day, monazite has already crystallized and has incorporated all available uranium and calcium. For similar composition of initial mixtures, one day and one month runs provided monazite crystals with similar composition. Crystal size increased from 0.2 to 10 μm with increasing duration from one to 50 days (table II.1). Consequently, only monazite crystals obtained after two weeks experiments had size large enough (≥2μm) to be analyzed by electron microprobe.

Four experiments were conducted by maintaining a large temperature gradient (approximately 75°C) between the two ends of the gold capsule. This experimental condition led to the formation of gem-quality acicular crystals of uranium and calcium bearing monazite up to 200 μm long.

The solubility of monazite containing U and Ca in $[H_3PO_4]=30m$ could not be measured because this solid phase always coexisted with UP_2O_7 crystals.

IV.2. - Mechanism of uranium and calcium insertion in $LaPO_4$

A good one-to-one relationship between U (at%) and Ca (at%) in the monazites synthetized in the present study shows that the same numbers of U and Ca atoms were incorporated in the structure of $LaPO_4$ (figure II.3a). A linear correlation was also obtained between La (at%) and [U (at%) + Ca (at%)] (figure

Table II.2 : Cristallographic data for (Ca0.5U0.5)PO4

d(observed)* (Å)	d(observed)** (Å)	d(calculed) (Å)	h	k	l	h	k	l
5.14	4.96	5.122	-1	0	1			
4.70	4.76	4.695	1	1	0			
4.58	4.57	4.581	0	1	1			
4.11	4.09	4.098	-1	1	1			
4.03	4.00	4.002	1	0	1			
3.42	3.400	3.416	0	2	0			
3.24	3.222	3.225	2	0	0			
3.03	3.025	3.018	1	2	0			
2.919	2.919	2.915	2	1	0			
2.817	2.811	2.807	0	1	2	-1	1	2
2.564	2.561	2.555	-2	0	2			
2.402	2.395	2.386	1	1	2	-2	1	2
2.350	2.349	2.342	2	2	0			
2.208	2.204	2.197	-3	0	1			
2.142	2.139	2.131	0	3	1			
2.102	2.113	2.105	-1	0	3			
2.077	2.074	2.068	2	2	1			
1.920	1.921	1.912	2	1	2			
1.893	1.896	1.886	3	0	1			
1.860	1.857	1.846	-2	3	1			
1.836	1.836	1.826	1	0	3			
1.822	1.822	1.812	3	2	0			
1.758	1.763	1.752	0	2	3			
1.736	1.732	1.721	-3	2	2			
1.703	1.702	1.691	1	3	2	-2	3	2

* From (Ca0.5U0.5)PO4 synthetized at T=780°C, P=200MPa, in [H3PO4]=30m.
** From (Ca0.5U0.5)PO4 heated at 1200°C in air for 2 hours.

II.3b). The different correlations obtained between U, Ca and La, the systematic presence of the mineral UP_2O_7 in the gold capsule with monazite after reaction and the low fO_2 value fixed by the Ni-NiO buffer (Chou, 1978 ; Calas, 1979 ; Peiffert *et al.*, 1994) show that U inserted in the monazites can only be tetravalent. Furthermore, Kelly *et al.* (1981) determined by optical absorption spectrophotometry that the valence state of U in synthetic monazite is primarily tetravalent. Thus, charge compensation for the U^{4+} <-> La^{3+} substitution is realized by Ca^{2+} <-> La^{3+} substitution. This type of charge compensation mechanism confirms the proposition of Bowie and Horne (1953) and Frondel (1948) to explain the calcium-thorium substitution in natural monazites. The substitution reaction can be written:

$$LaPO_4 + x\,U^{4+} + x\,Ca^{2+} = (La_{1-2x}\,U_x\,Ca_x)PO_4 + 2x\,La^{3+} \qquad (3)$$

The mole fraction x is defined by the ratio :

$$x = U(at\ \%)\ /\ [La(at\ \%) + Ca(at\ \%) + U(at\ \%)] \qquad (4)$$

where :

U(at %) is the atomic percentage of U in the synthetized monazites,
Ca(at %) is the atomic percentage of Ca in the synthetized monazites,
La(at %) is the atomic percentage of La in the synthetized monazites.

This type of substitution mechanism was proposed before this study by Brouand and Cuney (1990). These authors has performed a mono and multi variable statistical analysis on more than 500 electron microprobe analysis on monazites. They showed that a coupled substitution of U and Th with Ca allows a large insertion of radioelements in natural monazites. In this work, monazites containing uranium and calcium were synthetized between the two compositions $LaPO_4$ and $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$.

IV.3. - Synthesis of the compound $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$

The pure end-member $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$ was hydrothermally synthetized from an homogeneous stœchiometric mixture of $UO_{2.12}$ and CaO in $[H_3PO_4]=30m$. At T=780°C, P=200MPa and fO_2 buffered by Ni-NiO, $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$ is stable in the range 5-30m H_3PO_4. The compound $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$ does not form in $[H_3PO_4]\leq 1m$ and in H_3PO_4-KH_2PO_4 solution, pH=2.2 (T=780°C, P=200 MPa).

The composition of the compound $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$ was determined by electron microprobe analysis. The analysis always yield to an excess of Ca^{2+} in the compound formula and the total oxide weight determined is always higher than 100. MET microphotographs do not show the presence of Ca-bearing microphases in the structure at the nanometer level.

Table II.3 : Data for the unit-cell constants of (La1-2xUxCax)PO4

Run	Compound	x	a0 (Å)	Δa0	b0 (Å)	Δb0	c0 (Å)	Δc0	β0 (°)	Δβ0 (°)	V0 (Å3)	ΔV0	Reference
	LaPO4	0,000	6,790		7,040		6,470		104,400		299,000		Bowie and Hornes, 1953
	LaPO4	0,000	6,837		7,077		6,510		103,240		306,500		Pepin and Vance, 1981
	LaPO4	0,000	6,825		7,057		6,482		103,210		303,900		Mullica et al., 1984
	LaPO4	0,000	6,682		7,044		6,539		104,250		307,200		Montel et al., 1989
P20	LaPO4	0,000	6,824	0,007	7,056	0,010	6,495	0,010	103,310	0,119	304,343	1,329	This work (*)
P60	LaPO4	0,000	6,822	0,005	7,070	0,003	6,486	0,005	103,278	0,077	304,441	0,680	"
P61	LaPO4	0,000	6,819	0,007	7,061	0,005	6,486	0,005	103,267	0,102	303,938	0,903	"
P62	LaPO4	0,000	6,819	0,006	7,057	0,005	6,496	0,008	103,295	0,120	304,181	0,996	"
P63	LaPO4	0,000	6,815	0,007	7,057	0,006	6,497	0,007	103,252	0,112	304,172	1,017	"
P206	(La0.894U0.053Ca0.053)PO4	0,053	6,823	0,003	7,057	0,003	6,498	0,005	103,316	0,061	304,441	0,565	"
P213	(La0.870U0.065Ca0.065)PO4	0,065	6,830	0,007	7,064	0,008	6,491	0,005	103,375	0,101	304,637	0,992	"
	(REE0.800U0.100Ca0.100)PO4	0,100	6,725	0,001	6,938	0,001	6,415	0,001	103,700		290,800		McCarthy et al., 1978
P207	(La0.755U0.123Ca0.120)PO4	0,122	6,811	0,012	7,049	0,018	6,479	0,018	103,411	0,240	302,561	2,168	This work (*)
P214	(La0.727U0.138Ca0.135)PO4	0,136	6,790	0,007	7,015	0,004	6,476	0,005	103,424	0,104	300,035	0,838	"
P157	(La0.644U0.128Ca0.128)PO4	0,128	6,756	0,012	7,004	0,009	6,440	0,009	103,446	0,203	296,354	1,544	"
	(REE0.600U0.200Ca0.200)PO4	0,200	6,716	0,001	6,925	0,001	6,408	0,001	103,760		289,500		McCarthy et al., 1978
P208	(La0.581U0.208Ca0.211)PO4	0,210	6,766	0,005	6,982	0,005	6,446	0,006	103,598	0,009	295,974	0,800	This work (*)
P148	(La0.546U0.227Ca.227)PO4	0,227	6,742	0,013	6,955	0,010	6,431	0,008	103,664	0,199	293,029	1,543	"
P150	(La0.538U0.231Ca0.231)PO4	0,231	6,733	0,006	6,951	0,010	6,432	0,008	103,614	0,168	292,547	1,210	"
P215	(La0.533U0.234Ca0.233)PO4	0,234	6,757	0,005	6,966	0,006	6,456	0,005	103,690	0,121	295,240	0,980	"
P149	(La.532U0.234Ca0.234)PO4	0,234	6,733	0,010	6,958	0,007	6,420	0,010	103,565	0,201	292,383	1,381	"
P147	(La0.488U0.256Ca0.256)PO4	0,256	6,734	0,007	6,947	0,008	6,430	0,010	103,603	0,130	292,388	1,202	"
P146	(La0.484U0.258Ca0.258)PO4	0,258	6,732	0,008	6,948	0,006	6,432	0,007	103,720	0,151	292,240	1,125	"
P156	(La0.456U0.272Ca0.272)PO4	0,272	6,718	0,008	6,948	0,009	6,426	0,010	103,723	0,190	291,374	1,403	"
P216	(La0.331U0.332Ca0.337)PO4	0,333	6,725	0,008	6,939	0,010	6,422	0,008	103,879	0,127	290,925	1,218	"
P158	(La0.206U0.397Ca0.397)PO4	0,397	6,688	0,009	6,883	0,008	6,380	0,011	104,073	0,179	284,828	1,375	"
P210	(U0.487Ca0.513)PO4	0,500	6,661	0,007	6,851	0,008	6,360	0,010	104,134	0,133	281,438	1,182	"
P212	(Ca0.5U0.5)PO4	0,500	6,673	0,007	6,852	0,008	6,364	0,015	104,068	0,187	282,274	1,464	"
P145	(Ca0.5U0.5)PO4	0,500	6,653	0,007	6,845	0,009	6,356	0,009	104,025	0,143	280,797	1,183	"

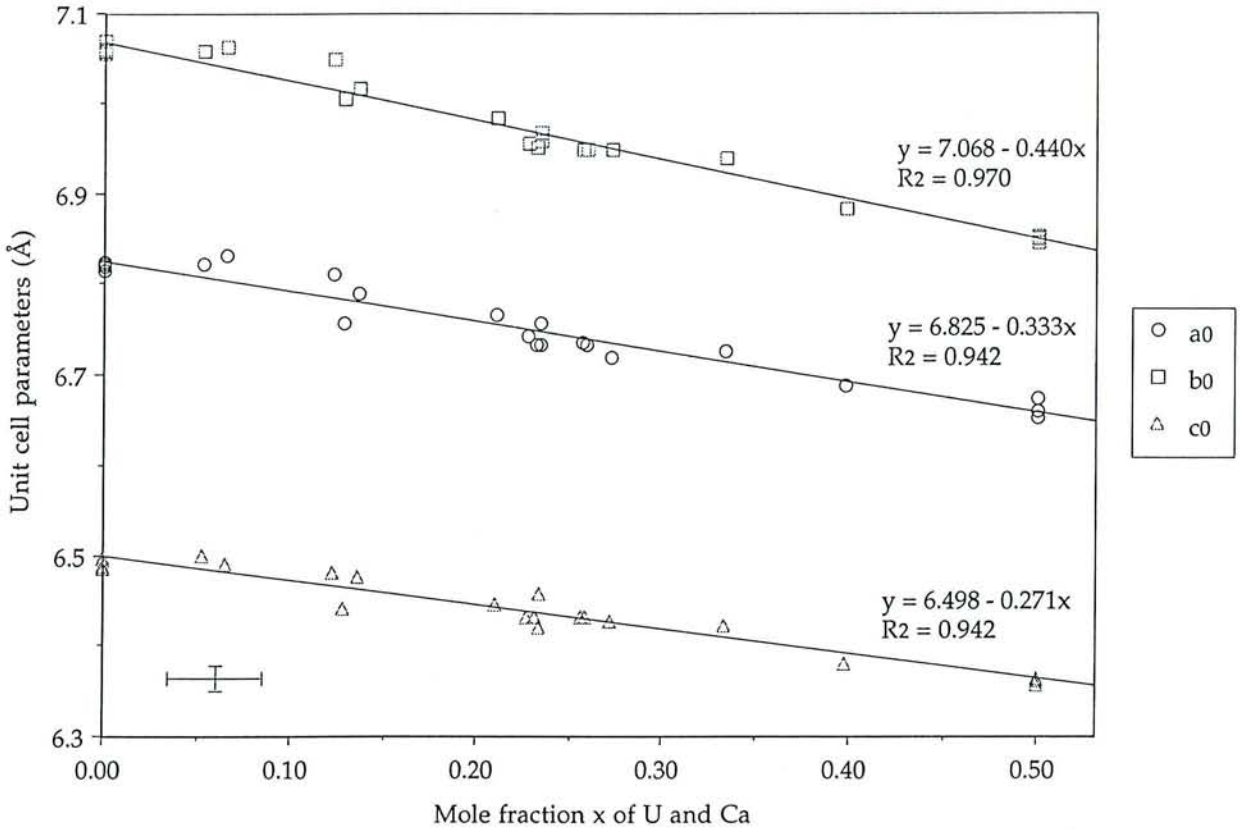


Figure II.4a : Linear correlation between unit-cell parameters (a_0, b_0, c_0) (Å) of synthetic $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ solid solution plotted and mole fractions x of uranium and calcium. R^2 = regression coefficient. The cross in the left lower corner of the diagram gives the maximum error in the unit-cell parameters and the maximum 1σ in the mole fraction data.

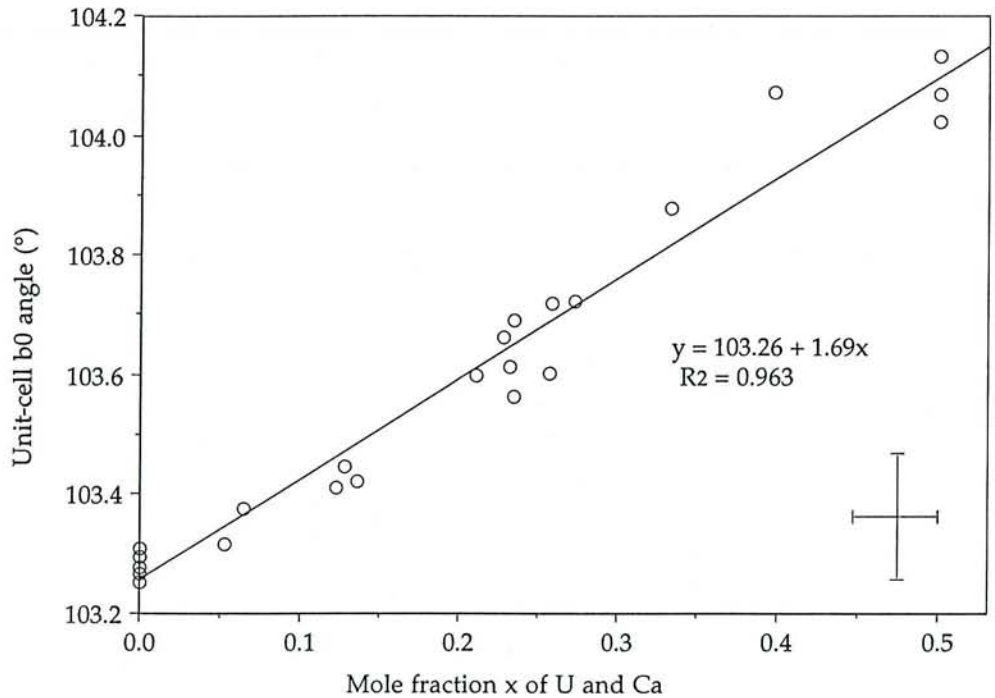


Figure II.4b : Linear correlation between unit-cell angle β_0 of synthetic $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ solid solution and mole fractions x of uranium and calcium. R^2 = regression coefficient. The cross in the right lower corner of the diagram gives the maximum error in the unit-cell angle and the maximum 1σ in the mole fraction data.

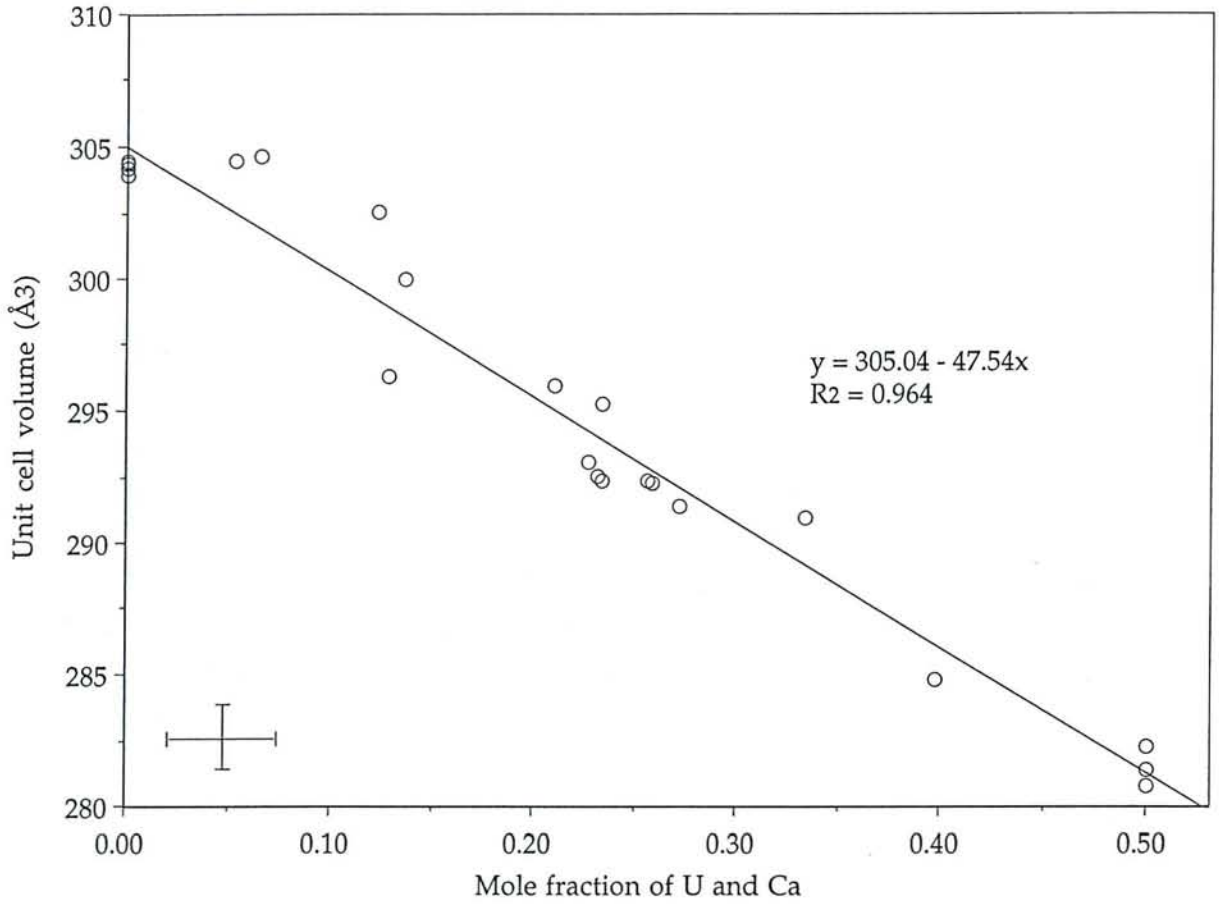


Figure II.4c : Variations of unit-cell volume V_0 of synthetic $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ solid solution versus mole fractions of uranium and calcium. R^2 = regression coefficient. The cross in the left lower corner of the diagram gives the maximum error in the unit-cell volume and the maximum 1σ in the mole fraction data.

Table II.4 : Ionic radii of cations in the ninefold coordination

Ion	"ionic radii" (Å)*
Ca2+	1.18
La3+	1.216
U4+	1.05

* Shannon, 1976

The size of the crystals is in the range 5-10μm. They were obtained by maintaining a temperature gradient of approximately 75°C between the two ends of the gold capsule. X-ray data obtained from powder pattern show that this compound is isostructural with high-temperature monoclinic monazite (see on table II.2). Cell parameters were calculated from the value of identified peaks. Lattice constants are : a_0=6.654(6)Å, b_0=6.840(8)Å, c_0=6.359(6)Å and β_0=103.98(11)°.

The crystals obtained were heated at 1200°C for 2 hours in air. The compound did not decompose or oxidize, as describe by Muto *et al.* (1959). At the contrary, small crystals were agglomerated to form larger crystals. The values of X-ray powder peaks are reported on table II.2. They also present the same composition $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$ and a monoclinic structure.

IV.4. - The $LaPO_4$ - $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$ solid solution

X-ray data obtained on the synthetized solid phases are similar to the high-temperature monazite X-ray data (Pepin and Vance, 1981). Refined unit cell parameters for $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ have been calculated for different values of the mole fraction x, from the peak values identified without any doubt. Results are presented in table II.3, compiled with some data for natural monazites. Unit cell constants and unit cell volumes are plotted against the mole fraction x of U and Ca in $LaPO_4$ (figure II.4a to II.4c). The plots show that the unit cell parameters decrease linearly with the increase of the uranium-calcium substitution in $LaPO_4$. This decrease results from increasing substitution of elements (U(IV) and Ca) with smaller ionic radii. The ionic radii of U^{4+}, Ca^{2+} and La^{3+} are given in table II.4 (Shannon, 1976). These results show that a complete solid solution exists between the two pure end-members $LaPO_4$ and $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$ at 780°C, 200MPa and f_{O2} buffered by Ni-NiO.

V. - DISCUSSION

In the intermediate compounds $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$, 2x La^{3+} cations are replaced in the monazite unit cell by x U^{4+} and x Ca^{2+} cations. The average cation site contains (1-2x) La^{3+}, x U^{4+} and x Ca^{2+}. The average ionic radii of the cation site in $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ can be expressed by the equation :

$$r^{IX}_{Cat^{3+}} = (1-2x)\, r^{IX}_{La^{3+}} + x\, r^{IX}_{U^{4+}} + x\, r^{IX}_{Ca^{2+}} \qquad (5)$$

Where $r^{IX}_{La^{3+}}$, $r^{IX}_{U^{4+}}$ and $r^{IX}_{Ca^{2+}}$ are the ionic radii of La^{3+}, U^{4+} and Ca^{2+} in the nine-fold coordination, respectively (from Shannon, 1976).

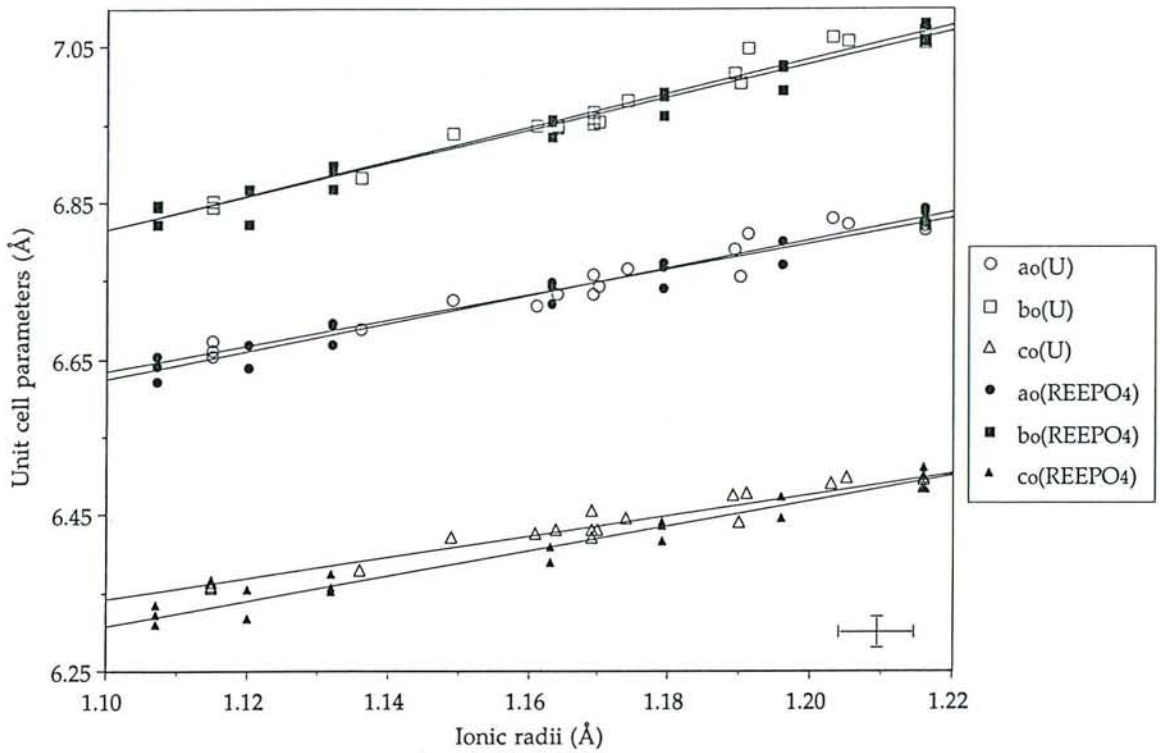


Figure II.5a : Unit-cell parameters plotted as a function of the ionic radii of REE^{3+} in $REEPO_4$ and the average ionic radii of the cation site in $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$. The cross in the right lower corner of the diagram gives the maximum error in the unit-cell parameters and the maximum 1σ in the ionic radii data.

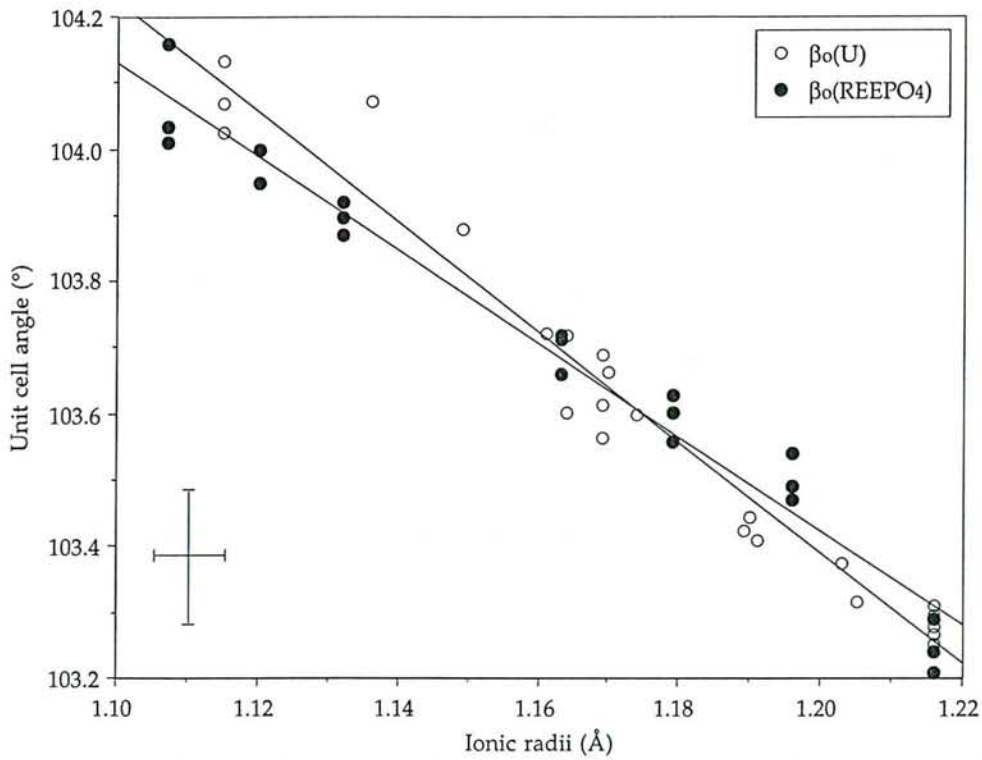


Figure II.5b : Unit-cell angles plotted as a function of the ionic radii of REE^{3+} in $REEPO_4$ and the average ionic radii of the cation site in $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$. The cross in the left lower corner of the diagram gives the maximum error in the unit-cell angle and the maximum 1σ in the ionic radii data.

The experimental values of the unit-cell parameters of synthetized $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ compounds have been plotted versus the average ionic radius of the cation site in figures II.5a and II.5b. The following linear correlations have been established:

$$a_0 = 1.652\, r^{IX}_{Cat^{3+}} + 4.816 \quad (6)$$

$$b_0 = 2.182\, r^{IX}_{Cat^{3+}} + 4.414 \quad (7)$$

$$c_0 = 1.342\, r^{IX}_{Cat^{3+}} + 4.866 \quad (8)$$

$$\beta_0 = -8.353\, r^{IX}_{Cat^{3+}} + 113.41 \quad (9)$$

The correlations (6), (7), (8) and (9) show that the decrease of the unit cell constants results from the contraction of the cation site in the $LaPO_4$ structure. Similar equations can be established from the relationship between the unit cell parameters (Pepin and Vance, 1981 ; Beall *et al.*, 1981 ; Mullica *et al.*, 1984 ; Mullica *et al.*, 1985a ; Mullica *et al.*, 1985b) of $REEPO_4$ and the ionic radii of the REE^{3+} cations :

$$a_0 = 1.773\, r^{IX}_{REE^{3+}} + 4.674 \quad (10)$$

$$b_0 = 2.135\, r^{IX}_{REE^{3+}} + 4.466 \quad (11)$$

$$c_0 = 1.612\, r^{IX}_{REE^{3+}} + 4.534 \quad (12)$$

$$\beta_0 = -7.069\, r^{IX}_{REE^{3+}} + 111.91 \quad (13)$$

The comparison of the equations (6), (7), (8), and (9) with equations (10), (11), (12) and (13) shows that the rates of contraction of the three unit cell parameters a_0, b_0 and c_0 are identical in $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ and in the $REEPO_4$ series. The assemblage of the uranium and calcium cations in monazite does not distort the unit cell of $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$. Thus, it can be concluded that the atoms of U and Ca incorporated in monazite do not present any specific ordering. The study of the structure of $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$ should allow the determination of the exact position of the atoms in the unit-cell and will provide informations relative to the type of ordering existing in $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$.

The ability of $LaPO_4$ to accommodate extensive uranium-calcium substitution may be due to the irregular coordination existing around La^{3+} ions which does not place severe symmetry constraints on the cations (Beall *et al.*, 1981).

VI. - GEOLOGICAL AND ENVIRONMENTAL IMPLICATIONS

The experimental results show that there is no crystal-chemical limitation for the insertion of uranium in monazite in pressure and temperature conditions corresponding to those of granitic magmas, provided that sufficient amounts of calcium and reducing conditions are available to maintain uranium in the tetravalent state. The limitations mainly result from the low amounts of uranium dissolved in geologic fluids and silicate melts and the fluid/monazite and melt/monazite partition cœfficients of uranium.

Monazite was proposed (McCarthy *et al.*, 1978 ; Boatner and Beall, 1978 and Boatner and Sales, 1988, for example) to be an ideal host for the actinides contained in nuclear wastes. The stability of the complete solid solution between $LaPO_4$ and $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$ shows that the capacity of monazite to incorporate uranium is infinite. Further works are necessary to determine the $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ most stable composition in different systems. The hydrothermal synthesis method allows the crystallization of uranium and calcium-rich monazite from at least T=300°C, P=30MPa.

VII. - CONCLUSIONS

Results obtained from the present study are as follows :

1) The end-member $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$ has been hydrothermally synthetized for the first time from a mixture of $CaO+UO_{2.12}$, in 5-30*m* [H_3PO_4], at 780°C, 200MPa and under reducing condition (Ni-NiO buffer).

2) The substitution of uranium and calcium in (La)-monazite occurs by substitution of two atoms of lanthanum by each uranium and calcium atoms.

3) A complete solid solution has been experimentally determined between the two end-members $LaPO_4$ and $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$ of the system $CaO-UO_2-La_2O_3-H_3PO_4$ at 780°C and 200MPa. The incorporation of both U and Ca in $LaPO_4$ structure is achieved after only one day run. The unit cell parameters a_0, b_0, c_0 and β_0 decrease linearly from $LaPO_4$ to $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$ indicating a regular contraction of the unit cell with increasing substitution of uranium and calcium.

4) New data for the understanding of the solid state properties of mixed uranium-calcium phosphate systems are obtained in view of the long-term storage of radioelements in monazite.

REFERENCES

Anthony J. W. (1957) Hydrothermal synthesis of monazite. *American Mineralogist*, **42**, 904.

Anthony J. W. (1965) Crystal morphology of thorium-bearing synthetic monazite. *American Mineralogist*, **50**, 1421-1431.

Beall G. W., Boatner L. A., Mullica D. F. and Milligan W. O. (1981) The structure of cerium orthophosphate, a synthetic analogue of monazite. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **43**, 101-105.

Boatner L. A. and Sales B. C. (1988) Radioactive waste forms for the future : Monazite, *W. Lutze and R. C. Ewing, Ed.* , 495-564, North Holland.

Boatner L. A. and Beall G. W. (1978) Letter to the U.S. Department of Energy on 28 april 1978, detailing possible uses of monazite as an alternative to borosilicate glass.

Bowie S. H. U. and Horne J. E. T. (1953) Cheralite, a new mineral of the monazite group. *Mineralogical Magazine*, **30**, 93-99.

Brouand M. and Cuney M. (1990) Substitution des radioéléments dans la monazite des granites hgyperalumineux. Conséquences pour la définition de leur potentialité métallogénique. *Bulletin de la société Française de Minéralogie et de Cristallographie*, **2/3**, 124-125.

Calas G. (1979) Etude expérimentale du comportement de l'uranium dans les magmas, états d'oxydation et de coordinence. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **43**, 1521-1531.

Chou I. M. (1978) Calibration of oxygen buffers at elevated pressures and temperatures using the hydrogen fugacity sensor. *American Mineralogist*, **63**, 690-703.

Frantz J. D. and Popp R. K. (1979) Mineral-solution equilibria - I An experimental study of complexing and thermodynamic properties of aqueous $MgCl_2$ in the system MgO-SiO_2-H_2O-HCl. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **43**, 1223-

1239.

Frondel C. (1948) : Systematic mineralogy of uranium and thorium. *US Geological Survey Bulletin*, **1064**, 151-152.

Gramaccioli C. M. and Segalstad T. V. (1978) A uranium- and thorium-rich monazite from a South-Alpine pegmatite at Piona, Italy. *American Mineralogist*, **63**, 757-761.

Karkhanavala M. D. (1956) The synthesis of huttonite and monazite. *Current Science*, **5**, 166-167.

Kelly K. L., Beall G. W.,Young J. P. and Boatner L. A. (1981) he Scientific Basis For Nuclear Waste Management : Valence states of actinides in synthetic monazites. *J. G. Moore, Ed.*, **3**, 189-195, Plenum, New-York.

McCarthy G. J., White W. B. and Pfoertsch D. E. (1978) Synthesis of nuclear waste monazite, ideal actinide hosts for geological disposal. *Material Research Bulletin*, **13**, 1239-1245.

Montel J. M., Lhote F. and Claude J. M. (1989) Monazite end-members and solid solutions : synthesis, unit-cell characteristics and utilisation as microprobe standards. *Mineralogical Magazine*, **53**, 120-123.

Mooney R. C. L. (1948) Crystal structures of a series of rare-earth phosphates. *Journal of Chemical Physics*, **16**, 1003.

Mullica D. F., Milligan W. O., Grossie D. A., Beall G. W. and Boatner L. A. (1984) Ninefold coordination in $LaPO_4$: pentagonal interpenetrating tetrahedral polyhedron. *Inorganica Chimica Acta*, **95**, 231-236.

Mullica D. F., Grossie D. A., and Boatner L. A. (1985a) Coordination geometry and structural determinations of samarium orthophosphate, europium orthophosphate and gadolinium orthophosphate. *Inorganica Chimica Acta*, **109 (2)**, 105-110.

Mullica D. F., Grossie D. A. and Boatner L. A. (1985b) Structural refinements of praseodinium orthophosphate and neodinium orthophosphate. *Journal of Solid State Chemistry*, **58 (1)**, 71-77.

Muto T., Meyrowitz R., Pommer A. M. and Murano T. (1959) Ningyoite, a new uranous phosphate mineral from Japan. *American Mineralogist*, **44**, 633-650.

Overstreet W. C. (1967) The geologic occurence of monazite. *US Geological Survey Professional Paper*, **530**, 327 p.

Peiffert C., Cuney M. and Nguyen-Trung C. (1994) Uranium in granitic magmas - Part 1 : Experimental determination of uranium solubility and fluid melt. Partition cœfficient in the uranium oxide - haplogranite - H_2O - Na_2CO_3 system at 720 - 770°C, 2 KBar. Geochimica and Cosmochimica Acta, 58 (11), 2495-2507.

Pepin G. J. and Vance E. R. (1981) Crystal data for rare earth orthophosphates of the monazite structure-type. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **43 (11)**, 2807-2809

Pepin G. J., Davis D. D., McCarthy G. J. and Vance E. R. (1981) Crystal chemistry of some monazite-structured phosphates and silicates. *Report 1981, DOE/ET/41 900-7, ESG-EOG-13 351*, 37 p.

Radominski M. F. (1875) Reproduction artificielle de la monazite et de la xénotime. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences*, Paris, **80**, 304-307.

Shannon R. D. (1976) : Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, **A32**, 751-767.

CHAPITRE III

EXPERIMENTAL STUDY OF THE SOLID SOLUTION BETWEEN $LaPO_4$ AND $(Ca_{0.5}Th_{0.5})PO_4$ AT 780°C AND 200 MPA

Experimental study of the complete solid solution between $LaPO_4$ and $(Ca_{0.5}Th_{0.5})PO_4$ at 780°C and 200MPa

RENAUD PODOR and MICHEL CUNEY

CREGU, GdR CNRS - CREGU n° 77
B. P. 23, 54501 Vandœuvre-Les-Nancy Cedex, France

In preparation for *American Mineralogist*

ABSTRACT

$LaPO_4$ monazite prepared at T=780°C, P=200MPa, under hydrothermal conditions $[H_3PO_4]=30m$, was observed to incorporate Th^{4+} with and without Ca^{2+} charge compensation. A complete solid solution has been obtained in the above given conditions between the two pure end-members $LaPO_4$ and $(Ca_{0.5}Th_{0.5})PO_4$. A limited solid solution up to 7.45(1.12) wt% exists between $LaPO_4$ and ThP_2O_7. The geometrical conditions for the stability of the compounds $(A^{3+}_{1-2x}B^{2+}_{x}C^{4+}_{x})PO_4$ in the monazite structure-type are determined by two parameters $r_{average} = (1-2x)\, r^{IX}_{A3+} + x\, r^{IX}_{B2+} + x\, r^{IX}_{C4+}$ and $r_{ratio} = \dfrac{(1-2x)\, r^{IX}_{A3+} + x\, r^{IX}_{B2+}}{(1-2x)\, r^{IX}_{A3+} + x\, r^{IX}_{C4+}}$. The stability of solid solutions between $REEPO_4$ (REE^{3+} = La^{3+} to Gd^{3+}) and $(Ca_{0.5}An_{0.5})PO_4$ (An^{4+} = Th^{4+} to Cm^{4+}) is predicted.

I. - INTRODUCTION

Natural monazite is a mixed lanthanide orthophosphate $REEPO_4$ with REE = La, Ce, Nd..., containing significant amounts of radioelements in his bulk (Gramaccioli and Segalstad, 1978). Monazite is the principal thorium ore and a major REE ore. Thorium (as ThO_2) is generally present in monazite to the extent of 5 - 30% of the metal content expressed as oxides (Boatner and Sales, 1988).

Natural insertion of thorium in the lattice of $REEPO_4$ involves two types of substitutions : 1) the replacement of PO_4^{3-} by SiO_4^{4-} compensates the electrical imbalance

created by the substitution of Th^{4+} for REE^{3+}. 2) coupled substitution of Ca^{2+} also exists to maintain electrical charge balance (Anthony, 1965 ; McCarthy *et al.*, 1978). Such a mineral may also be viewed as a solid solution between $(M_{0.5}Th_{0.5})PO_4$ and $LnPO_4$. Hikichi et al. (1978) experimentally showed the existence of complete solid solutions in the systems $CePO_4$ - $ThSiO_4$ and $CePO_4$ - $(Ca_{0.5}Th_{0.5})PO_4$ at 1400°C and 1 atm.

This study consists in the hydrothermal synthesis in geologic conditions (780°C, 200MPa) and the caracterization by X-ray diffraction of the solid solution between the two pure end members $LaPO_4$ and $(Ca_{0.5}Th_{0.5})PO_4$. The geometrical conditions for the stability of the compounds $(A^{3+}_{1-2x}B^{2+}_{x}C^{4+}_{x})PO_4$ in the monazite structure-type and the stability of solid solutions between $REEPO_4$ (REE^{3+} = La^{3+} to Gd^{3+}) and $(Ca_{0.5}An_{0.5})PO_4$ (An^{4+} = Th^{4+} to Cm^{4+}) are discussed.

II. - MATERIALS AND METHODS

The method used for the preparation of thorium- and calcium-rich monazites is not fundamentally different from that of Anthony (1957). Gels of determined quantities of $La(OH)_3$, $Ca(OH)_2$ and $Th(OH)_4$ were coprecipited by addition of NH_4OH to an aqueous solution containing determined stoechiometric proportions of lanthanum chloride, calcium chloride and thorium nitrate. The precipitates were dried and calcinated at 600°C for 30 minutes.

Samples for high-temperature high-pressure experiments were prepared by loading 200 mg orthophosphoric acid 30*m* and 150 mg of solids in a gold capsule. Experiments were investigated at 780±15°C and 200±1 MPa in cold seal vessels (Chapter II).

III. - ANALYTICAL METHODS

Transmission electron microprobe

The TEM analyses were carried out with a JEOL 100 CX instrument using a 100 kV accelerating voltage, in order to determine the composition of thorium-bearing monazites of less than one micrometer diameter. The elemental analyses were performed through the thickest particles. A synthetic monazite of known composition was used as external standard. P, La, Ca and Th were analysed.

The other analytical methods (microprobe, X-ray diffraction) have been used in the same conditions as described in chapter II.

Table III.1 : Run conditions and composition of initial mixtures and final products

Run	T (°C)	Days nb.	Initial mixture	Aqueous phase	pH	P2O5 wt %	CaO wt %	La2O3 wt %	ThO2 wt %	Total wt %	O at %	P at %	La at %	Th at %	Ca at %	Th/Ca
P193	780	14	(La0.38Th0.31Ca0.31)-oxide mixture	H3PO4=30m	<0	30.06±0.72	7.57±0.53	26.32±2.85	36.05±2.17	94.22±4.31	66.61	16.5	6.3	5.32	5.26	1.01
P194	780	14	(La0.2Th0.4Ca0.4)-oxide mixture	H3PO4=30m	<0	30.46±0.24	9.39±0.74	16.12±4.30	44.03±3.57	98.49±2.15	66.64	16.6	3.83	6.45	6.48	1.00
P204	780	14	(La0.28Th0.36Ca0.36)-oxide mixture	H3PO4=30m	<0	30.04±0.39	5.14±0.35	39.21±1.49	25.61±1.04	97.73±3.30	66.66	16.55	9.41	3.79	3.58	1.06
P205	780	14	(Th0.5Ca0.5)-oxide mixture	H3PO4=30m	<0	30.44±0.47	12.49±0.48	0.00±0.00	57.07±0.85	99.40±4.37	66.56	16.53	0,00	8.33	8.58	0.97
P221	780 ΔT*	14	(La0.2Th0.4Ca0.4)-oxide mixture	H3PO4=30m	<0	30.27±0.46	10.17±0.35	12.01±2.03	47.54±1.91	99.89±1.10	66.6	16.53	2.86	6.98	7.03	0.99
P230	780	14	(La0.8Th0.1Ca0.1)-oxide gels	H3PO4=30m	<0	30.83±0.43	2.09±0.11	55.86±0.51	11.22±0.47	97.10±1.34	66.78	16.84	13.29	1.65	1.45	1.14
P231	780	14	(La0.6Th0.2Ca0.2)-oxide gels	H3PO4=30m	<0	31.00±0.47	4.64±0.22	41.46±1.00	22.89±0.64	98.01±1.01	66.77	16.86	9.83	3.35	3.2	1.05
P232	780	14	(La0.4Th0.3Ca0.3)-oxide gels	H3PO4=30m	<0	30.92±0.31	7.03±0.33	27.48±1.42	34.56±1.22	99.17±1.61	66.77	16.82	6.51	5.05	4.84	1.04
P233	780	14	(La0.2Th0.4Ca0.4)-oxide gels	H3PO4=30m	<0	30.91±0.52	9.47±0.22	14.21±0.79	45.41±0.72	98.03±3.23	66.73	16.77	3.36	6.62	6.51	1.02
P234	780	14	(Th0.5Ca0.5)-oxide gels	H3PO4=30m	<0	30.98±0.30	11.78±0.27	0.03±0.14	57.20±0.37	100.25±0.83	66.77	16.8	0.01	8.34	8.09	1.03
P259	780	14	(La0.9Th0.05Ca0.05)-oxide gels	H3PO4=30m	<0	30.88±1.14	19.23±3.02	61.19±1.18	6.662±0.61	96.57±3.44	66,76	16,84	13,99	0,98	0,87	1,12
P260	780	14	(La0.95Th0.025Ca0.025)-oxide gels	H3PO4=30m	<0	30.70±0.42	19.28±2.27	65.20±0.59	3.42±0.37	97.76±1.76	66,73	16,79	15,53	0,50	0,45	1,12
P274	780	1	(La0.6Th0.2Ca0.2)-oxide gels	H3PO4=30m	<0	31.35±0.61	4.59±0.21	41.40±1.10	22.67±0.91	90.15±4.39	66.82	16.97	9.77	3.30	3.14	1.05
P275	780	7	(La0.6Th0.2Ca0.2)-oxide gels	H3PO4=30m	<0	31.16±0.54	4.45±0.24	42.33±1.40	22.06±1.18	94.92±1.83	66.80	16.91	10.01	3.22	3.05	1.06
P276	780	12	(La0.6Th0.2Ca0.2)-oxide gels	H3PO4=30m	<0	31.27±0.53	4.82±0.19	40.65±1.11	23.26±0.88	95.83±3.13	66.79	16.93	9.59	3.38	3.30	1.02
P277	780	18	(La0.6Th0.2Ca0.2)-oxide gels	H3PO4=30m	<0	31.03±0.63	4.65±0.20	41.17±0.95	23.15±0.78	97.22±1.36	66.79	16.87	9.75	3.38	3.20	1.06
P278	780	23	(La0.6Th0.2Ca0.2)-oxide gels	H3PO4=30m	<0	31.11±0.33	4.62±0.24	41.12±1.34	23.14±1.07	96.80±2.15	66.80	16.90	9.73	3.38	3.18	1.06
P279	780	30	(La0.6Th0.2Ca0.2)-oxide gels	H3PO4=30m	<0	31.24±0.37	4.79±0.19	40.43±1.22	23.53±0.92	95.82±1.38	66.80	16.93	9.55	3.43	3.29	1.04
P235	780	14	(La0.9Th0.1)-oxide gels	H3PO4=30m	<0	30.78±4.78	0.01±0.03	61.75±1.51	7.45±1.22	93.50±4.78	67.02	17,00	14.86	1.11	0.01	
P261	780	14	(La0.7Th0.3)-oxide gels	H3PO4=30m	<0	31.17±0.60	0.21±0.32	63.97±1.11	4.86±0.94	96.30±2.50	66,96	17,06	15,26	0,72	0,01	
P228	500	14	(La0.9Th0.1)-oxide gels	H3PO4=30m	<0	29.62±0.75	0.04±0.04	52.66±2.63	17.68±2.10	80.12±5.58	67,29	16,89	13,09	2,71	0,03	
P228-1	500	14	(La0.9Th0.1)-oxide gels	H3PO4=30m	<0	30.36±0.83	0.03±0.04	56.29±1.71	13.32±1.86	83.18±5.88	67,21	17,02	13,75	2,01	0,02	

*Experiments with a large temperature gradient along the capsule (75°C)

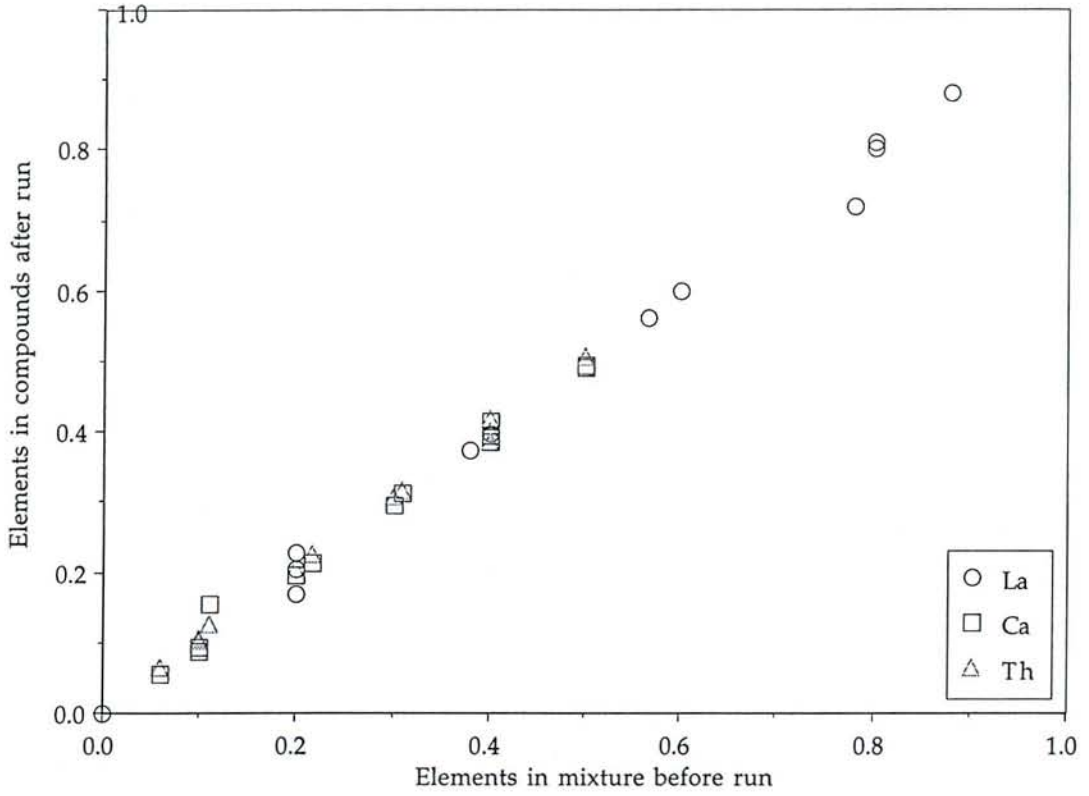


Figure III.1 : Correlation between the mole fractions of La, Ca and Th in $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$ and the La, Ca and Th contents in the initial gel.

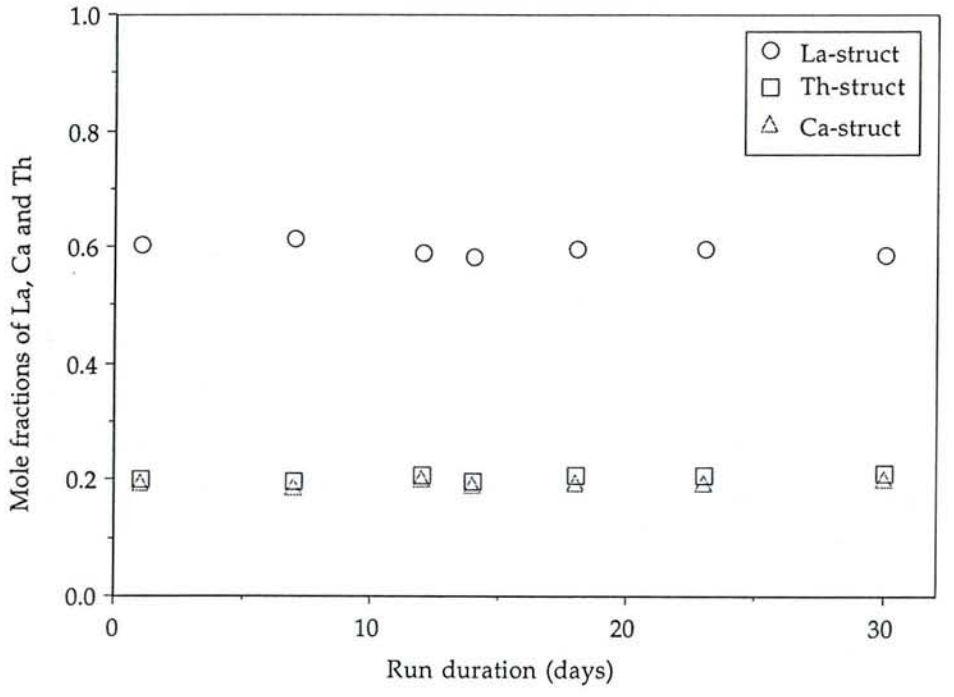


Figure III.2 : Substitution of thorium and calcium in $(La_{0.5}Th_{0.25}Ca_{0.25})PO_4$ versus run duration.

IV. - RESULTS

IV. 1. - Equilibrium conditions in the system

Fourteen typical compositions of $LaPO_4$ containing thorium and calcium have been synthetized for the present study. Final products were small but well crystallized monazites. Size of the crystals was in the range 0.2 to 2 µm. The electron microprobe data are summarized on table III.1. The concentrations of lanthanum, calcium and thorium oxides in the synthetized monazites also corresponded to the composition of the initial $La(OH)_3$, CaO and $Th(OH)_4$ mole fractions in the mixture. The correlations between the La (Ca and Th, resp.) content in the initial mixture and the La (Ca and Th, resp.) content in the synthetized monazites are shown on figure III.1. The electron microprobe and transmission electron microprobe analyses show that the compositions of synthetized monazites are homogeneous.

A kinetic study was carried out in order to determine the minimum run duration to reach equilibrium. The results obtained are reported on table III.1. The thorium content available in the initial gel was completly incorporated in monazite independantly of the run duration. The equilibrium of the reaction was already reached after one day run (figure III.2). The increase of run duration led only to an increase of the crystal size. The crystal shapes are very well defined while the size of the particles is small.

The solubility of thorium-bearing monazite in $[H_3PO_4]=30m$ solutions was not determined because crystals of ThP_2O_7 or $HTh_2(PO_4)_3$ always co-precipitated with monazite.

IV. 2. - Mechanisms of thorium insertion in monazite

Valence state of thorium in monazite is tetravalent (Kelly *et al.*, 1981). Two types of substitution reactions of thorium in $LaPO_4$ were experimented :

1) Coupled Th-Ca substitution. A linear correlation has been obtained between Th(at%) and Ca(at%) in synthetized monazites. One atom of thorium is co-inserted with one atom of calcium in the $LaPO_4$ structure (figure III.3a). A linear correlation is shown between La(at%) and Th(at%) + Ca(at%) (figure III.3b). Charge compensation for the $Th^{4+} = La^{3+}$ substitution is realized by $Ca^{2+} = La^{3+}$ substitution. This type of charge compensation mechanism was also proposed by Bowie and Horne (1953) and Frondel (1948) in order to explain the calcium-thorium substitution in natural monazites. The substitution reaction can be written :

$$LaPO_4 + x\,ThO_2 + x\,CaO = (La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4 + x\,La_2O_3 \qquad (1)$$

Mole ratio x is defined by :

$$x = Th(at\%) / [La(at\%) + Th(at\%) + Ca(at\%)] \qquad (2)$$

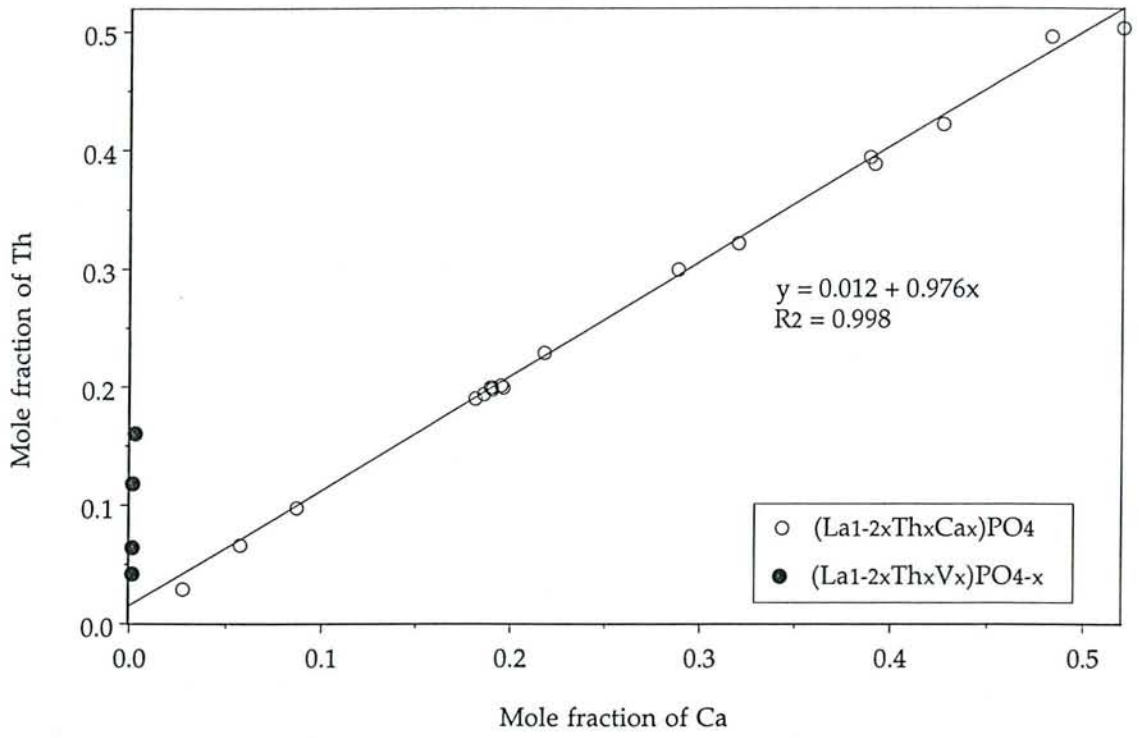


Figure III.3a : Linear correlation between mole fractions of Th and those of Ca in $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$. R^2 = regression coefficient.

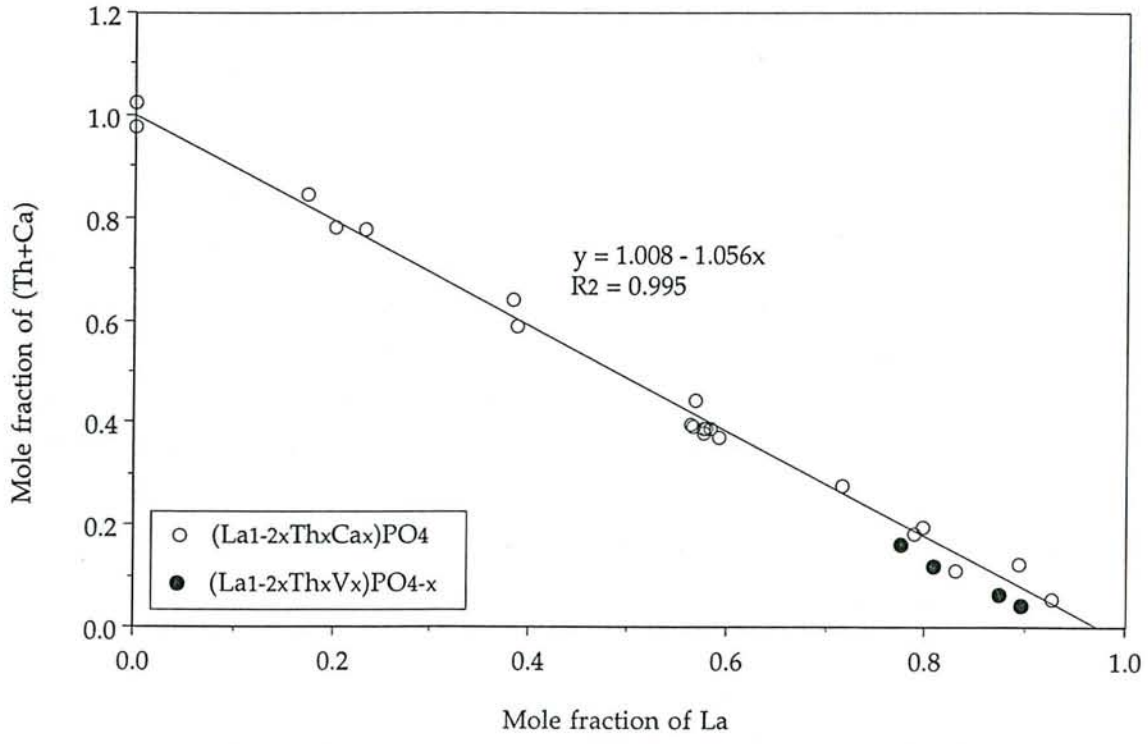


Figure III.3b : Linear correlation between the mole fractions of thorium and calcium and those of lanthanum in synthetic $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$. R^2 = regression coefficient.

where :

Th(at %) is the atomic percentage of Th in the synthetized monazites,

Ca(at %) is the atomic percentage of Ca in the synthetized monazites,

La(at %) is the atomic percentage of La in the synthetized monazites.

The linear correlation between the Th and Ca atomic contents in the $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$ compounds is Th (at%) = 0.240 + 0.972 Ca (at%) (figure III.3a). A small quantity of thorium, corresponding to 1.5 wt% ThO_2, is incorporated in the monazite structure without Ca^{2+} charge compensation.

2) Simple Th substitution. The substitution of thorium in monazite was experimented without Ca^{2+} charge compensation at 500 and 780°C, 200MPa, in $[H_3PO_4]=30m$. The correlation between Th^{4+} and La^{3+} showed that one atom of thorium substitute one atom of La in the $LaPO_4$ structure (figure III.3b). The analysis of run products yields to compounds of general formula $(La_{1-2x}Th_xV_x)PO_{4-x}$ (on the basis of one atom of P, V=vacancy). This chemical formula corresponds to the solubility of thorium pyrophosphate in (La)-monazite. These compounds are solid solutions between $LaPO_4$ and ThP_2O_7. The presence of thorium pyrophosphate (1 mm diameter crystals) with monazite in each run indicated that the equilibrium was reached and that no more thorium pyrophosphate can be incorporated in monazite by this type of substitution. The equation of the reaction is :

$$(1-2x)\ LaPO_4 + x\ ThP_2O_7 = (La_{1-2x}Th_xV_x)PO_{4-x} \qquad \text{(V=vacancy)} \qquad (3)$$

The hypothesis of the simple Th substitution is reinforced by X-ray diffraction data. The caracteristic diffraction lines of ThP_2O_7 do not appear on X-ray diffractograms of the $(La_{1-2x}Th_xV_x)PO_{4-x}$ compounds, while the Th content in $LaPO_4$ is up to 17.68(2.10) wt%. The whole thorium is incorporated in the monazite structure. The analysis of diffraction lines shows a very weak displacement of the peak maximum in comparison with the X-ray data given in the JCP-DS chart 32-493a. The simple Th substitution involves a weak contraction of the unit-cell parameters of $LaPO_4$. The results obtained show that this type of substitution is limited at 7.45(1.12) wt% ThO_2, at T=780°C and P=200MPa. The limit of this type of substitution is 17.68(2.10) wt% ThO_2, at T=500°C and P=200MPa. The monazite limit composition is $(La_{0.874}Th_{0.065}V_{0.065})PO_{3.94}$

The analysis of natural monazite yields to propose a different substitution reaction (Brouand and Cuney, 1990) :

$$LaPO_4 + 3x\ ThO_2 = (La_{1-4x}Th_{3x}V_x)PO_4 + 2x\ La_2O_3 \qquad (4)$$

Three atoms of thorium are substituted to four atoms of lanthanum, with the creation of one vacancy, but Brouand and Cuney (1990) have shown that this substitution appears to be limited to a few percent ThO_2.

Table III.2 : Cell constant data for the (La1-2xThxCax)PO4 compounds of the monazite structure-type

Run	Compound	x	Δx	a0 (Å)	Δa0	b0 (Å)	Δb0	c0 (Å)	Δc0	β0	Δβ0	V0 (Å3)	ΔV0	Reference
	LaPO4	0.000		6.790		7.04		6.470		104.40		299.00		Bowie and Hornes, 1953
	LaPO4	0.000		6.837		7.077		6.510		103.24		306.50		Pepin and Vance, 1981
	LaPO4	0.000		6.825		7.057		6.482		103.21		303.90		Mullica et al., 1984
	LaPO4	0.000		6.682		7.044		6.539		104.25		307.20		Montel et al., 1989
P20	LaPO4	0.000	0.000	6.824	0.007	7.056	0.010	6.495	0.010	103.31	0.12	304.34	1.33	This study
P60	LaPO4	0.000	0.000	6.822	0.004	7.070	0.003	6.486	0.005	103.28	0.08	304.44	0.68	"
P61	LaPO4	0.000	0.000	6.819	0.007	7.061	0.005	6.486	0.005	103.27	0.10	303.94	0.90	"
P62	LaPO4	0.000	0.000	6.818	0.005	7.057	0.005	6.495	0.008	103.29	0.12	304.18	0.99	"
P63	LaPO4	0.000	0.000	6.815	0.007	7.057	0.006	6.497	0.007	103.25	0.11	304.17	1.02	"
P260	(La0.925Th0.030Ca0.030)PO4	0.028		6.822	0.009	7.058	0.008	6.489	0.007	103.26	0.13	304.08	1.55	"
P259	(La0.831Th0.058Ca0.052)PO4	0.055		6.818	0.007	7.055	0.007	6.490	0.009	103.26	0.14	303.86	1.21	"
P230	(La0.810Th0.100Ca0.088)PO4	0.094	0.005	6.789	0.007	7.023	0.011	6.467	0.009	103.32	0.19	300.09	1.55	"
P231	(La0.600Th0.204Ca0.196)PO4	0.200	0.007	6.767	0.006	7.013	0.005	6.444	0.007	103.73	0.10	297.08	0.89	"
P204	(La0.561Th0.226Ca0.213)PO4	0.220	0.011	6.775	0.006	7.004	0.006	6.466	0.007	103.41	0.11	298.50	0.98	"
P232	(La0.397Th0.308Ca0.294)PO4	0.301	0.011	6.764	0.004	6.980	0.005	6.448	0.004	103.45	0.07	296.08	0.63	"
P193	(La0.373Th0.315Ca0.312)PO4	0.313	0.020	6.740	/	6.993	/	6.471	/	103.45	/	296.59	/	"
P194	(La0.229Th0.385Ca0.286)PO4	0.385	0.030	6.727	0.007	6.952	0.013	6.427	0.009	103.63	0.14	292.07	1.42	"
P233	(La0.204Th0.401Ca0.395)PO4	0.398	0.005	6.728	0.013	6.887	0.047	6.385	0.010	103.86	0.18	287.21	3.03	"
P234	(Th0.492Ca0.508)PO4	0.500	0.007	6.688	0.012	6.856	0.012	6.385	0.011	103.73	0.21	284.43	1.72	"
P205	(Th0.507Ca0.493)PO4	0.500	0.008	6.700	0.007	6.894	0.006	6.407	0.008	103.72	0.11	287.48	1.02	"
	(Th0.5Ca0.5)PO4	0.500		6.713	0.001	6.916	0.001	6.419	0.001	103.75				Pfoertsch et al., 1978
P261	(La0.895Th0.042)PO3.92	0.042	0.005	6.823	0.008	7.052	0.009	6.492	0.013	103.23	0.16	304.40	1.22	This study
P235	(La0.874Th0.065)PO3.94	0.069	0.005	6.824	0.007	7.055	0.006	6.493	0.007	103.25	0.11	304.26	0.98	"
P228-1	(La0.775Th0.160)PO3.98	0.120	0.005	6.821	0.008	7.064	0.006	6.500	0.009	103.34	0.15	304.79	1.23	"
P228	(La0.808Th0.118)PO3.95	0.160	0.005	6.819	0.005	7.048	0.008	6.483	0.010	103.34	0.13	303.21	1.20	"

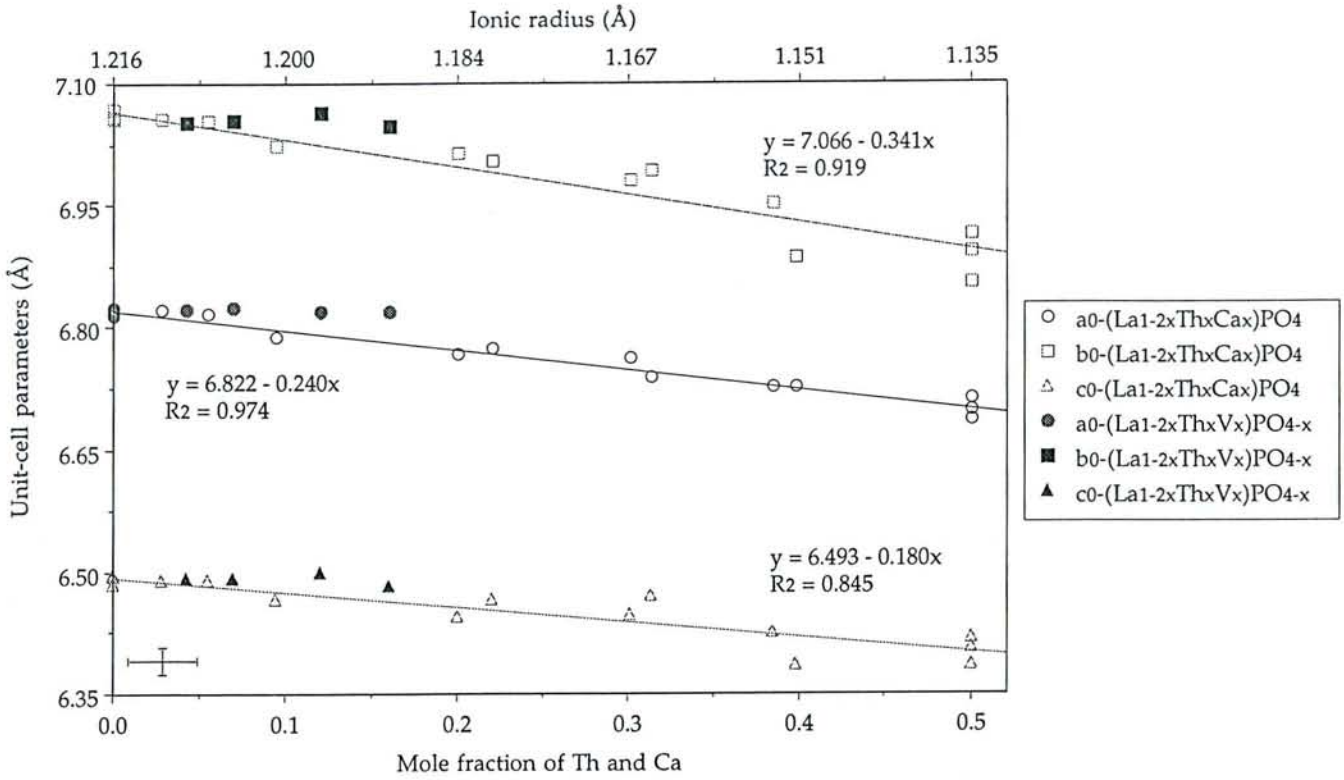


Figure III.4a : Linear correlation between unit-cell parameters (a_0, b_0, c_0) (Å) of synthetic $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$ and $(La_{1-2x}Th_xV_x)PO_{4-x}$ with mole fractions x of thorium and calcium, and with the ionic radius of the cation site. R^2 = regression coefficient. The cross in the left lower corner of the diagram gives the maximum error in the unit-cell volume and the maximum 1σ in the mole fraction data.

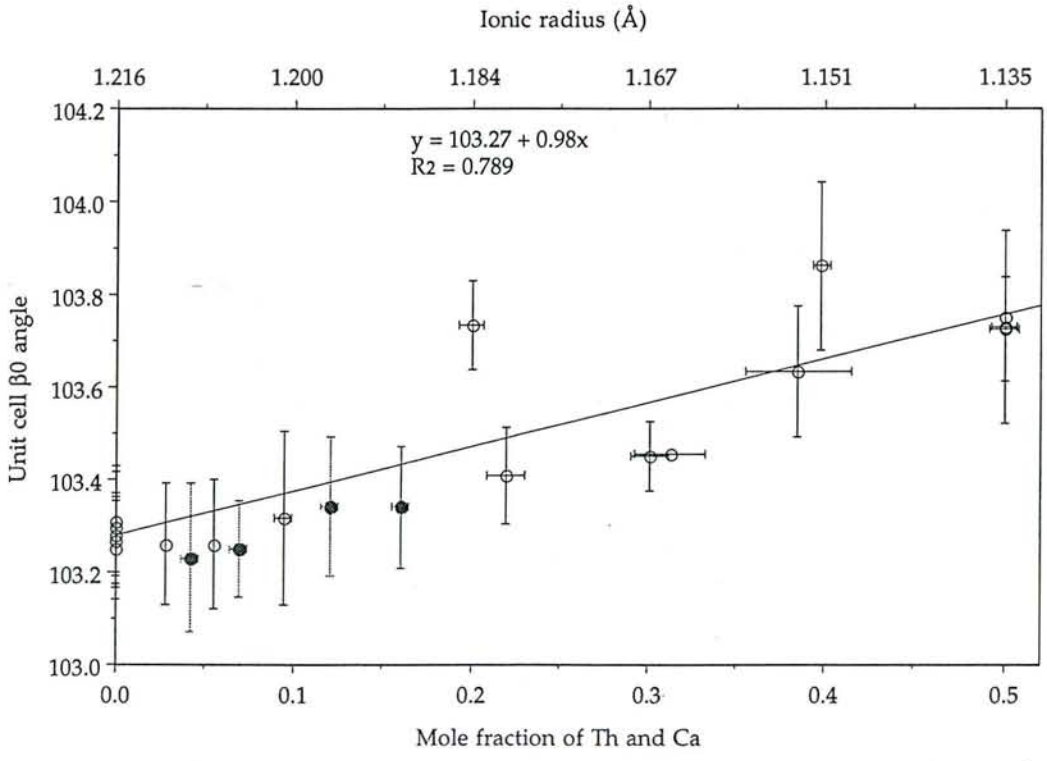


Figure III.4b : Linear correlation between unit-cell β_0 angle of synthetic $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$ and $(La_{1-2x}Th_xV_x)PO_{4-x}$ with mole fractions x of thorium and calcium, and with the ionic radius of the cation site. R^2 = regression coefficient.

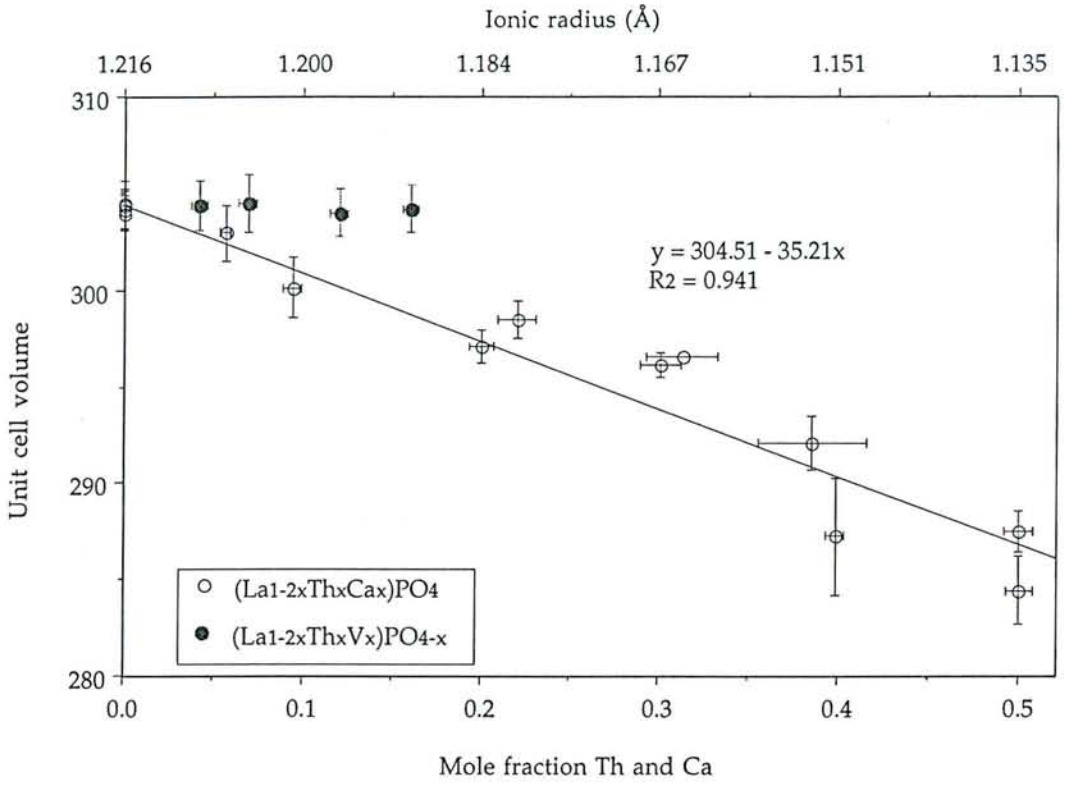


Figure III.4c : Variations of unit-cell volume V_0 of synthetic $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_{4-x}$ and $(La_{1-2x}Th_xV_x)PO_{4-x}$ versus mole fractions x of thorium and calcium, and versus the ionic radius of the cation site. R^2 = regression coefficient.

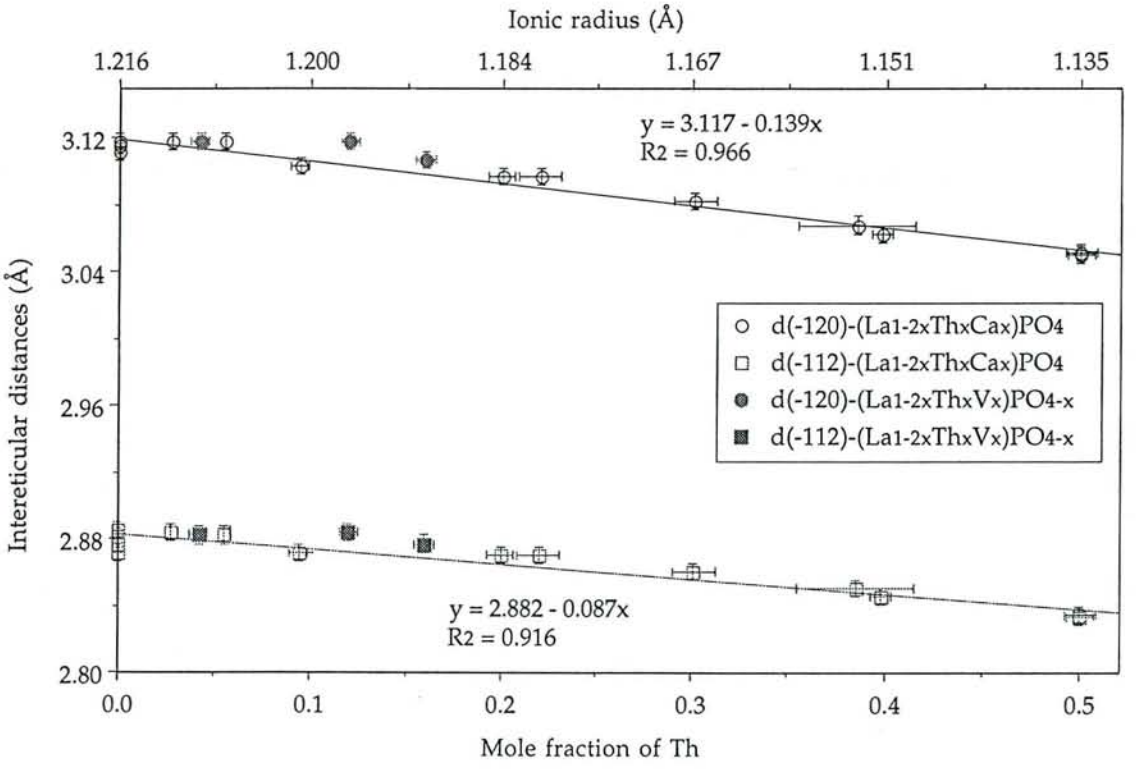


Figure III.4d : Intereticular distances between two planes $(\bar{1}20)$ and $(\bar{1}12)$ of synthetic $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$ and $(La_{1-2x}Th_xV_x)PO_{4-x}$ plotted as a function of mole fractions x of thorium and calcium, and of the ionic radius of the cation site. R^2 = regression coefficient.

IV. 3. - The pure end-member $(Ca_{0.5}Th_{0.5})PO_4$

The pure end-member $(Ca_{0.5}Th_{0.5})PO_4$ was synthesized for the first time in hydrothermal conditions in $[H_3PO_4]=30m$, at T=780°C and P=200MPa. This compound was obtained by hydrothermal reaction between an homogeneous and stoechiometric mixture of $Th(OH)_4$ and $Ca(OH)_2$ with an excess of phosphoric acid in aqueous solution. The size of the crystal was in the range 20 - 100µm. X-ray data shows that this compound is isostructural with high-temperature monoclinic monazite. Calculated unit-cell parameters are a_0=6.700(7)Å, b_0=6.894(6)Å, c_0=6.407(8)Å and β_0=103°7(1). This compound was synthetized for the first time by Pfœrtsch and McCarthy (1978) at 1200°C and at atmosphere pressure. The natural mineral corresponding to this compound is named brabantite (Rose, 1980). Its composition is $(Ca_{1.000}Mg_{0.065}Mn_{0.021}Al_{0.068}Fe_{0.003})_{\Sigma=1.157}Th_{0.936}(P_{1.832}Si_{0.177})O_8$ and the unit-cell parameters are a=6.726Å, b=6.933Å, c=6.447Å and β=103°53.

IV. 4. - The $LaPO_4$ - $(Ca_{0.5}Th_{0.5})PO_4$ solid solution

X-ray powder data indicate that all synthetized compounds have a monoclinic structure similar to the monazite crystal structure (Pepin and Vance, 1981). Refined unit-cell parameters for $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$ have been calculated for the different values of the mole fraction x. Results are reported in table III.2 with other values obtained from the literature.

The unit-cell parameters a_0, b_0, c_0, β_0, and unit-cell volumes V_0 are plotted as functions of the mole ratio of thorium in monazite (figures III.4a to III.4c). The variations of intereticular distancies between two $(\bar{1}12)$ and $(\bar{1}20)$ planes versus the mole ratio are reported on figure III.4d.

The plots show that the unit-cell constants decrease linearly with the increase of thorium content in monazite. The substitution of two atoms of lanthanum by one atom of thorium and one atom of calcium involves a regular contraction of the unit-cell parameters from the composition $LaPO_4$ up to the composition $(Ca_{0.5}Th_{0.5})PO_4$. No phase transition have been observed between the two pure phases. There is a complete solid solution between the two pure end-members $LaPO_4$ and $(Ca_{0.5}Th_{0.5})PO_4$ in $[H_3PO_4]=30m$ solutions at 780°C and 200MPa. Hikichi *et al.* (1978) also obtained a complete solid solution between these two pure end-members, but the experiments were made up at atmosphere pressure at 1400°C.

The unit-cell parameters refined for the $(La_{1-2x}Th_xV_x)PO_{4-x}$ compounds remain similar to the unit-cell parameters of $LaPO_4$ with increasing Th mole fraction (figures III.4a to III.4c).

V. - DISCUSSION

V. 1. - Relations between the lattice parameters and the ionic radius of the cation site.

The ionic radii used in this work are those given by Shannon (1976). The decrease of the unit-cell parameters is correlated with the decrease of the ionic radius of the cation site cat^{3+} in monazite. The average ionic radius of the cation site is :

$$r^{IX}_{cat^{3+}} = (1-2x)\, r^{IX}_{La^{3+}} + x\, r^{IX}_{Th^{4+}} + x\, r^{IX}_{Ca^{2+}} \qquad (5)$$

Linear correlations between the average ionic radius of the cation site in $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$ and the unit-cell parameters can be established (figures III.4a and III.4b) :

$$a_0 = 1.481\, r^{IX}_{cat^{3+}} + 5.020 \qquad (6)$$

$$b_0 = 2.105\, r^{IX}_{cat^{3+}} + 40506 \qquad (7)$$

$$c_0 = 1.111\, r^{IX}_{cat^{3+}} + 5.223 \qquad (8)$$

$$\beta_0 = -6.05\, r^{IX}_{cat^{3+}} + 110.63 \qquad (9)$$

These results are comparable to those obtained in chapter II for the correlations between a_0, b_0, c_0 and $r^{IX}_{cat^{3+}}$ for the uranium- and calcium- bearing monazite.

V. 2. - Determination of the physical stability range of the solid solution $(A^{3+}_{1-2x}\, B^{2+}_x\, C^{4+}_x)PO_4$.

In order to describe the behaviour of the compounds $(B^{2+}_{0.5}\, C^{4+}_{0.5})PO_4$, it is necessary to determine the geometrical conditions allowing the stability of such compounds in the monoclinic system (monazite group). Two parameters have to be considered :

(1) the average ionic radii $(r^{IX}_{B2+} + r^{IX}_{C4+})/2$ of the atoms in the cation site

(2) the $r^{IX}_{B2+}/r^{IX}_{C4+}$ ratio.

Pepin *et al.* (1981) showed that the monazite-structured $(Ca_{0.5}Th_{0.5})PO_4$ and $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$ containing 4+ ions are stable, while $(Ca^{2+}_{0.5}Ce^{4+}_{0.5})PO_4$ does not form. The lower value for the first parameter is just above the average ionic radius of Ca^{2+} and Ce^{4+} in the ninefold coordination, $r^{IX}_{cat\ limit} > 1.10$Å (The value for Ce^{4+} ionic radius is

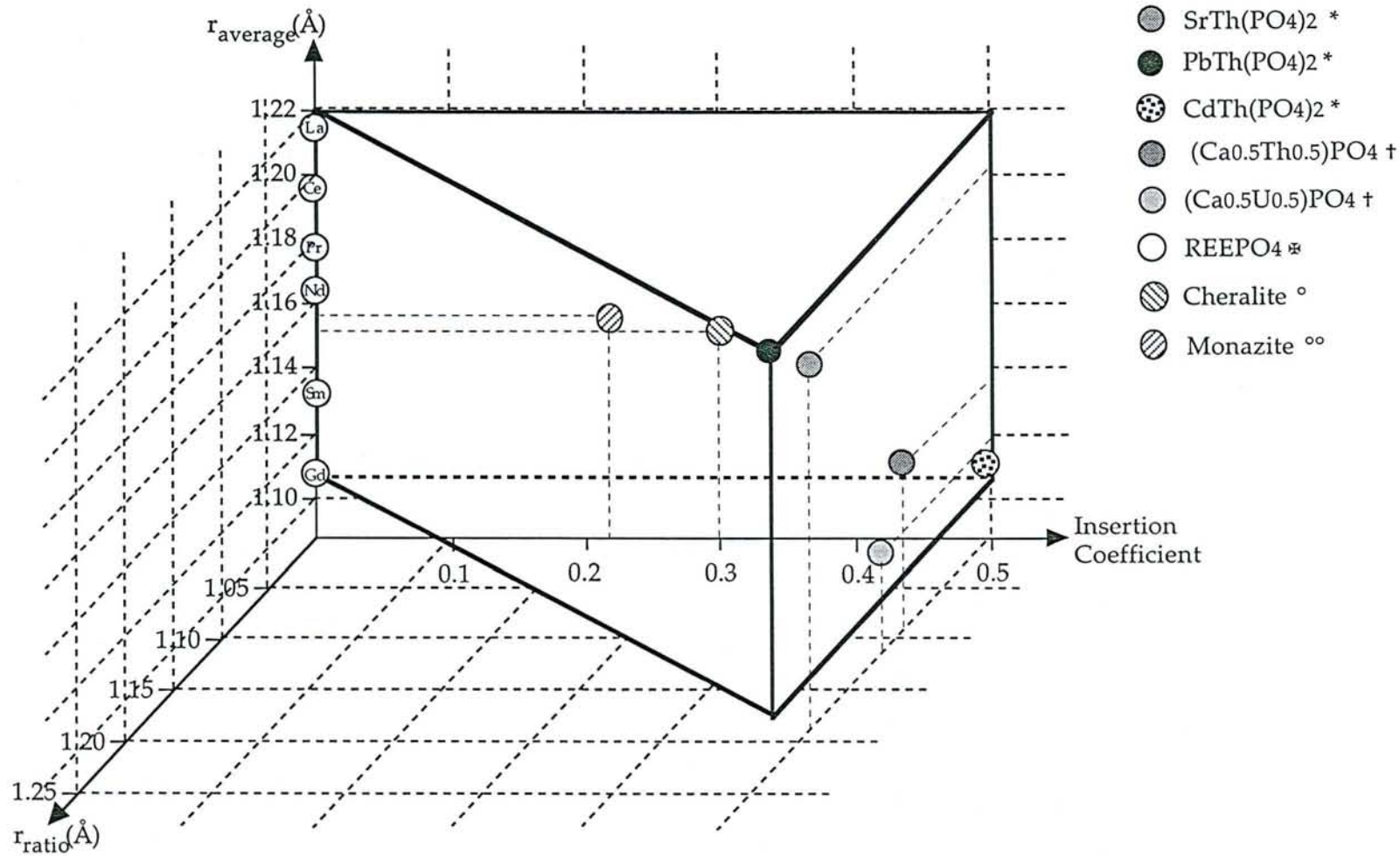


Figure III.5 : Stability domain of the compounds $(A^{3+}_{1-2x}B^{2+}_{x}C^{4+}_{x})PO_4$ in the monazite structure-type versus mole fraction of B^{2+} or C^{4+}, $r_{average}$ and r_{ratio}. (* Quarton *et al.*, 1984 ; † Pepin *et al.*, 1981 ; ✠ Shannon, 1976 ; ° Bowles *et al.*, 1980 ; °° Gramaccioli and Segalstad, 1978)

based on an average of the eightfold and tenfold coordination radii). Resulting average ionic radii limits for the monazite structure to be stable is between :

$$1.216\text{Å} \geq (r^{IX}_{B2+} + r^{IX}_{C4+})/2 > 1.10\text{Å} \quad (10)$$

The second parameter upper limit is given by the $r^{IX}_{Pb2+}/r^{IX}_{Th4+}$ ratio. The compound $(Pb_{0.5}Th_{0.5})PO_4$ is stable with the monazite structure (Quarton *et al.*, 1984) while $(Sr_{0.5}U_{0.5})PO_4$ does not crystallizes in the monoclinic form (Rose, 1980). The stability of $(Mg_{0.5}Th_{0.5})PO_4$ in the monazite group has not been demonstrated. The lower limit of the second parameter is given by the stability of $(Pb_{0.5}Th_{0.5})PO_4$ with the monazite structure. The limits of $r^{IX}_{B2+}/r^{IX}_{C4+}$ are :

$$1.238 \geq r^{IX}_{B2+}/r^{IX}_{C4+} \geq 1.082 \quad (11)$$

The stability of the intermediate compounds $(A^{3+}_{1-2x}B^{2+}_{x}C^{4+}_{x})PO_4$ can be described by the two parameters :

$$r_{average} = (1-2x)\, r^{IX}_{A3+} + x\, r^{IX}_{B2+} + x\, r^{IX}_{C4+} \quad (12)$$

$$r_{ratio} = \frac{(1-2x)\, r^{IX}_{A3+} + x\, r^{IX}_{B2+}}{(1-2x)\, r^{IX}_{A3+} + x\, r^{IX}_{C4+}} \quad (13)$$

The $r_{average}$ parameter describes the substitution of 1-2x atoms of A^{3+} by one atom of B^{2+} and one atom of C^{4+}. The r_{ratio} parameter describes the incorporation of one atom of B^{2+} in one site A^{3+}, and the incorporation of one atom of C^{4+} in an another A^{3+} site. The limits of these parameters are given by the values obtained for mole ratio of x equal to 0 and 0.5.

The lower value of $r_{average}$ (x=0) is determined by the ionic radius limit of REE between the $REEPO_4$ compounds of the monazite and the xenotime groups. $GdPO_4$ is the last light REE phosphate to crystallize in the monoclinic system. The ionic radius of Gd^{3+} in the ninefold coordination is 1.107Å. The first heavy REE phosphate, $TbPO_4$, crystallizes in the tetragonal system and the ionic radius of Tb^{3+} in the ninefold coordination is 1.095Å.

The upper value of $r_{average}$ (x=0.5) is given by $(r^{IX}_{B2+} + r^{IX}_{C4+})/2$ in $(B_{0.5}C_{0.5})PO_4$:

$$1.216\text{Å} \geq r_{average} \geq 1.107\text{Å} \quad (14)$$

The limits of r_{ratio} are :

$$1.238 \geq r_{ratio} \geq 1 \quad (15)$$

The stability range of the $(A^{3+}_{1-2x}B^{2+}_{x}C^{4+}_{x})PO_4$ compounds is reported versus the three parameters x, $r_{average}$ and r_{ratio} on figure III.5. From this figure, the existence of complete solid solutions between $REEPO_4$-$(Ca_{0.5}Pa_{0.5})PO_4$ and $REEPO_4$-$(Ca_{0.5}Np_{0.5})PO_4$ can be predicted. Partial solid solutions can exist between $REEPO_4$ - $(La_{0.10}Ca_{0.45}Pu_{0.45})PO_4$ and $REEPO_4$ - $(La_{0.10}Ca_{0.45}Cm_{0.45})PO_4$. For example, Seaborg (1978) showed that small amounts of Pu and Np are sometimes present in natural monazites. On the other hand, single crystals of $LaPO_4$ containing 10 wt% $^{238}UO_2$, $^{242}PuO_2$, $^{237}NpO_2$, 0.5 wt% $^{241}Am_2O_3$, 0.7 wt% $^{246}UO_2$, relative to La_2O_3 have been prepared by flux technique (Kelly *et al.*, 1981).

The stability of incomplete solid solutions between $A^{3+}PO_4$ (A^{3+}=In^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}) - $(Ca_{0.5}Th_{0.5})PO_4$ may be proposed by looking at equations (14) and (15).

The use of the two parameters $r_{average}$ and r_{ratio} shows that the pure-end members $(Ca_{0.5}Th_{0.5})PO_4$ and $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$ can incorporate large amounts of heavy rare-earth elements. Partial solid solutions such as $(Ca^{2+}_{x}U^{4+}_{x}HREE^{3+}_{1-2x})PO_4$ are stable for the low values of x. In fact, limited replacement of light rare-earth elements by heavy rare-earth elements is observed in natural monazites (Brouand and Cuney, 1990).

V. 3. - Geological implications

Natural monazites occur with a large, but limited, range of thorium contents up to the cheralite composition. Overstreet (1967) reported natural monazite thorium contents from 0 to 31.5 wt% ThO_2., and the cheralite composition can be $(REE_{1.58}Th_{1.15}Ca_{1.03}Pb_{0.05}U_{0.15})_{3.96}(P_{3.67}Si_{0.33})_{4.01}O_{16}$ (Bowie and Horne, 1953 ; Bowles *et al.*, 1980). Nevetheless, the natural compound named brabantite, which composition is very close to the synthetic compound $(Ca_{0.5}Th_{0.5})PO_4$, was first described by Rose (1980).

Our experimental data demonstrate that thorium and calcium can be inserted in monazite without physical-chemical limitation, in temperature and pressure conditions corresponding to those of granitic magmas. That is to say that the gap between the compositions of cheralite and brabantite can be due to a limited variation in the conditions of formation of monazites.

VI. - CONCLUSIONS

Results obtained from the present study are as follows :

1) The pure end-member $(Ca_{0.5}Th_{0.5})PO_4$ was hydrothermally grown for the first time from a mixture of $CaO+ThO_2$, in 30*m* [H_3PO_4], at 780°C, 200MPa.

2) A complete solid solution has been experimentaly determined between the two end-members $LaPO_4$ and $(Ca_{0.5}Th_{0.5})PO_4$ of the system CaO-ThO_2-La_2O_3-H_3PO_4 at 780°C and 200MPa. The incorporation of both Th and Ca in the $LaPO_4$ structure is achieved after only one day run. The unit-cell parameters a_0, b_0, c_0 and β_0 decrease linearly from $LaPO_4$ to $(Ca_{0.5}Th_{0.5})PO_4$ indicating a regular contraction of the unit cell with increasing substitution of thorium and calcium.

3) A partial solid solution has been experimentaly determined between $LaPO_4$ and ThP_2O_7. The simple Th incorporation in the $LaPO_4$ structure is limited at 7.45(1.22) wt% ThO_2, at T=780°C and P=200MPa, and at 17.68(2.10) wt% ThO_2, at T=500°C and P=200MPa.

4) The geometrical conditions for the stability of the compounds $(A^{3+}_{1-2x}B^{2+}_{x}C^{4+}_{x})PO_4$ in the monazite structure-type are determined by two parameters $r_{average} = (1-2x)\, r^{IX}_{A3+} + x\, r^{IX}_{B2+} + x\, r^{IX}_{C4+}$ and $r_{ratio} = \dfrac{(1-2x)\, r^{IX}_{A3+} + x\, r^{IX}_{B2+}}{(1-2x)\, r^{IX}_{A3+} + x\, r^{IX}_{C4+}}$. The two parameters are limited by $1.216Å \geq r_{average} \geq 1.107Å$ and $1.238 \geq r_{ratio} \geq 1$. The allow to predict the physical stability of solid solutions $(REE^{3+}_{1-2x}Ca^{2+}_{x}An^{4+})PO_4$ (REE^{3+} = La^{3+} to Gd^{3+} and An^{4+} = Th^{4+} to Cm^{4+}).

REFERENCES

Anthony J. W. (1957) Hydrothermal synthesis of monazite. *American Mineralogist*, **42**, 904.

Anthony J. W. (1965) Crystal morphology of thorium-bearing synthetic monazite. *American Mineralogist*, **50**, 1421-1431.

Boatner L. A. and Sales B. C. (1988) "Monazite". In Radioactive waste forms for the future, *Eds W. Lutze and R. C. Ewing*, 495-564.

Bowie S. H. U. and Horne J. E. T. (1953) Cheralite, a new mineral of the monazite group. *Mineralogical Magazine*, **30**, 93-99.

Bowles J.F.B., Jobbins E.A. and Young B.R. (1980) A re-examination of cheralite. *Mineralogical Magazine*, **43**, 885-888.

Brouand M. and Cuney M. (1990) Substitution des radioéléments dans la monazite des granites hyperalumineux. Conséquences pour la définition de leur potentialité métallogénique. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie*, **2/3**, 124-125.

Frondel C. (1948) : Systematic mineralogy of uranium and thorium. *US Geological Survey Bulletin*, **1064**, 151-152.

Gramaccioli C. M. and Segalstad T. V. (1978) A uranium - and thorium-rich monazite from a South-Alpine pegmatite at Piona, Italy. *American Mineralogist*, **63**, 757-761.

Hikichi Y., Hukuo K. and Shiokawa J. (1978) Solid solutions in the systems monazite ($CePO_4$) - huttonite ($ThSiO_4$) and monazite - $(Ca_{0.5}Th_{0.5})PO_4$. *Nippon Kagaku Kaishi*, **12**, 1635-1640 (Japanese).

Kelly K. L., Beall G. W.,Young J. P. and Boatner L. A. (1981) Valence states of actinides in synthetic monazites. *J. G. Moore (Ed.), "The Scientific Basis For Nuclear Waste Management."*, **3**, Plenum, New-York, 189-195.

McCarthy G. J., White W. B. and Pfoertsch D. E. (1978) Synthesis of nuclear waste

monazites, ideal actinide hosts for geological disposal. *Material Research Bulletin*, **13**, 1239-1245.

Montel J. M., Lhote F. and Claude J. M. (1989) Monazite end-members and solid solutions : synthesis, unit-cell characteristics and utilisation as microprobe standards. *Mineralogical Magazine*, **53**, 120-123.

Mooney R. C. L. (1948) Crystal structures of a series of rare-earth phosphates. *Journal of Chemical Physics*, **16**, 1003.

Mullica D. F., Milligan W. O., Grossie D. A., Beall G. W. and Boatner L. A. (1984) Ninefold coordination in $LaPO_4$: pentagonal interpenetrating tetrahedral polyhedron. *Inorganica Chimica Acta*, **95**, 231-236.

Overstreet W. C. (1967) The geologic occurence of monazite. *US geological Survey Professional Paper*, **530**, 327 p.

Pepin G. J., Davis D. D., McCarthy G. J. and Vance E. R. (1981) Crystal chemistry of some monazite-structured phosphates and silicates. Report 1981, DOE/ET/41 900-7, ESG-EOG-13 351, 37 p. *Energy Research Abstract*, **6 (19)**, Abstr. n° 29 104.

Pepin G. J. and Vance E. R. (1981) Crystal data for rare earth orthophosphates of the monazite structure-type. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **43 (11)**, 2807-2809.

Pfoertsch D. E. and McCarthy G. J. (1978) Powder diffraction file 31-295.

Quarton M., Zouiri M. and Freundlich W. (1984) Cristallochimie des orthophosphates doubles de thorium et de plomb. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, Ser. II, **299 (12)**, 785-788.

Rose D. (1980) Brabantite, $CaTh(PO_4)_2$ a new mineral of the monazite group. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, **6**, 247-257.

Seaborg G. T. (1978) Benchmark papers in physical chemistry and chemical physics, Vol. 1: Products of modern alchemy. *Seaborg G. T., Eds*, 512 pp, Dowden, Hutchinson and Ross East Stroudsbourg, Pa.

Shannon R. D. (1976) : Revised effective ionic radii and systematic studies of

interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, **A32**, 751-767.

CHAPITRE IV

ETUDE EXPERIMENTALE DES SOLUTIONS SOLIDES $LaPO_4$ - $(Ca_{0,5}Th_{0,5})PO_4$ ET $LaPO_4$ - $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$ A T=300 ET 500°C, P= 200 MPA

Etude expérimentale des solutions solides $LaPO_4$-$(Ca_{0,5}Th_{0,5})PO_4$ et $LaPO_4$-$(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$, à T=300 et 500°C, P=200MPa.

INTRODUCTION

Dans les deux chapitres précédents, nous avons établi : 1) l'existence de deux solutions solides totales entre $LaPO_4$-$(Ca_{0,5}Th_{0,5})PO_4$ et $LaPO_4$-$(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$, 2) la stabilité chimique de ces solutions solides en milieu hydrothermal $[H_3PO_4]=30m$, en milieu réducteur ($fO_2=10^{-15}$atm), à T=780°C et P=200MPa.

L'étude de la stabilité thermique de ces solutions solides est importante pour mieux comprendre les mécanismes de formation des monazites uranifères et thorifères naturelles en milieu hydrothermal. Dans l'optique de l'emploi du phosphate de lanthane comme minéral hôte pour le stockage des déchets radioactifs à longue durée de vie, il est nécessaire de connaître avec précision le comportement de la monazite vis-à-vis de différents milieux chimiques. Dans ce chapitre, nous nous attacherons à l'étude expérimentale de la stabilité des solutions solides $LaPO_4$-$(Ca_{0,5}Th_{0,5})PO_4$ et $LaPO_4$-$(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$, en milieu hydrothermal $[H_3PO_4]=30m$, à plus basse température - 300 et 500°C, pour une pression de 200MPa, et une fugacité d'oxygène fixée par le tampon rédox Ni/NiO.

I. - MODE OPERATOIRE

La préparation des réactifs et des capsules en or est identique à celle décrite dans les deux chapitres précédents. Deux types d'autoclaves ont été utilisés :

1) autoclave à joint froid. Des capsules de 60 mm de long et de 5 mm de diamètre externe sont utilisées. La taille importante des capsules d'or permet de maintenir un gradient de température évalué à 30°C entre les deux extrémités de la capsule. Ce gradient thermique facilite la croissance des cristaux de monazite. Cet autoclave a été utilisé pour réaliser des expériences à 500°C, 200MPa.

2) autoclave à joint chaud de volume utile 100cc. Le volume utile de ce type d'autoclave permet de réaliser simultanément de 8 à 10 expériences. Le gradient de température à l'intérieur de l'autoclave est proche de 0. Cet autoclave a été utilisé pour réaliser des expériences à 300 et 500°C, 200MPa.

Les incertitudes sur les mesures de température et de pression sont respectivement de 2°C et de 1MPa.

Tableau IV.1 : Conditions expérimentales et composition des produits après expérience

Exp.	T (°C)	P (MPa)	Durée (jours)	log fO2 (bar)	Mélange initial	Phase aqueuse	pH	P2O5 poids %**	CaO poids %**	La2O3 poids %**	ThO2 poids %**	Total poids %	O at %	P at %	La at %	Ca at %	Th at %
P235	780	200	14		(La0,9Th0,1)-gels d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	30,78±4,78	0.01±0,03	61,75±1,51	7,45±1,22	93,50±4,78	67,02	17,00	14,86	0,01	1,11
P261	780	200	14		(La0,7Th0,3)-gels d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	31,13±1,12	0,03±0,03±	63,90±1,05	4,96±0,91	95,93±2,51	66,96	17,05	15,25	0,01	0,73
P257	500-ΔT*	200	14		(La0,9Th0,1)-gels d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	30,91±0,80	0,18±0,28	59,29±1,37	9,38±1,25	88,96±5,19	67,11	17,09	14,39	0,01	1,40
P228-1	500	200	14		(La0,9Th0,1)-gels d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	29,62±0,75	0,04±0,04	52,66±2,63	17,68±2,10	80,12±5,58	67,29	16,89	13,09	0,03	2,71
P228	500	200	14		(La0,9Th0,1)-gels d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	30,36±0,83	0,03±0,04	56,29±1,71	13,32±1,86	83,18±5,88	67,21	17,02	13,75	0,02	2,01
P223	500	200	14		(La0,8Th0,1Ca0,1)-gels d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	31,08±0,61	1,79±0,35	57,72±2,64	9,42±2,07	86,95±11,15	66,79	16,91	13,69	1,23	1,38
P224	500	200	14		(La0,6Th0,2Ca0,2)-gels d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	31,36±0,59	4,22±0,36	43,21±2,35	21,21±2,16	88,16±7,32	66,83	16,99	10,20	2,90	3,09
P225	500	200	14		(La0,4Th0,3Ca0,3)-gels d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	31,60±0,51	6,39±0,29	27,79±1,12	34,21±1,37	80,37±3,15	66,97	17,11	6,56	4,38	4,98
P226	500	200	14		(La0,2Th0,4Ca0,4)-gels d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	30,79±0,38	9,40±0,32	14,41±1,99	45,41±1,75	99,35±1,16	66,73	16,75	3,41	6,47	6,64
P227-1	500	200	14		(Th0,5Ca0,5)-gels d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	31,00±0,35	11,86±0,23	0,01±0,04	57,14±0,37	99,94±0,90	66,76	16,79	0,00	8,13	8,32
P227	500	200	14		(Th0,5Ca0,5)-gels d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	30,46±0,42	11,98±0,24	0,00±0,00	57,55±0,31	100,19±1,07	66,68	16,61	0,00	8,27	8,44
P250	500-ΔT*	200	14		(La0,8Th0,1Ca0,1)-gels d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	29,91±0,67	16,93±1,31	57,13±0,72	11,09±0,50	85,05±2,74	66,69	16,56	13,79	1,31	1,65
P252	500-ΔT*	200	14		(La0,8Th0,1Ca0,1)-gels d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	30,57±0,63	17,14±1,11	56,85±1,15	10,74±0,46	83,84±2,92	66,77	16,78	13,59	1,28	1,58
P253	500-ΔT*	200	14		(La0,6Th0,2Ca0,2)-gels d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	30,57±0,51	19,67±0,61	41,5±1,23	23,26±0,98	92,99±2,82	66,76	16,77	9,89	3,17	3,42
P254	500-ΔT*	200	14		(La0,4Th0,3Ca0,3)-gels d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	30,96±0,45	17,44±1,28	27,88±2,30	35,05±2,18	86,44±5,76	66,98	16,97	6,66	4,23	5,16
P255	500-ΔT*	200	14		(La0,2Th0,4Ca0,4)-gels d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	30,81±0,46	20,35±0,53	13,40±0,46	46,36±0,55	98,08±1,34	66,77	16,77	3,18	6,49	6,79
P256	500-ΔT*	200	14		(Th0,5Ca0,5)-gels d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	31,23±0,29	20,61±0,47	0,00±0,00	57,02±0,38	101,51±1,15	66,80	16,88	0,00	8,04	8,28

Exp.	T (°C)	P (MPa)	Durée (jours)	log fO2 (bar)	Mélange initial	Phase aqueuse	pH	P2O5 poids %**	CaO poids %**	La2O3 poids %**	UO2 poids %**	Total poids %	O at %	P at %	La at %	Ca at %	U at %
P229	500-ΔT*	200	14	-22	(Ca0,5U0,5)-mélange d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	29,37±0,22	13,09±0,15	0,00±0,00	57,55±0,29	101,07±0,55	66,32	16,2	0,00	9,14	8,34
P237	500-ΔT*	200	14	-22	(La0,9U0,05Ca0,05)-mélange d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	29,31±0,56	0,87±0,07	63,96±0,63	5,56±0,45	86,39±4,72	66,63	16,46	15,49	0,61	0,81
P238	500-ΔT*	200	14	-22	(La0,7U0,15Ca0,15)-mélange d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	29,84±0,64	3,32±0,33	48,39±1,06	18,45±0,49	85,92±3,72	66,70	16,57	11,71	2,33	2,69
P239	500-ΔT*	200	14	-22	(La0,5U0,25Ca0,25)-mélange d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	29,82±0,48	5,59±0,38	35,37±1,36	29,22±1,04	87,21±4,15	66,69	16,56	8,56	3,93	4,27
P240	500-ΔT*	200	14	-22	(La0,3U0,35Ca0,35)-mélange d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	29,04±0,67	8,49±0,50	22,30±1,03	40,16±0,82	80,41±3,64	66,47	16,21	5,43	6,00	5,90
P241	500-ΔT*	200	14	-22	(La0,2U0,4Ca0,4)-mélange d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	29,59±0,28	9,75±0,33	15,44±1,23	45,21±1,36	77,82±5,11	66,50	16,37	3,72	6,83	6,57
P242	500-ΔT*	200	14	-22	(La0,8U0,1Ca0,1)-mélange d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	29,61±0,84	0,50±0,09	60,28±2,18	9,62±1,87	82,83±3,70	66,86	16,62	14,75	0,35	1,42
P244	500	200	14	-22	(La0,9U0,05Ca0,05)-mélange d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	30,20±0,97	1,06±0,20	63,31±1,59	5,43±1,10	93,44±2,81	66,66	16,62	15,19	0,74	0,79
P245	500	200	14	-22	(La0,7U0,15Ca0,15)-mélange d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	29,83±0,81	2,81±0,25	51,22±1,36	16,14±1,06	82,25±3,21	66,70	16,57	12,40	1,97	2,36
P246	500	200	14	-22	(La0,5U0,25Ca0,25)-mélange d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	29,39±0,44	5,47±0,36	35,32±1,81	29,83±1,41	84,45±2,25	66,68	16,45	8,62	3,87	4,39
P247	500	200	14	-22	(La0,3U0,35Ca0,35)-mélange d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	29,53±0,47	8,48±0,42	20,90±1,23	41,08±0,88	82,56±3,38	66,57	16,40	5,06	5,97	6,00
P248	500	200	14	-22	(La0,2U0,4Ca0,4)-mélange d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	29,82±1,25	10,42±0,93	14,15±3,97	45,61±3,34	87,39±7,46	66,42	16,37	3,39	7,24	6,59
P249	500	200	14	-22	(Ca0,5U0,5)-mélange d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	29,47±0,13	13,10±0,27	0,02±0,04	57,41±0,21	100,16±0,98	66,33	16,23	0,00	9,13	8,31
P290	300	200	14	-32	La(OH)3-gels d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	33,26±0,49	0,01±0,02	69,67±0,42	0,06±0,08	99,00±0,74	66,66	16,64	16,69	0,01	0,01
P292	300	200	14	-32	(La0,8U0,1Ca0,1)-mélange d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	30,01±1,34	0,49±0,15	67,94±1,34	1,57±0,24	84,70±3,48	66,59	16,53	16,32	0,34	0,23
P293	300	200	14	-32	(La0,8U0,1Ca0,1)-mélange d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	30,38±0,86	0,46±0,06	63,14±1,31	6,02±1,14	83,01±3,73	66,82	16,78	15,20	0,32	0,87
P294	*300*	*200*	*14*	*-32*	*(La0,6U0,2Ca0,2)-mélange d'oxydes*	*[H3PO4]=30m*	*<0*	*30,25±0,49*	*0,42±0,05*	*68,84±0,66*	*0,50±0,42*	*97,95±1,74*	*66,59*	*16,59*	*16,45*	*0,29*	*0,07*
P294	300	200	14	-32	(La0,6U0,2Ca0,2)-mélange d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	30,55±0,60	0,83±0,11	66,99±0,71	1,63±0,34	80,43±3,01	66,60	16,67	15,93	0,58	0,23
P295	*300*	*200*	*14*	*-32*	*(La0,6U0,2Ca0,2)-mélange d'oxydes*	*[H3PO4]=30m*	*<0*	*30,50±0,51*	*0,54±0,06*	*68,83±0,47*	*0,12±0,15*	*97,01±2,27*	*66,59*	*16,65*	*16,37*	*0,37*	*0,02*
P296	*300*	*200*	*14*	*-32*	*(La0,4U0,3Ca0,3)-mélange d'oxydes*	*[H3PO4]=30m*	*<0*	*30,42±0,60*	*0,56±0,11*	*69,00±0,55*	*0,02±0,03*	*97,41±1,96*	*66,57*	*16,62*	*16,42*	*0,39*	*0,00*
P297	*300*	*200*	*14*	*-32*	*(La0,4U0,3Ca0,3)-mélange d'oxydes*	*[H3PO4]=30m*	*<0*	*30,38±0,59*	*0,41±0,09*	*69,16±0,63*	*0,05±0,12*	*97,52±1,68*	*66,59*	*16,62*	*16,49*	*0,28*	*0,01*
P297	300	200	14	-32	(La0,4U0,3Ca0,3)-mélange d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	29,35±1,54	0,87±0,12	67,71±1,89	2,07±1,00	76,46±4,00	66,45	16,27	16,37	0,61	0,30
P298	*300*	*200*	*14*	*-32*	*(La0,2U0,4Ca0,4)-mélange d'oxydes*	*[H3PO4]=30m*	*<0*	*30,33±0,62*	*0,56±0,06*	*69,04±0,64*	*0,07±0,07*	*98,47±1,64*	*66,56*	*16,59*	*16,45*	*0,39*	*0,01*
P298	300	200	14	-32	(La0,2U0,4Ca0,4)-mélange d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	30,93±1,19	0,85±0,14	66,37±0,88	1,85±0,59	81,28±6,58	66,65	16,79	15,71	0,59	0,26
P299	*300*	*200*	*14*	*-32*	*(La0,2U0,4Ca0,4)-mélange d'oxydes*	*[H3PO4]=30m*	*<0*	*30,24±0,89*	*0,57±0,06*	*69,13±0,85*	*0,05±0,06*	*98,02±2,24*	*66,54*	*16,56*	*16,50*	*0,40*	*0,01*
P299	300	200	14	-32	(La0,2U0,4Ca0,4)-mélange d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	29,95±0,68	0,94±0,15	67,33±0,71	1,78±0,31	82,40±1,83	66,50	16,46	16,12	0,66	0,26
P200	300	200	14	-32	(U0,5Ca0,5)-mélange d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	30,72±0,29	13,11±0,22	0,01±0,03	56,15±0,43	103,38±0,78	66,44	16,60	0,00	8,97	7,98
P203	300	30	14	-32	(La0,6U0,2Ca0,2)-mélange d'oxydes	[H3PO4]=30m	<0	31,02±0,74	2,03±0,12	59,74±0,72	7,20±0,57	83,43±2,78	66,65	16,82	14,11	1,40	1,03

* ΔT : expériences avec un gradient de température entre les deux extrémités de la capsule d'or.

** Les résultats portés dans ces colnnes ont été normés à 100% afin d'être comparables.

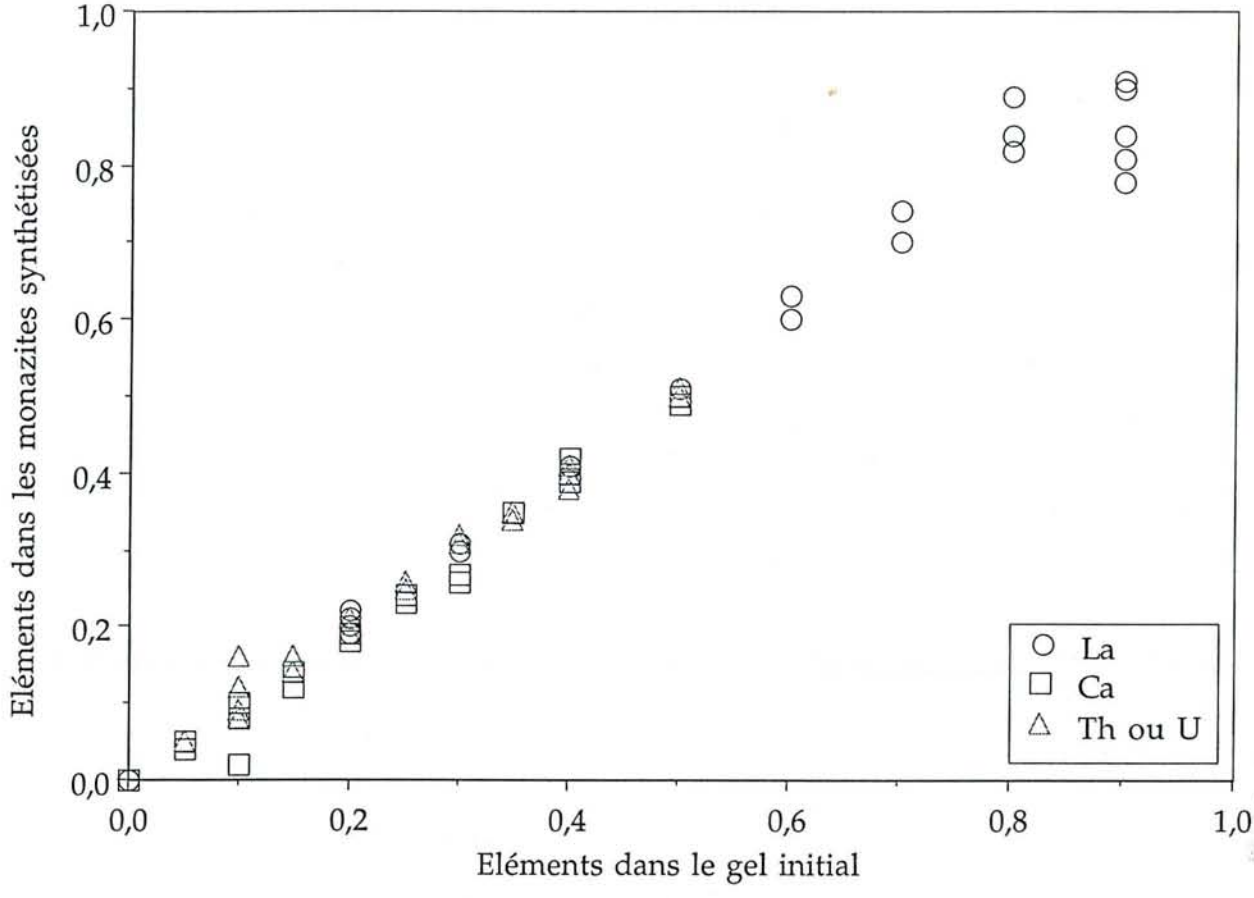


Figure IV.1 : Teneur en La, Ca, U/Th (% atomique) dans les gels de départ en fonction des teneurs en La, Ca, U/Th (% atomique) dans les produits synthétisés.

Les méthodes analytiques employées pour caractériser les produits obtenus sont :

1) La microsonde électronique qui permet de déterminer la composition chimique des monazites synthétisées. Les analyses réalisées ne bouclent pas toujours à 100%, car la taille des grains analysés est inférieure au diamètre du faisceau électronique incident. Les résultats obtenus ne sont valables que s'il n'y a pas d'autres phases entre les grains de monazite synthétisés, qui conduiraient à une perturbation de la stœchiométrie. La différence à 100% est due à la porosité entre les grains. Les données reportées dans le tableau IV.1 en pourcentage massique d'oxyde ont été normées à 100 afin de mieux montrer l'homogénéité des résultats sur une même base. Les pourcentages massiques totaux reportés dans ce tableau correspondent à la valeur obtenue lors de l'analyse de l'échantillon à la microsonde électronique.

2) La diffractométrie des rayons X sur poudre, couplée à un programme de calcul, permet de déterminer les paramètres de maille des composés synthétisés. Le programme de calcul utilisé opère de telle manière que l'erreur sur les paramètres a_0, b_0 et c_0 soit minimale (de l'ordre de 0,005Å). La précision sur le paramètre β_0 est de 0,1°.

II. - RESULTATS

Les résultats des analyses à la microsonde électronique des produits synthétisés sont reportés dans le tableau IV.1. Les compositions des monazites uranifères et thorifères synthétisées sont homogènes. Les corrélations entre les teneurs en U (resp. Th), Ca et La dans les gels de départ (% atomique) et les compositions en U (resp. Th), Ca et La dans les monazites synthétiques (figure IV.1) montrent que quelle que soit la teneur en radioélément dans le gel de départ, tout est incorporé dans la structure de la monazite en fin de réaction.

II. 1. - Conditions d'équilibre

Les études de cinétique de l'insertion de l'uranium (resp. Th) dans la monazite à T=300 et 500°C n'ont pas été réalisées. Toutefois, après des expériences d'une durée de 14 jours, les monazites obtenues sont cristallisées et tout l'uranium (resp. thorium) disponible dans la capsule en début de réaction est incorporé dans le phosphate de lanthane.

La taille des cristaux obtenus varie selon le mode de synthèse (avec ou sans gradient de température) et la composition en U (ou Th) dans le gel de départ. Tous les produits obtenus sont parfaitement cristallisés. La taille des monazites thorifères synthétisées sans gradient de température est comprise entre 0,1 et 0,5µm. Le pôle pur $(Ca_{0,5}Th_{0,5})PO_4$ cristallise mieux que les monazites thorifères. Les cristaux obtenus sont

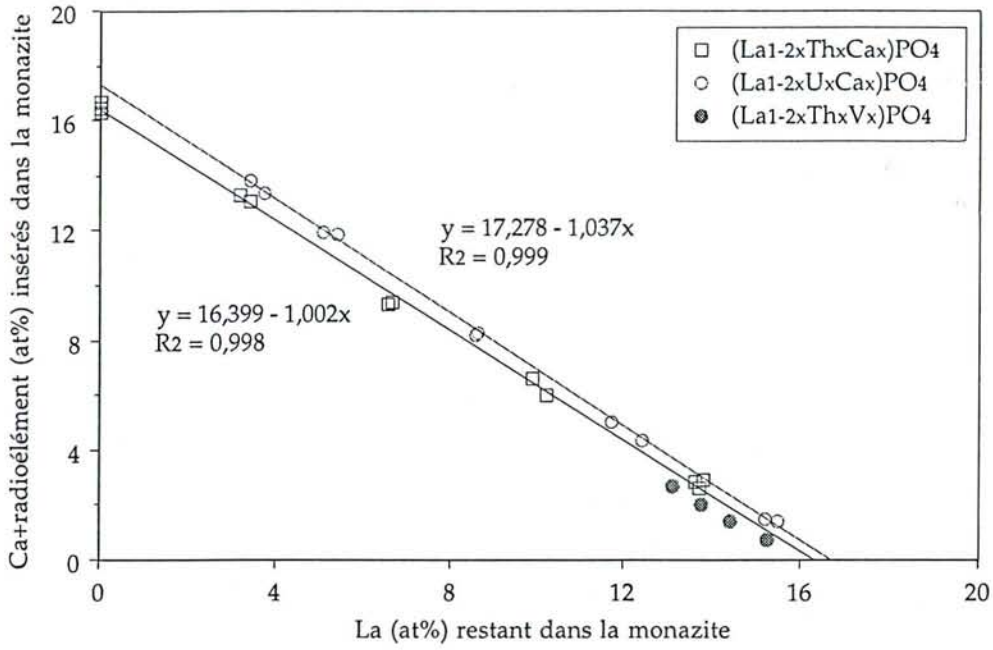


Figure IV.2 : Teneur en (U,Th)+Ca (% atomique) dans les produits synthétisés en fonction de la teneur en La (% atomique). R^2 = cœfficient de régression linéaire.

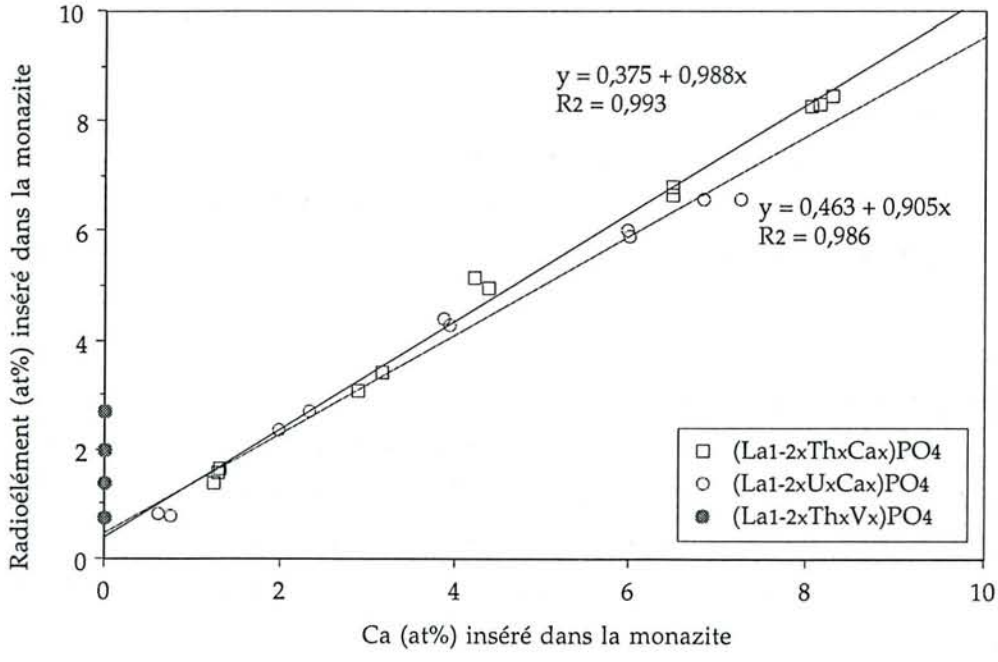


Figure IV.3 : Teneur en (U,Th) (% atomique) dans les produits synthétisés en fonction de la teneur en Ca (% atomique). R^2 = cœfficient de régression linéaire.

aciculaires et leur taille varie entre 20 et 50µm de long. Le diamètre moyen des monazites uranifères synthétisées sans gradient de température est inférieur ou égal à 1µm. L'emploi d'autoclaves à joint froid permet l'établissement d'un gradient de température de 30°C le long de la capsule qui favorise la croissance cristalline. Des cristaux 2 à 5 fois plus volumineux que les valeurs rapportées ci-dessus ont été synthétisés. Cependant, cet appareillage ne permet de réaliser qu'une seule expérience à la fois.

L'homogénéité de certains échantillons a été testée au microscope électronique à balayage. Les cristaux obtenus sont de très petite taille, mais il n'y a pas de microprécipités entre les grains. De la même manière, certains échantillons ont été analysés au microscope électronique à transmission. Cette technique analytique a permis de montrer que la composition des cristaux synthétisés est homogène à très petite échelle. Les phases qui coprécipitent avec la monazite uranifère (telle que ThP_2O_7) sont présentent sous la forme de cristaux de plusieurs dizaines de µm. Ils ne peuvent donc pas être analysés simultanément avec les cristaux de monazite. La phase $HU_2(PO_4)_3$, qui précipite lors de certaines expériences réalisées avec de l'uranium, est trop diluée dans l'échantillon pour être détectée par diffraction des rayons X. La composition chimique de cette phase a été déterminée par analogie avec la phase $HTh_2(PO_4)_3$ qui précipite lors de quelques expériences réalisées avec le thorium (annexe 1).

II. 2. - Substitutions dans les monazites

II. 2. 1. - Substitutions couplées [U, Th], Ca

Sur la figure IV.2 sont reportées les teneurs en (U+Ca) (resp. (Th+Ca)) pour les monazites uranifères et thorifères en fonction de la teneur en lanthane restant dans la monazite. Les corrélations entre les deux paramètres sont linéaires. Deux atomes de lanthane sont remplacés par un couple d'atomes (U, Ca) (resp. (Th, Ca)). Afin de déterminer exactement le rapport entre le nombre d'atomes de radioéléments et de calcium insérés dans la monazite, les teneurs en U (resp. Th) déterminées dans les produits finaux ont été reportées en fonction des teneurs en calcium (figure IV.3). La corrélation entre ces deux paramètres est linéaire : lorsqu'un atome de radioélément est inséré dans la monazite, un atome de calcium est co-inséré dans le réseau. Un type de substitution des radioéléments U et Th dans la monazite mis en évidence à T=500°C, P=200MPa est :

$$LaPO_4 + x\,[U,Th]O_2 + x\,CaO = (La_{1-2x}[U,Th]_xCa_x)PO_4 + x\,La_2O_3 \qquad (1)$$

Ce type de substitution a été également mis en évidence pour les monazites synthétisées en milieu hydrothermal $[H_3PO_4]=30m$, à T=780°C et P=200MPa (chapitre 3). Brouand et Cuney (1989) ont montré que ce type de substitution permet d'expliquer

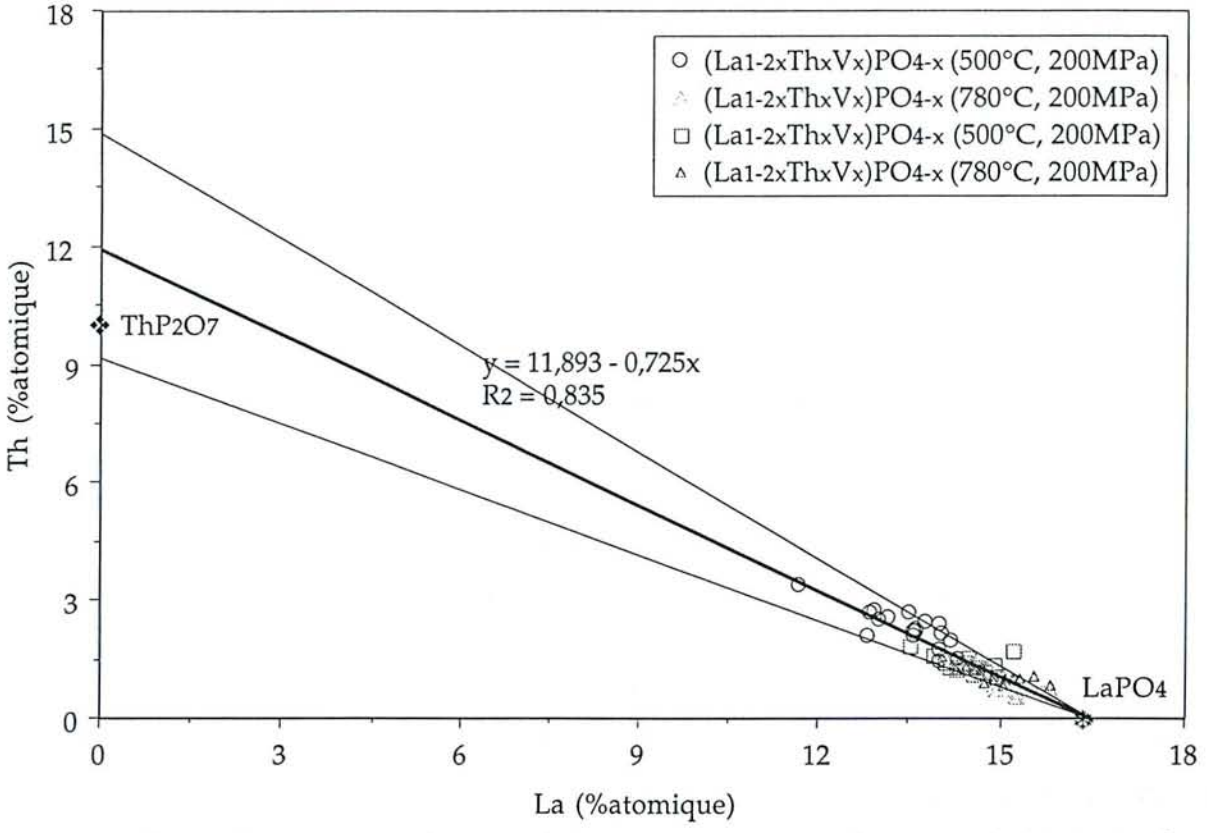


Figure IV.4 : Teneur en Th (% atomique) dans les produits synthétisés en fonction de la teneur en La (% atomique). Toutes les analyses de composition des cristaux de $(La_{1-2x}Th_xV_x)PO_{4-x}$ sont reportées sur le graphe. R^2 = cœfficient de régression linéaire.

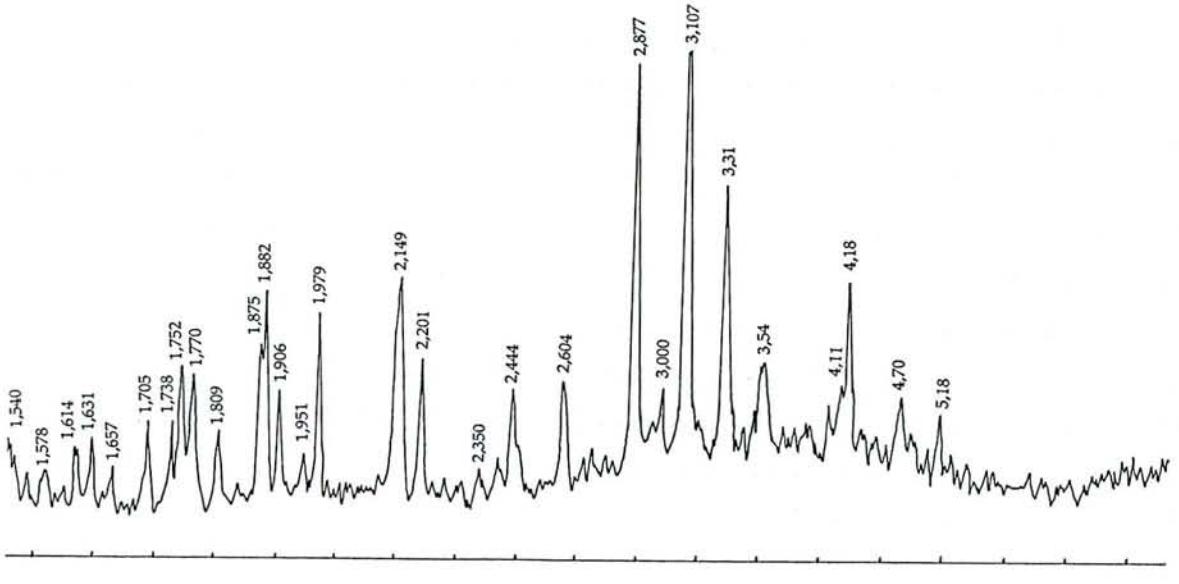


Figure IV.5 : Diffractogramme de rayons X sur poudre d'un échantillon de $(La_{1-2x}Th_xV_x)PO_{4-x}$ (expérience P228). Les d(hkl) reportées sur le diffractogramme sont caractéristiques de $LaPO_4$ (fiche JCP-DS 32-493a).

l'incorporation de quantités importantes d'uranium et de thorium dans les monazites naturelles, jusqu'à 15,64% massique d'UO_2 (Gramaccioli et Segalstad, 1978). Dans ce cas, la monazite contient également les lanthanoïdes légers, et en concentration beaucoup plus faible, les lanthanoïdes lourds.

Les ordonnées à l'origine des courbes représentant la fraction molaire de l'uranium ou du thorium inséré dans $LaPO_4$ en fonction de la fraction molaire de calcium (figure IV.3) sont respectivement 0,46 % atomique U et 0,37 % atomique Th (soit environ 3 % massique UO_2 ou ThO_2). Ces valeurs sont supérieures à l'erreur de mesure réalisée sur les pourcentages atomiques (environ 0,1 % atomique pour les faibles teneurs en radioéléments dans la monazite) et sont significatives. L'insertion des radioéléments dans le composé $LaPO_4$ semble donc pouvoir être réalisée sans compensation de charge par Ca^{2+}.

II. 2. 2. - Substitution de Th sans Ca

Quatre expériences ont été réalisées en milieu hydrothermal $[H_3PO_4]=30m$, T=500 et 780°C, P=200MPa, afin de montrer la capacité de la monazite à incorporer du thorium sans apport initial de calcium. La détermination de la composition des monazites obtenues montre que ce type de substitution est limité à 17,68(2,10)% massique ThO_2 à 500°C, 200MPa. Pour chaque échantillon, la dispersion des analyses de composition réalisées à la microsonde électronique est faible (figure IV.4). Les données analytiques indiquent qu'un atome de thorium est substitué à deux atomes de lanthane, avec création d'une lacune de lanthane. De plus, l'ordonnée à l'origine de la droite de corrélation entre ces points est de 12(2,5)% atomique Th. Cette valeur correspond à la teneur en thorium du second pôle pur de la solution solide avec $LaPO_4$. Ce composé est ThP_2O_7 (10% atomique Th). Les diffractogrammes de rayons X sur poudre réalisés à partir de ces échantillons ne laissent pas apparaître de pics caractéristiques de ThP_2O_7 (figure IV.5). Ce composé n'est pas co-précipité avec la monazite, mais le thorium est bien inséré dans la structure de $LaPO_4$. Les compositions de ces produits permettent d'écrire la réaction de substitution :

$$1\text{-}2x\ LaPO_4 + x\ ThP_2O_7 = (La_{1-2x}Th_xV_x)PO_{4-x} \qquad (2)$$

Cette équation traduit l'existence de solutions solides partielles entre $LaPO_4$ - ThP_2O_7. Le même type de substitution et de solution solide partielle entre $LaPO_4$ et UP_2O_7 peut être envisagé pour l'insertion de l'uranium dans la monazite sans apport de calcium. Cette substitution est différents de celle observée par Brouand et Cuney (1989) dans les monazites naturelles. L'analyse des monazites naturelles indiquent que 4 atomes de terres rares sont remplacés par 3 atomes de thorium ou d'uranium, avec création d'une lacune cationique. Ce type de substitution limite l'insertion des radioéléments dans le réseau de la monazite à quelques % $(U,Th)O_2$ massique.

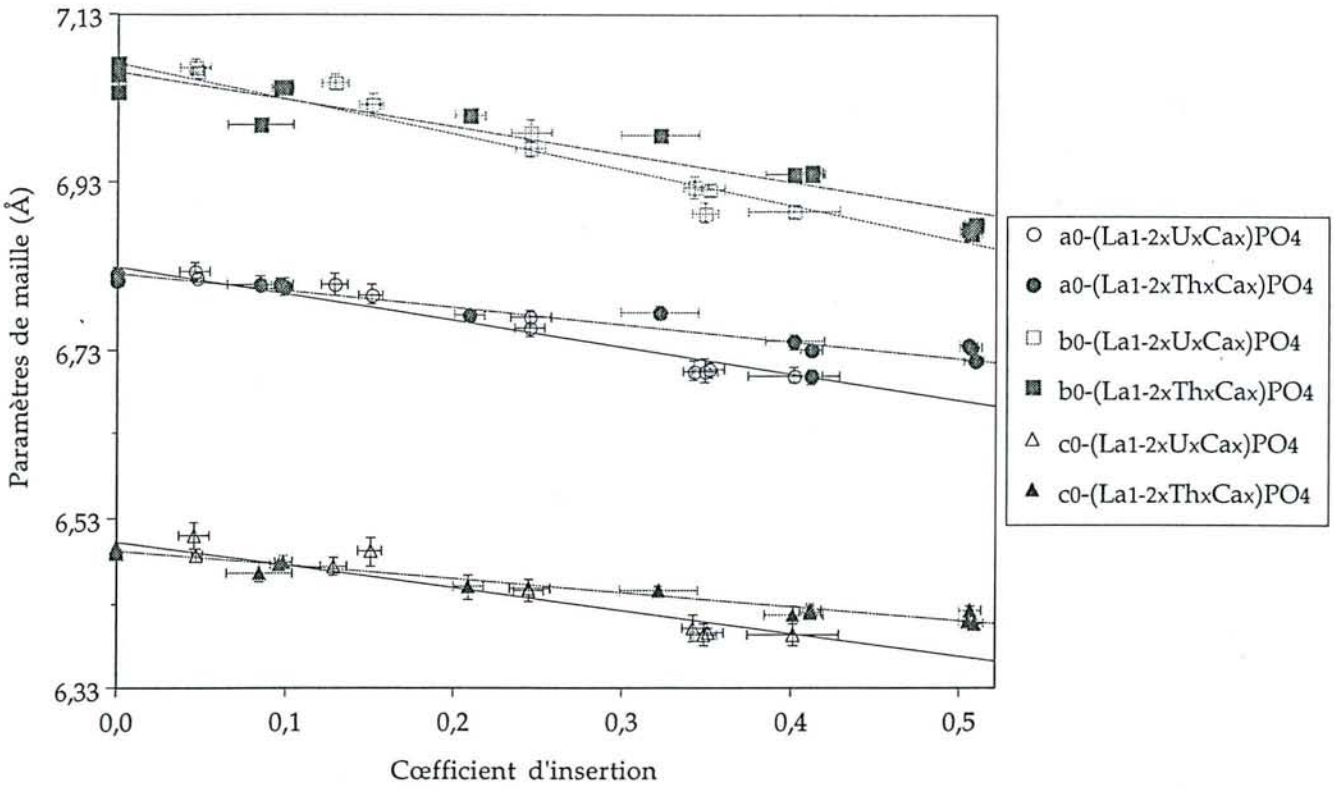


Figure IV.6 : Paramètres cristallographiques a_0, b_0 et c_0 des composés $(La_{1-2x}[Th,U]_xCa_x)PO_4$, reportés en fonction de la teneur x en U ou Th.

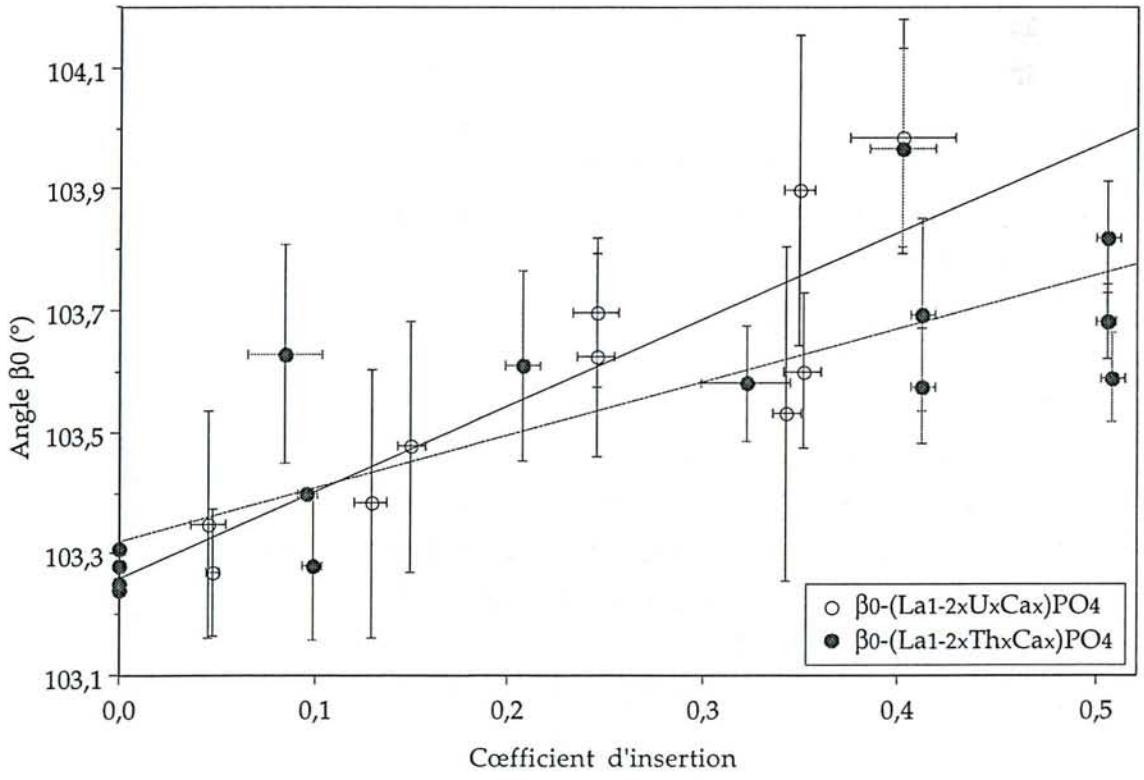


Figure IV.7 : Paramètres cristallographiques β_0 des composés $(La_{1-2x}[Th,U]_xCa_x)PO_4$, reportés en fonction de la teneur x en U ou Th.

Tableau IV.2 : Paramètres cristallographiques des composés (La1-2x[U,Th]xCax)PO4, à T=300 et 500°C, P=200MPa.

Exp.	Composé	x	Δx	a0 (Å)	Δa0	b0 (Å)	Δb0	c0 (Å)	Δc0	β0	Δβ0	V0 (Å3)	ΔV0	Référence
	LaPO4	0,000		6,790		7,040		6,470		104,40		299,00		Bowie et Hornes (1953)
	LaPO4	0,000		6,837		7,077		6,510		103,24		306,50		Pepin et Vance (1981)
	LaPO4	0,000		6,825		7,057		6,482		103,21		303,90		Mullica et al. (1984)
	LaPO4	0,000		6,682		7,044		6,539		104,25		307,20		Montel et al. (1989)
P20	LaPO4	0,000		6,821		7,057		6,495		103,28		304,32		*
P60	LaPO4	0,000		6,822		7,069		6,488		103,25		304,36		*
P61	LaPO4	0,000		6,812		7,037		6,491		103,31		303,65		*
P62	LaPO4	0,000		6,917		7,049		6,486		103,25		303,40		*
P63	LaPO4	0,000		8,821		7,059		6,494		103,24		304,36		*
P237	(La0,9U0,05Ca0,05)PO4	0,042	0,003	6,816	0,006	7,058	0,007	6,485	0,008	103,27	0,11	303,54	1,04	*
P244	(La0,9U0,05Ca0,05)PO4	0,046	0,009	6,824	0,011	7,065	0,010	6,510	0,016	103,35	0,19	305,43	1,85	*
P245	(La0,7U0,15Ca0,15)PO4	0,129	0,008	6,808	0,014	7,048	0,009	6,473	0,010	103,38	0,22	302,19	1,70	*
P238	(La0,7U0,15Ca0,15)PO4	0,150	0,007	6,796	0,012	7,020	0,013	6,489	0,016	103,48	0,21	301,05	2,04	*
P239	(La0,5U0,25Ca0,25)PO4	0,245	0,009	6,757	0,011	6,968	0,009	6,444	0,012	103,62	0,17	294,87	1,63	*
P246	(La0,5U0,25Ca0,25)PO4	0,245	0,012	6,768	0,009	6,986	0,016	6,448	0,008	103,70	0,12	296,22	1,53	*
P240	(La0,3U0,35Ca0,35)PO4	0,343	0,007	6,705	0,012	6,923	0,012	6,400	0,015	103,53	0,27	288,84	2,00	*
P241	(La0,3U0,35Ca0,35)PO4	0,349	0,008	6,705	0,015	6,892	0,011	6,392	0,013	103,80	0,25	286,75	1,98	*
P247	(La0,3U0,35Ca0,35)PO4	0,351	0,009	6,706	0,008	6,919	0,006	6,393	0,005	103,60	0,13	288,33	1,01	*
P248	(La0,1U0,4Ca0,4)PO4	0,402	0,027	6,699	0,008	6,894	0,008	6,393	0,013	103,98	0,19	286,50	1,49	*
P223	(La0,84Th0,08Ca0,08)PO4	0,085	0,019	6,809	0,009	6,998	0,007	6,466	0,011	103,63	0,18	299,42	1,38	*
P226	(La0,21Th0,40Ca0,39)PO4	0,402	0,017	6,739	0,009	6,936	0,006	6,416	0,010	103,97	0,16	291,06	1,32	*
P227	(Th0,50Ca0,50)PO4	0,506	0,006	6,732	0,005	6,868	0,005	6,419	0,005	103,82	0,09	288,22	0,75	*
P227-1	(Th0,50Ca0,50)PO4	0,505	0,005	6,734	0,003	6,872	0,003	6,408	0,004	103,68	0,06	288,14	0,52	*
P250	(La0,82Th0,10Ca0,08)PO4	0,099	0,005	6,806	0,009	7,041	0,005	6,478	0,009	103,28	0,12	302,14	1,19	*
P252	(La0,82Th0,10Ca0,08)PO4	0,096	0,005	6,809	0,006	7,042	0,005	6,475	0,006	103,40	0,01	301,99	0,86	*
P253	(La0,60Th0,21Ca0,19)PO4	0,208	0,009	6,770	0,006	7,007	0,006	6,448	0,014	103,61	0,16	297,32	1,34	*
P254	(La0,41Th0,32Ca0,26)PO4	0,322	0,023	6,775	0,006	6,985	0,005	6,442	0,006	103,58	0,09	296,36	0,86	*
P255	(La0,19Th0,41Ca0,40)PO4	0,412	0,006	6,729	0,006	6,940	0,006	6,419	0,006	103,58	0,09	291,41	0,87	*
P256	(Th0,51Ca0,49)PO4	0,508	0,006	6,716	0,004	6,877	0,004	6,405	0,005	103,59	0,07	287,55	0,67	*
P261	(La0,895Th0,042)PO3,92**	0,042	0,005	6,823	0,008	7,052	0,009	6,492	0,013	103,23	0,16	304,40	1,22	*
P235	(La0,874Th0,065)PO3,94**	0,069	0,005	6,824	0,007	7,055	0,006	6,493	0,007	103,25	0,11	304,26	0,98	*
P228	(La0,775Th0,160)PO3,98**	0,120	0,005	6,821	0,008	7,064	0,006	6,500	0,007	103,34	0,15	304,79	1,23	*
P228-1	(La0,808Th0,118)PO3,95**	0,160	0,005	6,819	0,005	7,048	0,008	6,483	0,010	103,34	0,13	303,21	1,20	*
P257	(La0,84Th0,08)PO3,92 **	0,88	0,012	6,821	0,006	7,063	0,005	6,493	0,008	103,23	0,11	304,51	0,98	*

* Determiné lors de cette étude.

** structure comportant des lacunes

II. 3. - Etude cristallographique

II. 3. 1. - Composés $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$.

Tous les composés $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$ cristallisent dans le système monoclinique, et sont isotypes de la monazite $LaPO_4$. Les paramètres de maille de ces composés (tableau IV.2) sont reportés en fonction du cœfficient d'insertion du thorium dans la monazite figures IV.6 et IV.7. Les paramètres a_0, b_0 et c_0 diminuent régulièrement avec l'augmentation de la teneur en thorium et calcium dans le réseau cristallin. Les variations du paramètre β_0 sont inverses. Globalement, le volume de la maille unitaire de $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$ décroît de 304,5Å^3 à 288,1Å^3 lorsque l'on passe de la composition $LaPO_4$ à $(Ca_{0,5}Th_{0,5})PO_4$. La solution solide entre les deux pôles purs $LaPO_4$ et $(Ca_{0,5}Th_{0,5})PO_4$ est totale en milieu hydrothermal $[H_3PO_4]=30m$, à T=500°C et P=200MPa.

Les paramètres de mailles calculés pour les composés $(La_{1-2x}Th_xV_x)PO_{4-x}$ sont très proches de ceux de $LaPO_4$ pur. L'influence de l'insertion des radioéléments sans insertion simultanée de cation compensateur de charge sur le réseau cristallin de $LaPO_4$ ne peut pas être quantifiée par diffractométrie des rayons X. En effet, elle n'entraîne pas de variations significatives des paramètres de maille (figures IV.6 et IV.7). D'autres méthodes telles que la microspectrométrie Raman ou la spectroscopie Infrarouge devront être mises en œuvre pour quantifier l'influence de ce type d'insertion sur l'organisation des atomes dans le réseau cristallin.

II. 3. 2. - Composés $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$

Les composés $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ cristallisent dans le système monoclinique isotype de la monazite jusqu'à la composition $(La_{0,10}U_{0,45}Ca_{0,45})PO_4$. Le pôle pur $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$ cristallise dans le système orthorhombique (chapitre 7). Les paramètres de maille a_0, b_0 et c_0 des composés $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ diminuent régulièrement, alors que le paramètre β_0 augmente linéairement, de la composition $LaPO_4$ à la composition $(La_{0,20}U_{0,40}Ca_{0,40})PO_4$. Le volume unitaire de $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ décroît de 304,4Å^3 à 286,5 Å^3 lorsque x augmente de 0 à 0,45. En milieu hydrothermal $[H_3PO_4]=30m$, pour une pression de 200MPa et une température de 500°C, il existe une solution solide limitée entre les composés $LaPO_4$ et $(La_{0,20}U_{0,40}Ca_{0,40})PO_4$.

II. 4. - Etude de la stabilité de la solution solide $LaPO_4$ et $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ à T=300°C, P=200MPa

Les mêmes expériences ont été menées à T=300°C, et P=200MPa en milieu $[H_3PO_4]=30m$, à partir des mélanges intimes de $La(OH)_3$-UO_2-$Ca(OH)_2$. Tous les produits obtenus sont cristallisés. Les résultats des analyses de composition à la microsonde électronique sont reportés dans le tableau IV.1. Certaines stœchiométries

entre atomes de Ca et U, et de Ca et Th, incorporés dans la monazite, sont fortement déséquilibrées. Les cristaux synthétisés sont de diamètre inférieur à 1 µm ; la qualité des analyses réalisées à la microsonde électronique est médiocre. Les analyses complémentaires de certains échantillons au microscope électronique à balayage ont permis de montrer qu'il n'y a pas de microprécipités entre les grains de monazite. Les analyses de composition des phases synthétisées montrent que :

1) Lorsque le mélange initial est ($La_{0,8}U_{0,1}Ca_{0,1}$), une seule phase de composition ($La_{0,97}U_{0,01}Ca_{0,02}$)$PO_4$ précipite. La diffraction des rayons X indique que cette phase est de la monazite.
2) Lorsque la teneur en (U+Ca)% atomique dans le gel initial est supérieure à 40%, deux phases de structure monoclinique sont obtenues. L'une est de la monazite contenant 0,45% massique de CaO. Les analyses de cette phase ne bouclent qu'à 80% massique, et les analyses au microscope électronique à balayage confirment qu'il n'y a pas de microprécipités entre les cristaux de monazite. Des analyses complémentaires réalisées au microscope électronique à balayage montrent que cette phase ne contient pas d'autres éléments. L'autre phase est une monazite uranifère de composition ($La_{0,97}U_{0,01}Ca_{0,02}$)$PO_4$. Les analyses de cette phase bouclent à 98% massique.
3) Le composé ($Ca_{0,5}U_{0,5}$)PO_4 existe encore mais sous la forme orthorhombique (chapitre 7). en milieu [H_3PO_4]=30*m*, P=200MPa et T≤500°C. L'existence de composés intermédiaires de type ($Ca_{1-x}U_{1-x}La_{2x}$)$(PO_4)_2$ n'a pas pu être mise en évidence.

III. - DISCUSSION

La solution solide totale entre $LaPO_4$ et ($Ca_{0,5}Th_{0,5}$)PO_4 est stable dans le domaine de température testé par nos expériences et compris entre 500 et 780°C, P=200MPa, en milieu hydrothermal [H_3PO_4]=30*m*.

Les produits de composition ($La_{1-2x}U_xCa_x$)PO_4 forment une solution solide entre $LaPO_4$ et ($La_{0,97}U_{0,01}Ca_{0,02}$)$PO_4$, pour T=300°C, P=200MPa et entre $LaPO_4$ et ($La_{0,20}U_{0,40}Ca_{0,40}$)$PO_4$, pour T=500°C, P=200MPa et en milieu [H_3PO_4]=30*m*. Ils forment une solution solide totale entre les deux pôles purs $LaPO_4$ et ($Ca_{0,5}U_{0,5}$)PO_4 dans les mêmes conditions de composition du milieu hydrothermal et de pression, à T=780°C. L'étendue de la solution solide $LaPO_4$ - ($Ca_{0,5}U_{0,5}$)PO_4 augmente lorsque la température augmente de 300 à 780°C.

Ces résultats permettent de dégager deux points importants :

1) les monazites naturelles d'origine hydrothermale ne pourront donc pas incorporer autant d'uranium que les monazites naturelles d'origine magmatique. Par contre, pour le thorium, il n'y a pas de limite d'incorporation jusqu'à 500°C, 200MPa.
2) Les résultats obtenus dans le chapitre 3 ont permis de montrer que la stabilité des

solutions solides $(La_{1-2x}An_xCa_x)PO_4$ (An = élément actinoïde) est comparable à la stabilité des solutions solides $(La_{1-2x}[U,Th]_xCa_x)PO_4$. La synthèse des monazites par voie hydrothermale dans le but de stocker des déchets radioactifs à longue durée de vie peut être envisagée à une température égale à 300°C. Toutefois, la réalisation d'expériences supplémentaires devra préciser la stabilité des composés $(La_{1-2x}[U,Th]_xCa_x)PO_4$ à plus basse température (100≤T≤300°C) et plus basse pression (pression de vapeur saturante).

IV. - CONCLUSIONS

Les résultats obtenus lors de cette étude permettent de conclure sur les points suivants :

1) Il existe une solution solide totale entre $LaPO_4$ et $(Ca_{0,5}Th_{0,5})PO_4$, en milieu hydrothermal $[H_3PO_4]=30m$, dans tout le domaine de températures 500-780°C, à P=200MPa.
2) L'étendue de la solution solide entre $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ diminue de $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$ à $(La_{0,97}U_{0,01}Ca_{0,02})PO_4$, lorsque la température diminue de 780°C à 300°C, P=200MPa, en milieu hydrothermal $[H_3PO_4]=30m$,.
3) La capacité de la monazite à incorporer le thorium sans apport de calcium, en milieu hydrothermal $[H_3PO_4]=30m$,, à T=500 et 780°C est démontrée. La composition chimique de cette phase est $(La_{1-2x}Th_xV_x)PO_4$. Cette substitution est limitée à 17,68(2,10)% massique ThO_2, incorporé sous forme de ThP_2O_7.

Des expériences complémentaires devront être menées pour préciser les résultats de ce travail. Il est nécessaire d'obtenir des cristaux de diamètre supérieur à 1µm, car la trop petite taille des monazites synthétisées n'a pas permis une bonne détermination de la composition de nombreux échantillons à la microsonde électronique. L'influence du paramètre pression sur la stabilité des solutions solides $(La_{1-2x}[U,Th]_xCa_x)PO_4$ devra être étudiée pour des température inférieures à 500°C.

REFERENCES

Brouand M. et Cuney M. (1989) Substitution des radioéléments dans la monazite des granites peralumineux. *Let. Inf.*, **48**, 19-37.

Gramaccioli C. M. et Segalstad T. V. (1978) A uranium- and thorium-rich monazite from a South-Alpine pegmatite at Piona, Italy. *Am. Mineral.*, **63**, 757-761.

CHAPITRE V

RAMAN SPECTRA OF THE ACTINIDE-BEARING MONAZITES

Raman spectra of the actinide-bearing monazites

RENAUD PODOR
CREGU and GS CNRS-CREGU, BP 23, 54501 Vandœuvre-Lès-Nancy

Submitted at *European Journal of Mineralogy*

ABSTRACT

Raman spectra of anhydrous crystalline powder of uranium- and thorium-bearing (La)-monazites have been obtained. These data have been interpreted in a systematic manner based on the known structures of these compounds. Variations of the vibrational bands frequencies with increasing Th-Ca and U-Ca substitutions in (La)-monazite have been correlated for many of the observed bands.

I. - INTRODUCTION

Monazite is a natural orthophosphate formed by rare-earth elements (from La to Gd) that can incorporate large amounts of uranium and thorium (Overstreet, 1967 ; Gramaciolli and Segalstad, 1978). It is characterized by physical and chemical properties that make its synthetic form attractive for a long-time storage of radioelement wastes (McCarthy *et al.*, 1978 ; Boatner and Beall, 1978 ; Boatner and Sales, 1988). A first Raman spectroscopic study of the lanthanide orthophosphate series was carried out by Begun *et al.* (1981). No Raman spectra of actinide-containing monazites were reported in the literature.

The actinides Ac^{4+} (Ac^{4+} = Th^{4+} or U^{4+}) are co-inserted in the monazite structure with an equivalent quantity of Ca^{2+} in order to maintain charge balance. The general actinide-bearing (La)-monazite formula is $(La_{1-2x}Ac_xCa_x)PO_4$. It was demonstrated elsewhere that complete solid solutions exist between the pure-end members $LaPO_4$-$(Ca_{0.5}Th_{0.5})PO_4$ and $LaPO_4$-$(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$ (chapters 2 and 3). The aim of this study is to compare the $LaPO_4$ baseline Raman spectrum with lanthanum orthophosphate doped with high amounts of thorium or uranium Raman spectra. The variations of the vibrational frequencies will be compared with the mole fraction of radioelements x in the (La)-monazite in order to determine the systematic variations with the Ac^{4+} content in the $(La_{1-2x}Ac_xCa_x)PO_4$ compounds.

Table V.1 : Composition of the synthetic uranium or thorium bearing monazites

Run	Initial mixture	x	P2O5 (wt%)	CaO (wt%)	La2O3 (wt%)	UO2 (wt%)	Total (wt%)	O (at%)	P (at%)	La (at%)	Ca (at%)	U(at%)
P101	La(OH)3	0.000	30.17±0.11	0.00±0.00	69.76±0.16	0.00±0.00	100.80±0.35	69.64	16.61	16.73	0.00	0.00
P237	(La0.9U0.05Ca0.05)-oxide mixture	0.042	29.31±0.56	0.87±0.07	63.96±0.63	5.56±0.45	86.39±4.72	66.63	16.46	15.49	0.61	0.81
P238	(La0.7U0.15Ca0.15)-oxide mixture	0.150	29.84±0.64	3.32±0.33	48.39±1.06	18.45±0.49	85.92±3.72	66.70	16.57	11.71	2.33	2.69
P239	(La0.5U0.25Ca0.25)-oxide mixture	0.245	29.82±0.48	5.59±0.38	35.37±1.36	29.22±1.04	87.21±4.15	66.69	16.56	8.56	3.93	4.27
P240	(La0.3U0.35Ca0.35)-oxide mixture	0.343	29.04±0.67	8.49±0.50	22.30±1.03	40.16±0.82	80.41±3.64	66.47	16.21	5.43	6.00	5.90
P241	(La0.2U0.4Ca0.4)-oxide mixture	0.391	29.59±0.28	9.75±0.33	15.44±1.23	45.21±1.36	77.82±5.11	66.50	16.37	3.72	6.83	6.57
P266	(U0.5Ca0.5)-oxide mixture	0.500	30.40±0.43	12.85±0.30	0.04±0.07	56.71±0.56	100.91±2.04	66.47	16.55	8.86	0.01	8.11
Run	Initial mixture	x	P2O5 (wt%)	CaO (wt%)	La2O3 (wt%)	ThO2 (wt%)	Total (wt%)	O (at%)	P (at%)	La (at%)	Ca (at%)	Th(at%)
P230	(La0.8Th0.1Ca0.1)-oxide gels	0.094	30.83±0.43	2.09±0.11	55.86±0.51	11.22±0.47	97.10±1.34	66.78	16.84	13.29	1.65	1.45
P231	(La0.6Th0.2Ca0.2)-oxide gels	0.200	31.00±0.47	4.64±0.22	41.46±1.00	22.89±0.64	98.01±1.01	66.77	16.86	9.83	3.35	3.20
P232	(La0.4Th0.3Ca0.3)-oxide gels	0.301	30.92±0.31	7.03±0.33	27.48±1.42	34.56±1.22	99.17±1.61	66.77	16.82	6.51	5.05	4.84
P233	(La0.2Th0.4Ca0.4)-oxide gels	0.398	30.91±0.52	9.47±0.22	14.21±0.79	45.41±0.72	98.03±3.23	66.73	16.77	3.36	6.62	6.51
P234	(Th0.5Ca0.5)-oxide gels	0.500	30.98±0.30	11.78±0.27	0.03±0.14	57.20±0.37	100.25±0.83	66.77	16.80	0.01	8.34	8.09

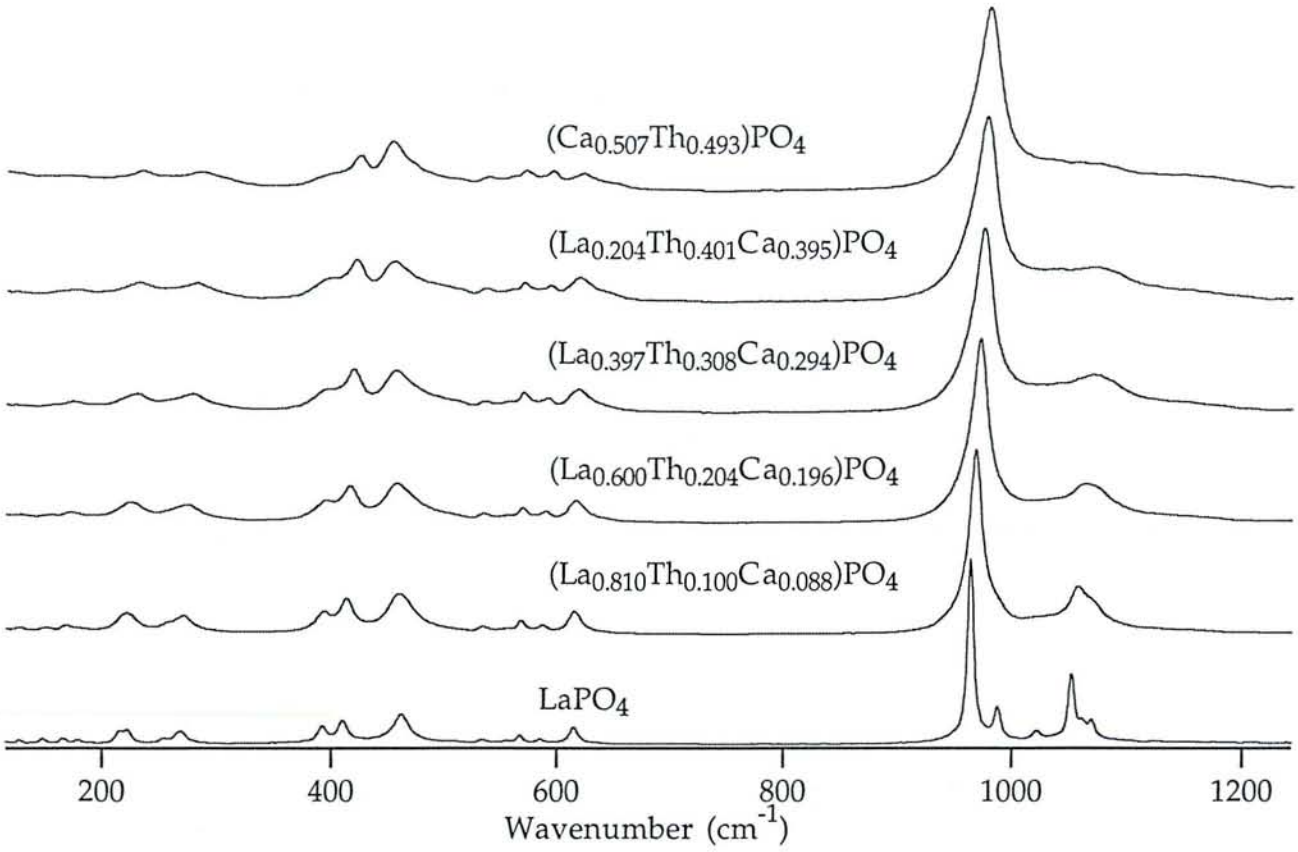


Figure V.1 : Raman spectra of the $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$ compounds.

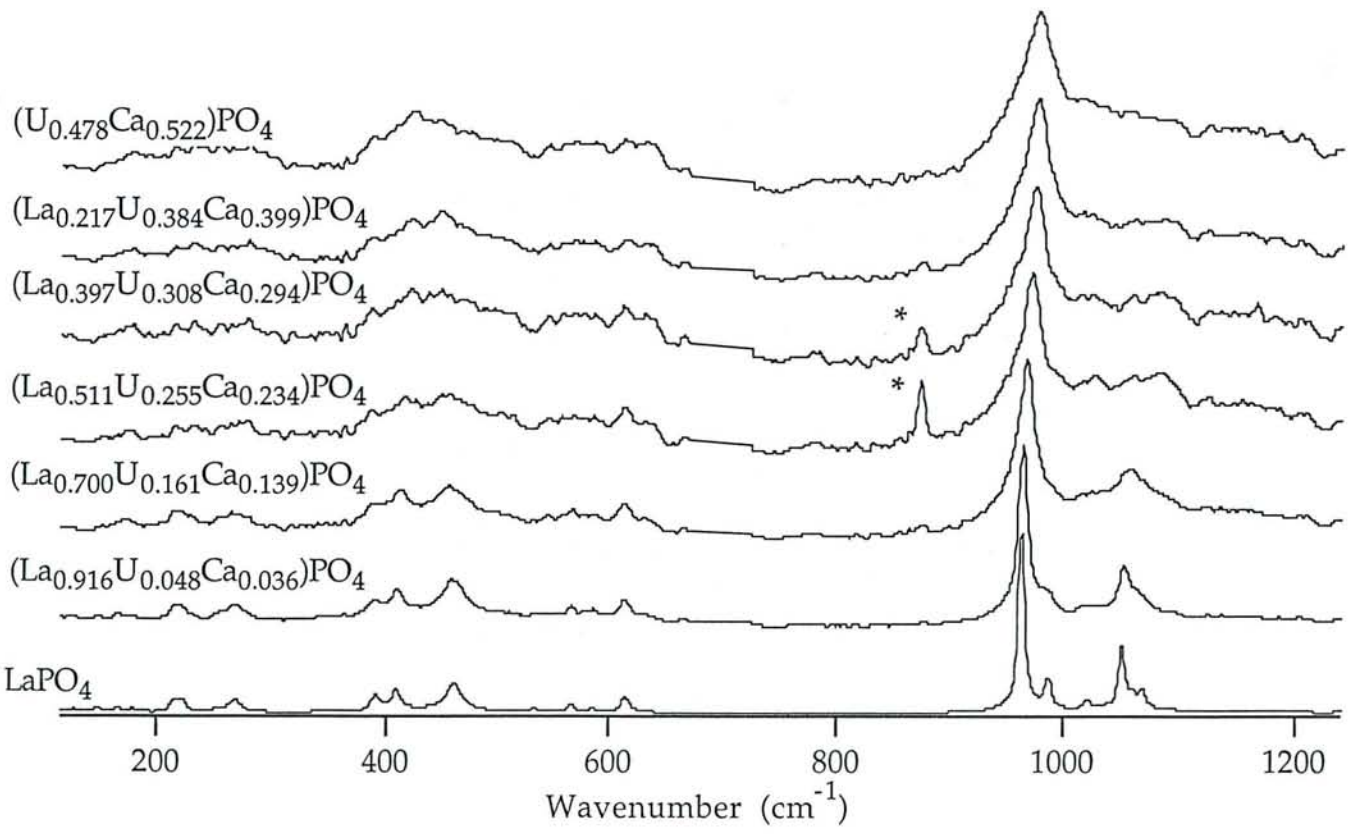


Figure V.2 : Raman spectra of the $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ compounds.

* Peaks corresponding to UO_2^{2+}, resulting from the oxidation of a small amount of U^{4+}.

Table V.2 : Experimental Raman frequencies (cm-1) and relative intensities of the (La1-2xThxCax)PO4 compounds.

N°	P101	P230	P231	P232	P233	P234	Assignments
19A	165.7 (0.3)	168.6 (0.3)	172.8 (0.3)	175.2 (0.5)	178.6 (0.4)	181.1 (0.2)	Bg, Ag
17A	221.6 (0.8)	221.3 (1.2)	225.5 (1.1)	229.6 (1.2)	232.4 (1.1)	233.5 (0.7)	Bg
14A	269.4 (0.7)	270.5 (1.0)	274.3 (1.0)	278.3 (1.2)	281.3 (1.1)	285.9 (0.8)	Ag
12A	392.6 (0.9)	392.7 (1.4)	394.6 (1.4)	396.8 (1.8)	399.1 (1.7)	400.9 (s)	Bg
11A	409.5 (1.2)	413.2 (2.3)	415.6 (2.5)	418.8 (3.4)	420.9 (3.2)	422.9 (2.3)	Ag
10A	461.9 (1.5)	459.9 (2.5)	456.7 (2.6)	455.9 (3.3)	454.0 (3.0)	452.5 (3.5)	Ag
9A	534.4 (0.4)	534.4 (0.4)	534.4 (0.4)	534.4 (.8)	536.5 (0.8)	538.1 (0.8)	Ag
8A	567.5 (0.5)	567.6 (0.9)	569.2 (0.9)	569.4 (1.5)	571.0 (1.3)	571.0 (1.3)	Ag
7A	585.5 (0.3)	586.8 (0.5)	589.6 (0.7)	591.2 (1.0)	593.3 (1.1)	595.4 (1.2)	Bg
6A	613.3 (0.8)	614.3 (1.4)	616.4 (1.5)	617.8 (1.8)	619.3 (1.7)	621.4 (1.0)	Ag, Bg
1A	964.2 (10.0)	967.8 (10.0)	971.6 (10.0)	974.8 (10.0)	977.9 (10.0)	980.2 (10.0)	Ag
2A	988.6 (1.9)						Ag
3A	1022.7 (0.7)						Bg
4A	1052.0 (3.7)	1057.3 (1.9)	1063.8 (1.1)	1070.3 (0.8)	1073.3 (0.4)	1074.4 (0.2)	Ag
	1065.0 (1.2)						
5A	1073.0 (1.2)						Bg

Table V.3 : Experimental Raman frequencies (cm-1) and relative intensities of the (La1-2xUxCax)PO4 compounds.

N°	P101	P237	P238	P239	P240	P241	P266	Assignments
19B	165.7 (0.3)	167.6 (0.4)	172.0 (0.7)	173.4 (0.7)	173.4 (1.1)	174.9 (0.7)	179.2 (1.3)	Bg. Ag
17B	221.6 (0.8)	219.6 (0.8)	221.1 (0.8)		231.2 (1.3)	231.6 (1.3)	231.2 (1.5)	Bg
14B	269.4 (0.7)	269.4 (0.7)	270.9 (1.0)	271.9 (1.2)	279.0 (1.4)	279.5 (1.3)	279.0 (1.6)	Ag
12B	392.6 (0.9)	392.7 (1.0)	391.2 (1.3)	387.0 (1.7)	387.0 (2.0)	389.3 (1.4)	388.4 (2.1)	Bg
11B	409.5 (1.2)	411.4 (1.7)	414.7 (2.1)	417.0 (2.4)	422.2 (3.1)	423.1 (2.2)	425.9 (3.6)	Ag
10B	461.9 (1.5)	460.0 (2.0)	456.8 (2.3)	456.3 (2.6)	449.3 (2.9)	449.3 (2.9)	448.4 (2.9)	Ag
9B		547.2 (0.3)	545.3 (0.5)	545.3 (0.9)	545.3 (1.1)	545.3 (0.5)	545.3 (1.0)	Ag
8B	567.5 (0.5)	567.5 (0.6)	567.5 (0.9)	567.5 (1.1)	569.3 (1.1)	569.3 (1.1)	569.3 (1.4)	Ag
7B	585.5 (0.3)	585.8 (0.5)	585.8 (0.8)	585.8 (1.3)	585.8 (0.8)	585.8 (1.1)	585.8 (1.4)	Bg
6B	613.3 (0.8)	613.3 (1.2)	613.3 (1.6)	613.3 (2.1)	611.5 (1.7)	613.3 (1.3)	611.5 (1.8)	Ag. Bg
1B	964.2 (10.0)	964.9 (10.0)	967.6 (10.0)	972.8 (10.0)	975.5 (10.0)	977.2 (10.0)	979.0 (10.0)	Ag
2B	988.6 (1.9)	983.4 (1.8)						Ag
3B	1022.7 (0.7)	1025.3 (0.9)		1028.8 (2.8)	1025.3 (2.8)	1024.5 (2.6)		Bg
4B	1052.0 (3.7)	1053.7 (3.1)	1060.1 (2.8)	1061.0 (2.3)	1061.0 (2.3)	1063.6 (1.6)		Ag
	1065.0 (1.2)							
5B	1073.0 (1.2)			1085.3 (2.3)	1085.3 (2.2)	1088.7 (1.5)		Bg

II. - EXPERIMENTAL

II. 1. - Preparation of samples

Crystals of thorium and uranium-bearing lanthanum orthophosphate were grown by hydrothermal reaction between a lanthanum, uranium or thorium and calcium oxide gel and $[H_3PO_4]$=30m solution, at T=780(±20)°C and P=200(±1)MPa (Anthony, 1957 ; chapter 2). The fugacity of oxygene was controlled by a Ni-NiO buffer during the synthesis of the $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ compounds. The obtained crystals were heated at 1200°C for 2 hours in order to increase the size of the grains up to 1-5 µm. The compositions of the compounds studied in this work are reported in table V.1.

II. 2. - Raman spectroscopy

The Raman spectra were recorded with a DILOR XY spectrophotometer. An objective with a 80X magnification is linked with the spectrophotometer allowing the analysis of samples as small as 1µm diameter. The incident radiation is produced by a spectra physics argon ion laser (λ_0=514.5nm). The spectral resolution is 2 cm^{-1}. The slit width is 150µm. The laser power was in the range 150-1000mW depending on the thermic resistance of the sample. The samples were in the form of crystalline powders. An extraneous line that was observed in some of the spectra of

$(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ at 874 cm^{-1} is due to small inclusions of UO_2^{2+} in some of the samples.

III. - RESULTS

The Raman spectra of five thorium and calcium-containing monazites between $LaPO_4$ and $(Ca_{0.5}Th_{0.5})PO_4$ and six uranium and calcium-containing monazites between $LaPO_4$ and $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$ are reported in figures V.1 and V.2. The baseline spectrum of pure $LaPO_4$ is reported too. The Raman spectra of thorium-containing monazites were recorded with a laser power of 1000mW and those of uranium-containing monazites were recorded with a laser power of 150mW. The frequencies of the Raman observed bands, their intensities and the vibrational assigments are listed in table V.2. For each sample, six spectra were recorded on six different crystals. The average of the frequencies corresponding to one vibration gives the frequency of this vibration for the sample. The vibrational assigments were obtained by comparison with those proposed by Begun *et al.* (1981). A comparison between the spectrum of pure $LaPO_4$ with the published data shows a good agreement between our band frequencies and those published by Begun *et al.*

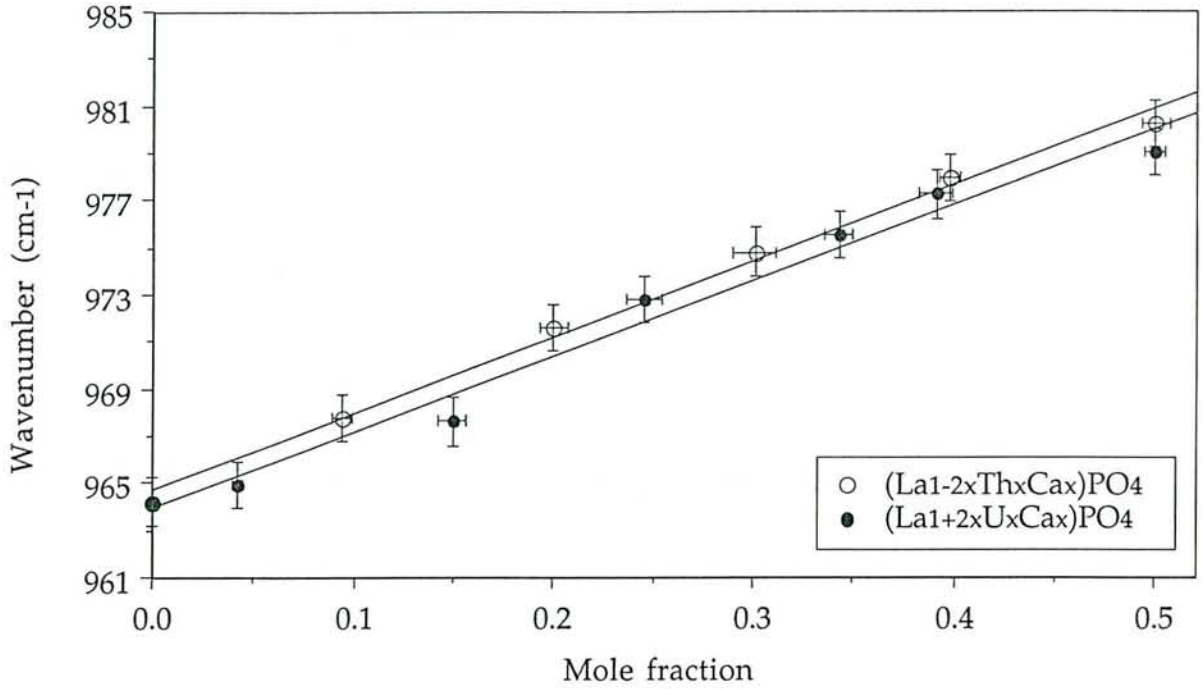


Figure V.3 : Symmetric PO_4^{3-} stretching frequencies for $(La_{1-2x}Ac_xCa_x)PO_4$ compounds versus mole fraction x.

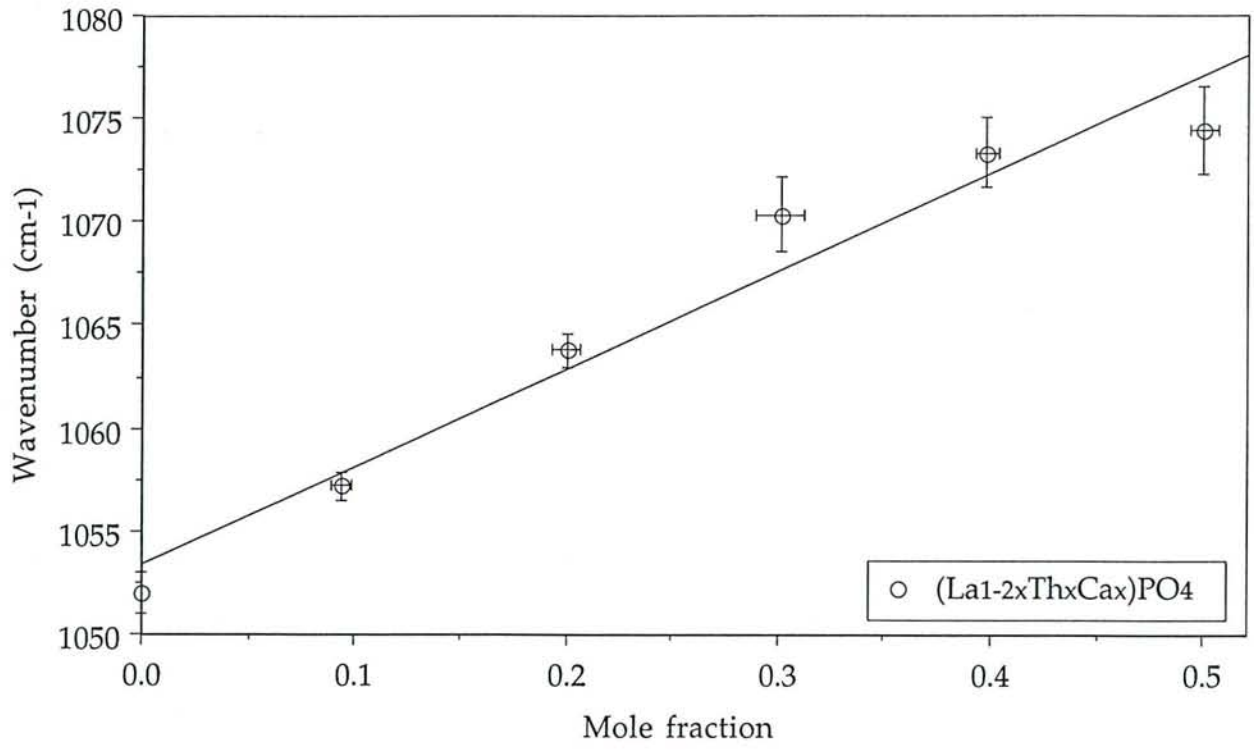


Figure V.4 : Antisymmetric PO_4^{3-} stretching frequencies for $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$ compounds versus mole fraction x.

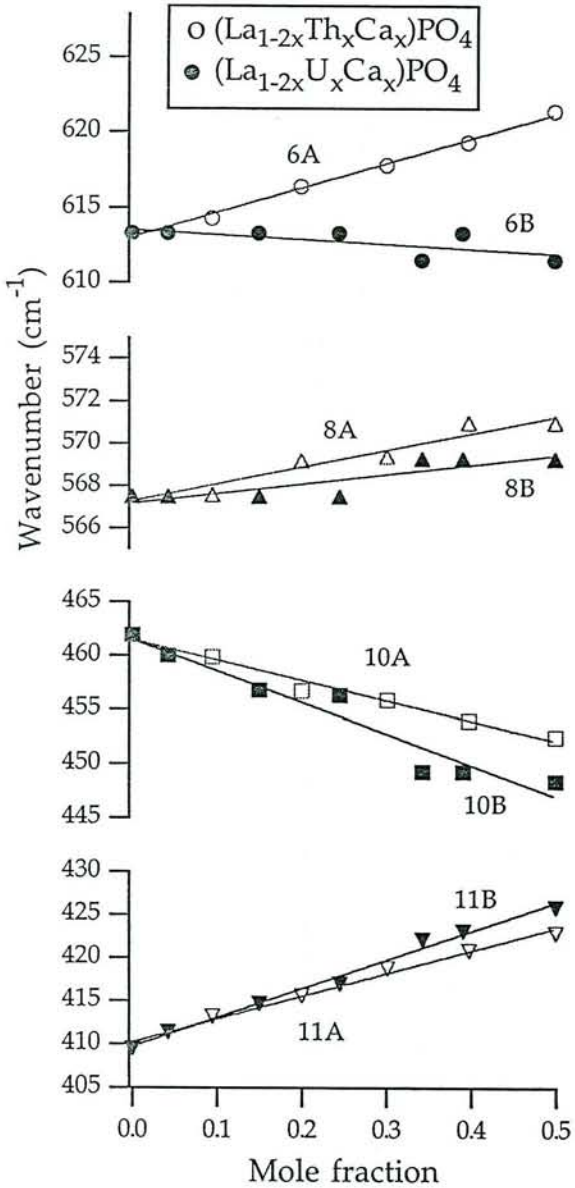


Figure V.5 : Bending modes of PO_4^{3-} for $(La_{1-2x}Ac_xCa_x)PO_4$ compounds versus mole fraction x.

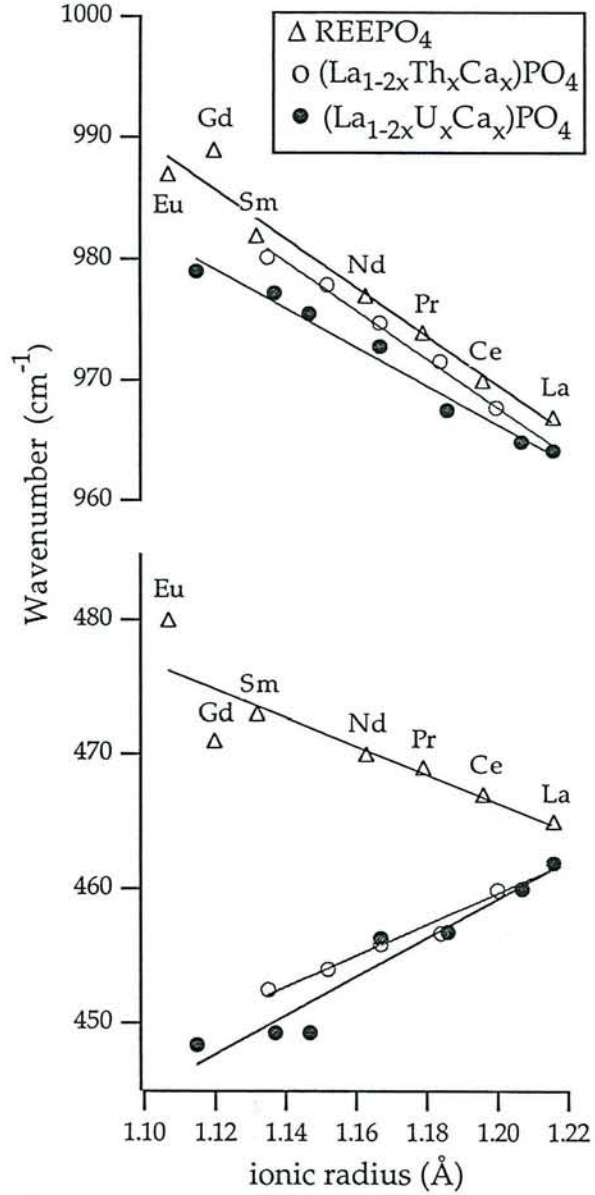


Figure V.6 : Symmetric PO_4^{3-} stretching and bending modes of PO_4^{3-} frequencies for $(La_{1-2x}Ac_xCa_x)PO_4$ compounds versus ionic radius.

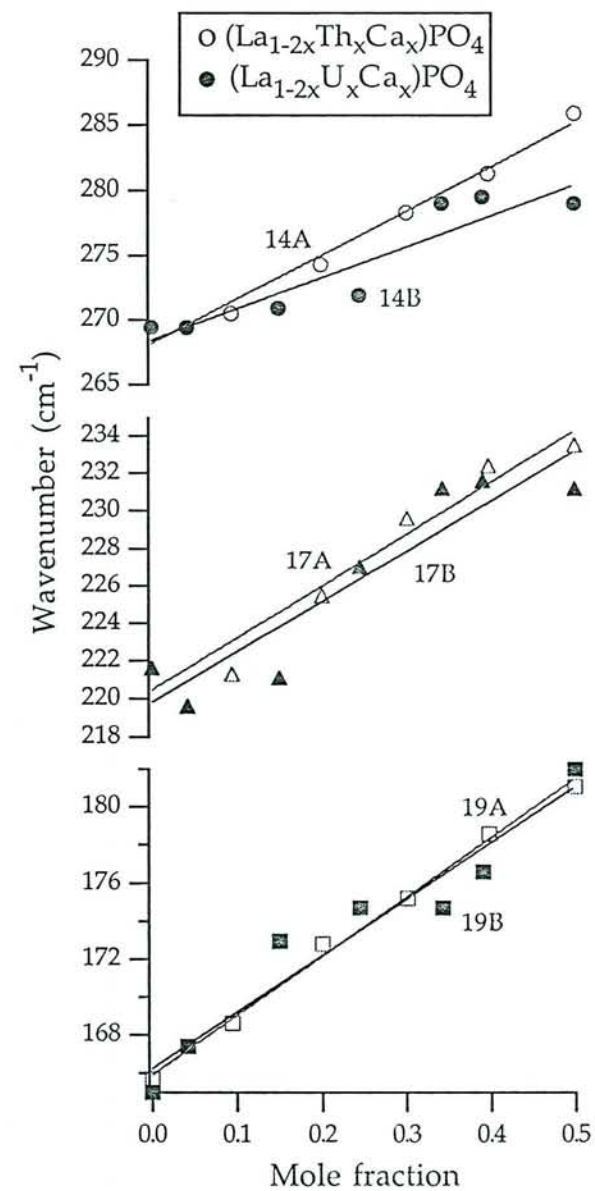


Figure V.7 : Lattice modes of PO_4^{3-} for $(La_{1-2x}Ac_xCa_x)PO_4$ compounds versus mole fraction x.

(1981).

The Raman spectra of the intermediate compounds $(La_{1-2x}Ac_xCa_x)PO_4$ are all comparable to the reference spectra of $LaPO_4$. In order to classify the data systematically and to attribute the bands, the variations of the observed frequencies of the various vibrations were plotted versus the mole fraction of thorium or uranium in (La)-monazite (figure V.3, V.4, V.5 and V.7). Figure V.3 is a plot of the symmetrical stretching of the PO_4^{3-} group versus mole fraction x. The frequencies of the symmetric elongation bands of the PO_4^{3-} group increase linearly from 964cm^{-1} to 980cm^{-1} with the increase of the Th (resp. U) mole fraction from 0 to 0.5 in the $(La_{1-2x}Ac_xCa_x)PO_4$ compounds.

The peaks corresponding to the antisymmetrical stretching of the PO_4^{3-} group at 991 and 1025cm^{-1} for $LaPO_4$ desappear with the increase of the Th or U contents in monazite. The $\nu_{as}PO_4^{3-}$ band centered at 991cm^{-1} for pure $LaPO_4$ have completly desappeared from the Raman spectrum when U (or Th) content is superior to 6%weight. The vibration bands for $LaPO_4$ at 1072, 1064, 1055 and 1025cm^{-1} appear on the $(La_{1-2x}Ac_xCa_x)PO_4$ Raman spectra as a wide band (figures V.1 and V.2) when $x \neq 0$. The intensity of this peak slowly descreases with increasing x. The intensities of these peaks are very weak for the Raman spectra of $(Ca_{0.5}Th_{0.5})PO_4$ and $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$. The frequencies of the vibrations corresponding to this band increase from 1052 to 1074 cm^{-1} when x increases from 0 to 0.5, in the $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$ series (figure V.4).

In the region of the PO_4^{3-} bending vibrations, the frequencies 6A and 6B, 8A and 8B, 10A and 10B and 11A and 11B are plotted in figure V.5 versus mole fraction. In a manner similar to the stretching modes, the frequencies of the bands 6A, 8A and 11A increase regularly with the increase of the thorium and calcium content in (La)-monazite. The same effect can be shown with the variation of the frequencies of the vibration bands of the $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ compounds, but it is not so marked as in the case of the thorium containing compounds. The behaviour of the vibration band centered at 464cm^{-1} for pure $LaPO_4$ is different in the $(La_{1-2x}Ac_xCa_x)PO_4$ compounds that in the $REEPO_4$ series. The frequencies of this vibration band decrease with the increase of the Th or U content in the $(La_{1-2x}Ac_xCa_x)PO_4$ compounds. The crystal radius of the cation site in the $(La_{1-2x}Ac_xCa_x)PO_4$ compounds was defined in chapter 2 :

$$r^{IX}_{Cat^{3+}} = (1-2x)\, r^{IX}_{La^{3+}} + x\, r^{IX}_{Ac^{4+}} + x\, r^{IX}_{Ca^{2+}}$$

(1)

The values of the ionic radii of the cation sites were calculated with the

values of Shannon (1976). Figure V.6 is a plot of the variations of the 10A and 10B bands versus the ionic radius of the cation site. The frequencies of the vibration bands decrease with decreasing ionic radius of the cation site $r^{IX}_{Cat^{3+}}$ in $(La_{1-2x}Ac_xCa_x)PO_4$. In the $REEPO_4$ series, the frequencies of the 10A band increase with the decrease of the crystal radius of the lanthanide ion from La to Gd (Begun *et al.*, 1981).

In the region of the lattice vibrations (14A and B, 17A and B and 19A and B), the correlation obtained between the frequencies of the vibration bands and the mole fraction are good for the $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$ compounds and are more difficult to obtain for the $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ compounds (figure V.7).

IV. - DISCUSSION

(La)-monazite is an orthophosphate of the light rare-earths. It crystallizes with the monoclinic monazite structure (Space group $(P2_1/n)$ - n°14) (Mullica *et al.*, 1984). There are four $(La_{1-2x}Ac_xCa_x)PO_4$ molecules per Bravais unit cell. The filling of the cation sites Cat^{3+} by atoms of uranium (resp. thorium) or calcium in the monoclinic structure of $LaPO_4$ is random (chapter 2). The symmetry of the molecule is not modified. All the atoms are located at general positions (C_1). Factor group analysis leads to 36 Raman active modes. Begun *et al.* (1981) showed that for $LaPO_4$ at least 23 frequencies were observed. The Raman spectra of the synthetic uranium or thorium bearing (La)-monazite only show up from 12 to 15 vibrational frequencies.

The results obtained point out three important phenomena:

1) The insertion of thorium (resp. uranium) and calcium in (La)-monazite from $LaPO_4$ to $(Ca_{0.5}Th_{0.5})PO_4$ (resp. $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$) corresponds to a decrease of the number of La-O bonds and an increase of the number of Ac-O and Ca-O bonds in the unit cell. The intensity of the vibration band corresponding to the La-O bonds should decrease linearly with respect to the increase of the mole fraction x. On the other way, the intensity of the peaks corresponding to the Ac-O vibrations should increase with x. However, no band appears or disappears on the Raman spectra of the
$(La_{1-2x}Ac_xCa_x)PO_4$ compounds. The La-O, Ac-O and Ca-O vibrations are not Raman active modes in the monazite symmetry. The PO_4^{3-} vibrations are the only active modes in Raman spectroscopy for the monazite group. The obtained data show no evidence for La-O, Ac-O and Ca-O bonds in the crystals.

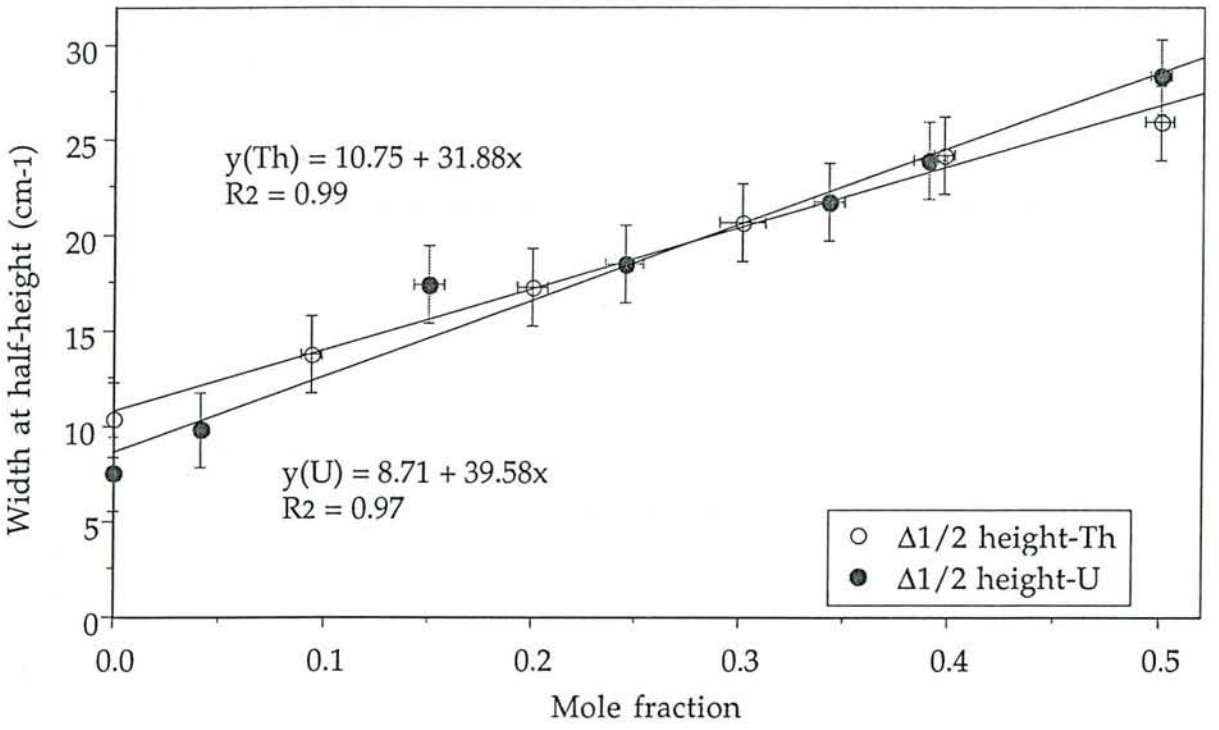


Figure V.8 : Width at half-height for the symmetric PO_4^{3-} stretching frequencies of $(La_{1-2x}Ac_xCa_x)PO_4$ compounds versus mole fraction x.

2) For a defined vibration mode, the observed frequencies of the vibration increase linearly with increasing mole fraction from $LaPO_4$ to $(Ca_{0.5}Th_{0.5})PO_4$ (resp. $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$). The study realized by Begun *et al.* (1981) showed that the frequencies of the vibrations observed on the Raman spectra of the $REEPO_4$ series increase linearly with the atomic number of the lanthanide ion (from La to Gd). That is to say that the observed frequencies of a vibration mode increase with decreasing ionic radius of the rare-earth element. The crystallographic studies of the $REEPO_4$ series (Beall *et al.*, 1981 ; Mullica *et al.*,1984 ; Mullica *et al.*, 1985a, 1985b ; Mullica *et al.*, 1986) have shown that a) the length of the REE-O bonds decreases and b) the PO_4^{3-} group is not distorted when the ionic radius of the rare-earth element decreases. The increase of the frequencies of the vibrations of the PO_4^{3-} group in the $REEPO_4$ series results from the decrease of the REE-O bond lenght in the unit-cell and not from the 'compression' of the PO_4^{3-} ion (as proposed by Begun *et al.*, 1981).

The study of the Raman spectra of thorium or uranium bearing monazites show that the frequencies of the vibrations increase linearly with increasing mole fraction of thorium or uranium in (La)-monazite. The ionic radius of the cation site $r^{IX}_{Cat^{3+}}$ increases with the increase of mole fraction of Th (resp. U) and Ca in $(La_{1-2x}Ac_xCa_x)PO_4$. The frequency of a vibration mode of Th (or U) bearing (La)-monazite increases with the decrease of $r^{IX}_{Cat^{3+}}$. The average length of the Cat^{3+}-O bond diminishes in the $(La_{1-2x}Ac_xCa_x)PO_4$ compounds with increasing x as the same as for the ionic radius of the rare-earth elements decreases in the $REEPO_4$ series. The oxygen atom of the Cat^{3+}-O bond is the top of a PO_4^{3-} group. The increase of the vibrational frequency of the Cat^{3+}-O bonds (with decreasing ionic radius of Cat^{3+}) involves an increase of the frequency of the vibrations of the P-O bonds in the PO_4^{3-} tetrahedra. The shift of the peak maxima depends on the filling of the cation sites around the phosphate groups.

No explanation can be given to the specific behaviour of the vibrational frequency centered at $464cm^{-1}$ for $LaPO_4$. It is the only peak that is shifted to the low values of wavenumbers when mole fraction increases.

3) The variations of the width at half height of the symmetric stretching vibration bands of the PO_4^{3-} tetrahedra is plotted versus mole fraction of Th and U in the $(La_{1-2x}Ac_xCa_x)PO_4$ compounds on figure V.8. The width at half height of the vibration bands linearly increases with the increase of the U or Th content in (La)-monazite.

We have shown before that the shift of the peaks depends on the random filling of the cation sites around the phosphate groups. When the mole fraction of actinide element substituted in $LaPO_4$ increases, the disorder around the PO_4^{3-} tetrahedra increases. On the one hand, there are atoms of lanthanum linked with the PO_4^{3-} group, the P-O vibrations in $(La_{1-2x}Ac_xCa_x)PO_4$ are close to the P-O vibrations in $LaPO_4$. The peak is shifted to the inferior wavenumbers. On the other hand, some PO_4^{3-} tetrahedra are connected with Th (or U) and Ca atoms. The P-O vibrations in $(La_{1-2x}Ac_xCa_x)PO_4$ are close to the P-O vibrations in $(Ca_{0.5}Ac_{0.5})PO_4$. The peak is shifted to the superior values of the wavenumber. The increase of the width at half-height is a consequence of the random distribution of the atoms around the PO_4^{3-} tetrahedra. This disorder may be due to the irregular coordination existing around the cation sites which does not place severe symmetry constraints on the cations (Beall *et al.*, 1981).

V. - CONCLUSIONS

The spectra of the $(La_{1-2x}Ac_xCa_x)PO_4$ compounds are not very different from the Raman spectra of pure $LaPO_4$, indicating that there is no major change in the monazite structure after insertion of thorium and uranium. The filling of the cation sites in the $(La_{1-2x}Ac_xCa_x)PO_4$ compounds is random.

The vibrations of the La-O, Ca-O and Ac-O bonds in the monazite structure are not active modes in Raman spectrocopy. Therefore, it is not possible to determine the Th or U content in a monazite by peak integration. The insertion of radioelements in the monazite structure involves a shift of the vibration peaks of the PO_4^{3-} group. This shift is due to the contraction of the cation site Cat^{3+} and not to the 'compression' of the PO_4^{3-} tetrahedra.

REFERENCES

Anthony J. W. (1957) Hydrothermal synthesis of monazite. *Am. Mineral.*, **42**, 904.

Beall G. W., Boatner L. A., Mullica D. F. and Milligan W. O. (1981) The structure of cerium orthophosphate, a synthetic analogue of monazite. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 101-105.

Begun G. M., Beall G. W., Boatner L.A. and Gregor G. J. (1981) Raman spectra of the rare earth orthphosphates. *J. Raman Spectr.*, **11(4)**, 273-278.

Boatner L. A. and Sales B. C. (1988) "Monazite". In Radioactive waste forms for the future, *Eds W. Lutze and R. C. Ewing*, 495-564.

Boatner L. A. and Beall G. W. (1978) Letter to the U.S. Department of Energy on 28 april 1978, detailing possible uses of monazite as an alternative to borosilicate glass.

Gramaccioli C. M. and Segalstad T. V. (1978) A uranium- and thorium-rich monazite from a South-Alpine pegmatite at Piona, Italy. *Am. Mineral.*, **63**, 757-761.

McCarthy G. J., White W. B. and Pfoertsch D. E. (1978) Synthesis of nuclear waste monazite, ideal actinide hosts for geological disposal. *Mat.l Res. Bull.*, **13**, 1239-1245.

Mullica D. F., Milligan W. O., Grossie D. A., Beall G. W. and Boatner L. A. (1984) Ninefold coordination in $LaPO_4$: pentagonal interpenetrating tetrahedral polyhedron. *Inorg. Chim. Acta*, **95**, 231-236.

Mullica D. F., Grossie D. A., and Boatner L. A. (1985a) Coordination geometry and structural determinations of samarium orthophosphate, europium orthophosphate and gadolinium orthophosphate. *Inorg. Chim. Acta*, **109 (2)**, 105-110.

Mullica D. F., Grossie D. A. and Boatner L. A. (1985b) Structural refinements of praseodinium orthophosphate and neodinium orthophosphate. *J. Solid State Chem.*, **58 (1)**, 71-77.

Mullica D. F., Lok C. K. C. and Grossie D. A. (1986) A new nine coordination system : pentagonal interpenetrating tetrahedral polyhedron. *Inorg. Chim. Acta*, **63**, 452-454.

Overstreet W. C. (1967) The geologic occurence of monazite. *US Geol. Sur. Prof. Paper*, **530**, 327 p.

Shannon R. D. (1976) : Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767.

CHAPITRE VI

SPECTROSCOPIE RAMAN APPLIQUEE A L'ETUDE DES MONAZITES NATURELLES

Spectroscopie Raman appliquée à l'étude des monazites naturelles

RENAUD PODOR, MARC BROUAND ET MICHEL CUNEY

En préparation pour *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences*

Résumé - La spectroscopie Raman conventionnelle appliquée à l'analyse des monazites naturelles permet de relier les variations des bandes observées avec les différences de composition entre les minéraux étudiés. L'étude particulière d'une monazite naturelle, provenant des Alpes, ne contenant que peu de radioéléments, montre l'influence de la distribution en terres rares dans le site cationique du composé $TRPO_4$ sur les spectres Raman comparativement aux monazites synthétiques ne renfermant qu'une seule terre rare. La caractérisation des propriétés physico-chimiques telles que la teneur en U et Th, les effets de la zonation et des altérations des monazites naturelles par spectroscopie Raman a été abordée.

Raman spectroscopy applied to the study of natural monazites

Abstract - The conventional Raman spectroscopy applied to the analysis of natural monazites allows to link together the variations of the observed bands and the differences of composition between the studied minerals. The specific study of a natural monazite from the Alps, radioelement poor, shows the influence of the rare earth elements distribution in the cation site of $REEPO_4$ upon Raman spectra compared to synthetic monazite containing only one REE. The characterization of the physical-chemical properties such as U and Th content, zoning effects and alterations of natural monazites by Raman spectroscopy was investigated.

I. - ABRIDGED ENGLISH VERSION

I. 1. - Introduction

Raman spectroscopy allowed to standardize the variations of the vibrational frequences of $LaPO_4$ with the insertion of Th or U and Ca in monazite (chapter 5). The aim of the present study is to characterize the physical-chemical properties of selected natural monazites by Raman spectroscopy. The results obtained will be compared to those given by Begun *et al.* (1981) and the results reported on chapter 5.

I. 2. - Methods and material

Monazite single crystals have been individually analysed using the 800X magnification microscope coupled to the DILOR XY spectrometer equiped with an argon laser (λ_0=514.5 nm). The laser power is 150 mW and the slit width is 150 µm. The spectral resolution is 2 cm^{-1}. The compositions of the natural monazites chosen for this work were previously determined by electron microprobe (CAMEBAX SX50) analysis. The characteristics of the studied materials are reported on tables VI.1a and VI.1b. The choise of the natural monazites was done upon few specific features : U and Th content, zoning and alterations.

I. 3. - Results and discussion

Raman spectra of 5 natural monazites and pure $LaPO_4$ are reported in figures VI.1a and VI.1b. The general aspect of all spectra are identical to the Raman spectra of the synthetic rare-earth (REE) orthophosphates (Begun *et al.*, 1981).

The monazite MON-VC is a natural monazite hydrothermally grown in Alpine cavities (Steiger, 1962), with low Th (about 6 000 ppm) and U (about 200 ppm) contents. Its general composition is $(La_{0.26}Ce_{0.53}Nd_{0.21})PO_4$. The Raman spectrum of this compound shows that the vibrationnal bands are larger than those observed for the synthetic pure end-members $LaPO_4$, $CePO_4$ and $NdPO_4$. The increase of the width at half-height is due to the REE random distribution in the cation site of $REEPO_4$. The same effect occurs in the $(La_{1-2x}[Th,U]_xCa_x)PO_4$ series (chapter 5). Furthermore, the maximum of the peaks are shifted to higher wavenumbers. The average ionic radius of the cation site in the monazite MON-VC is 1.194Å (calculated with the ionic radii given by Shannon, 1976), very close to the ionic radius of Ce^{3+} in the ninefold coordination, 1.196Å. The observed frequency for the PO_4^{3-} symmetric stretching in MON-VC is the same as for the pure end-member $CePO_4$ (970 cm^{-1}). This result shows a very good agreement between the band frequencies for $(La_{0.26}Ce_{0.53}Nd_{0.21})PO_4$ and the data obtained by Begun *et al.* (1981). The monazite from the Alps can be used as a reference.

The study of the Th and U-rich natural monazites shows that : 1) the Raman spectra of these monazites present the same vibration bands of the Raman spectra of the $(La_{1-2x}[Th,U]_xCa_x)PO_4$ synthetic compounds. 2) The bands are shifted to higher wavenumbers with the increase of the Th and U content in the monazite.

The Raman spectrum of a metamict monazite (GL14-5 on figures VI.2b and VI.2c) shows that only the most intense vibrations are still active in comparison with the Raman spectra of crystallized monazite. Five Raman spectra were recorded between the core and the border of a zoned monazite from the sample GL-14 (figure VI.2a). The

composition corresponding to the analyzed zones are reported on table VI.2. There were no difference between those spectra (figures VI.2b and VI.2c).

I. 4. - Conclusions

The effect of the rare earth elements random distribution in the cation site of $REEPO_4$ upon the Raman spectrum is now clearly demonstrated. The use of the Raman spectroscopy in order to characterize the physical-chemical properties of monazite will become possible when the spectral resolution will reach the range 0.1 - 0.5 cm^{-1}.

II. - INTRODUCTION

L'étude des spectres Raman de monazites synthétiques a permis d'étalonner l'évolution des fréquences de vibration de $LaPO_4$ en fonction de l'insertion en [Th,U] et Ca (et plus particulièrement les variations de l'élongation symétrique du tétraèdre PO_4^{3-} (chapitre 5). Brouand et Cuney (1990) ont montré, à partir de l'analyse statistique multivariables de plus de 500 analyses ponctuelles de monazites naturelles, que la cosubstitution d'un atome de [Th,U] et d'un atome de Ca permettait d'insérer des quantités importantes de radioéléments dans la monazite. En s'appuyant sur les résultats obtenus précédemment, nous avons tenté de caractériser les propriétés physico-chimiques des monazites naturelles par spectroscopie Raman.

III. - ECHANTILLONS

Les monazites naturelles choisies pour ce travail ont toutes fait l'objet d'études précédentes au microscope optique, au microscope électronique à balayage et à la microsonde électronique. Ces données permettront une discussion détaillée des spectres en fonction de la composition des monazites étudiées. Les caractéristiques minéralogiques et la composition chimique des monazites naturelles sont reportées dans les tableaux VI.1a et VI.1b.

Le choix des monazites naturelles s'est effectué selon plusieurs critères concernant essentiellement les teneurs en radioéléments :

- variété des teneurs en radioéléments ; les monazites de Gangotri, de Macusani et de Bernardan contiennent 10% massique de (UO_2 + ThO_2). La monazite métamicte provenant d'une pegmatite d'Himalaya (Népal) contient 18% massique de (UO_2 + ThO_2). La monazite hydrothermale des Alpes contient de faibles quantités en U et

Tableau VI.1a : Caractéristiques minéralogiques des monazites naturelles étudiées par spectroscopie Raman.

Provenance	N°	Nature de la roche hôte	Principales caractéristiques intéressant cette étude
Népal Dalle de Tibet (Himalaya)	MB 359	Pegmatite	Monazites riches en U et Th, dont les caractéristiques minéralogiques au microscope optique (teinte de polarisation anormale : jaune 1er ordre, frange ± poreuse) suggèrent une métamictisation (Brouand, 1989)
Ouest-Népal (Gangotri) Massif du Shivling-Meru (Himalaya)	GL 14	Leucogranite riche en biotite	Monazites zonées avec une répartition différente des éléments par rapport aux autres monazites étudiées. Du cœur vers le bord, les teneurs en U, Th, Ca et Y diminuent alors que les teneurs en LREE augmentent. (Scaillet, 1990)
France-Massif Central Massif du Bernardan (Marche-Occidentale)	BND 88-3	Leucogranite	Monazites souvent associées aux zircons. La zonation est classique, du cœur vers le bord, les teneurs en LREE diminuent, alors que les teneurs en U, Th et Y augmentent. Pas de variations évidentes pour Ca.
Suisse Alpe Froda, Val Canaria (Sud du massif du Gothar)	MON-VC	Gneiss à albite et à deux micas	Monazites d'origine hydrothermale faiblement zonées de taille plurimillimètrique. (Steiger, 1962)
Pérou Macusani	MACU	Verre Rhyolitique	Monazites de très petites tailles, associées à de l'andalousite et des zircons. La zonation est classique, du cœur au bord les teneurs en U, Th, Ca et Y croissent et les teneurs en LREE diminuent (Montel, 1987 ; Pichavant et al., 1987).

Tableau VI.1b : Analyses des monazites naturelles dans les zones où ont été réalisés les spectres Raman .

Roche	n°	SiO2*	P2O5*	CaO*	UO2*	ThO2*	Y2O3*	La2O3*	Ce2O3*	Pr2O3*	Nd2O3*	Sm2O3*	Gd2O3*	Dy2O3*	Total*
Népal	MB 359	0,00	27,35	3,65	7,89	9,76	2,80	9,68	19,58	1,27	8,40	1,26	1,30	0,00	92,94
Gangotri	GL14	0,33	27,87	1,91	1,41	8,06	1,69	14,83	28,12	1,83	7,61	1,06	0,53	0,59	95,85
Bernardan	BND 88-3	**	25,33	2,24	1,73	7,06	1,08	12,06	26,07	2,11	9,54	1,81	1,04	0,26	90,32
Alpes	MON-VC	0,07	29,30	0,09	0,02	0,60	0,70	15,26	31,36	3,19	12,82	2,03	1,09	0,27	96,80
Macusani	MACU	0,55	29,35	2,47	3,44	7,73	2,19	8,80	23,71	0,92	11,02	3,71	2,07	0,73	96,71

Roche	n°	Si***	P***	Ca***	U***	Th***	Y***	La***	Ce***	Pr***	Nd***	Sm***	Gd***	Dy***
Népal	MB 359	0,00	4,00	0,64	0,29	0,36	0,24	0,58	1,17	0,08	0,49	0,07	0,07	0,00
Gangotri	GL14	0,06	3,94	0,33	0,05	0,29	0,14	0,88	1,65	0,11	0,44	0,06	0,03	0,03
Bernardan	BND 88-3	**	4,00	0,40	0,06	0,27	0,10	0,74	1,58	0,13	0,56	0,10	0,06	0,01
Alpes	MON-VC	0,01	3,99	0,02	0,00	0,02	0,06	0,91	1,87	0,19	0,74	0,11	0,06	0,01
Macusani	MACU	0,09	3,91	0,43	0,12	0,28	0,19	0,53	1,40	0,05	0,64	0,21	0,11	0,04

* Exprimé en % massique d'oxyde

** Non analysé

*** Formule structurale dans (REE,Ca,U,Th)4(Si,P)4O16

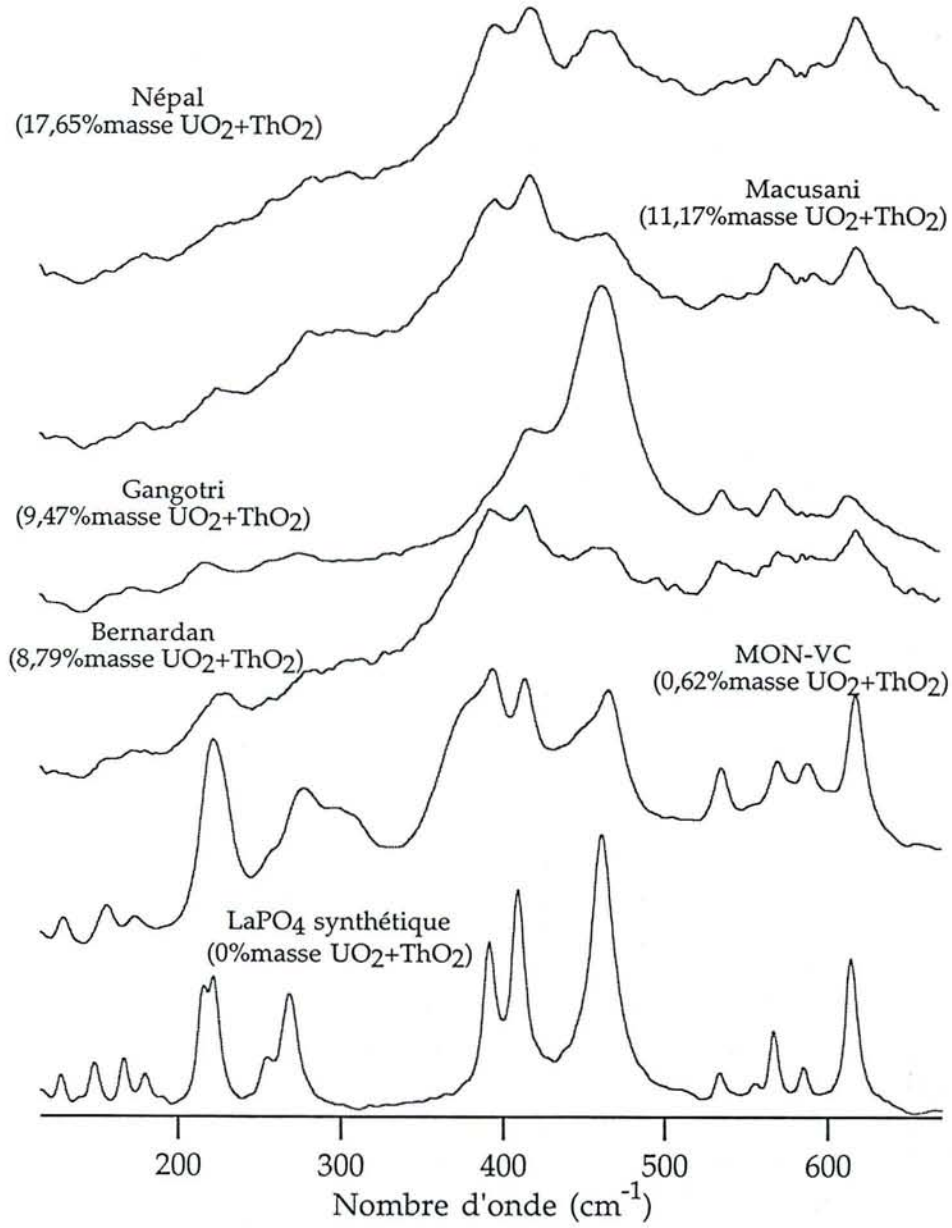


Figure VI. 1a : Spectres Raman de monazites naturelles (zone spectrale 150 - 650 cm^{-1}).

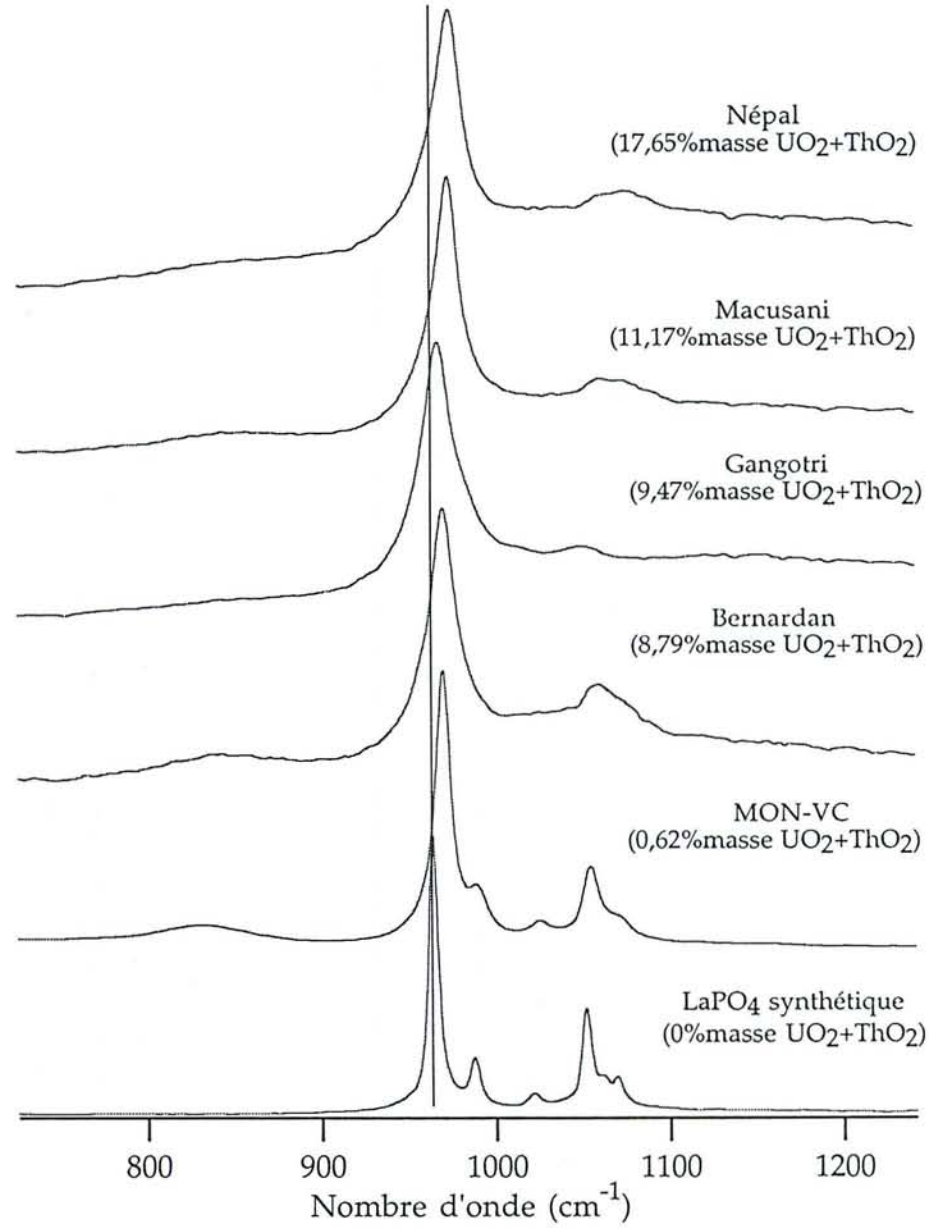


Figure VI. 1b : Spectres Raman de monazites naturelles (zone spectrale 750 - 1200 cm^{-1}).

Th.

- existence de zonation marquée ; les monazites de Macusani et du Népal sont plus riches en radioéléments en bordure qu'au cœur, tandis qu'une zonation "inverse" a été observée pour les monazites de Gangotri (Himalaya),
- évidences microscopiques de métamictisation ou d'altération partielles des cristaux de l'échantillon GL14,
- une monazite alpine (dont l'analyse complète a été réalisée par ICP-MS) pouvant servir de référence, de part sa pureté,

IV. - EQUIPEMENT

L'analyse par microsonde Raman a été menée sur un spectromètre de type DILOR XY, couplé à un microscope permettant des grossissements 800X. La radiation incidente est produite par un laser à argon ionisé (λ_0=514.5 nm). La puissance du laser est de 150mW et la résolution spectrale de 2 cm^{-1}.

V. - RESULTATS ET DISCUSSION

Les spectres Raman des monazites naturelles sont reportés sur les figures VI.1a et VI.1b. Aucune donnée bibliographique sur les spectres Raman des monazites naturelles n'a été publiée à ce jour. Les seuls spectres Raman de référence disponibles sont les spectres des orthophosphates de terres rares légères de synthèse (Begun *et al.*, 1981) et les spectres des composés synthétiques $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ et $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$ (Podor, soumis).

L'allure générale des spectres Raman réalisés sur des monazites naturelles est semblable à celle des spectres Raman des monazites synthétiques $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$ et de la série $LREEPO_4$ (LREE = La à Gd). Aucune bande nouvelle qui permettrait de quantifier l'insertion des radioéléments dans la monazite par une intégration de pic n'apparaît sur le spectre Raman.

V. 1. - Effet de la distribution des terres rares sur les spectres Raman

Toutes les monazites choisies ont des teneurs en terres rares comparables (tableau VI.1b). L'étude de la distribution en terres rares dans ces monazites montre que les teneurs principales sont 22(1,5)% massique La_2O_3, 46(1,5)% massique Ce_2O_3 et 18(1,5)% massique Nd_2O_3. La composition moyenne en terres rares ramenée à 100 de ces monazites est $(La_{0,26}Ce_{0,53}Nd_{0,21})PO_4$. L'échantillon MON-VC est une monazite

hydrothermale qui ne contient en moyenne que 0,62% massique de radioéléments (UO_2 + ThO_2). Les déformations du spectre Raman de ce composé ne peuvent donc être attribuées qu'à la distribution en terres rares dans le site cationique. Toutes les bandes du spectre sont décalées de 3 cm^{-1} vers les longueurs d'onde supérieures, par rapport au spectre de référence de $LaPO_4$ pur. Ceci va dans le sens des résultats de Begun *et al.* (1981) qui ont montré que la fréquence d'une vibration particulière de $REEPO_4$ augmente lorsque l'on passe de REE=La à Gd, c'est à dire lorsque le rayon ionique de l'atome dans le site cationique diminue. Dans ce cas, le rayon ionique moyen de la distribution en terres rares dans le site cationique, calculé avec les valeurs des rayons ioniques reportées par Shannon (1976), est 1,194Å. Cette valeur est proche de celle donnée pour le rayon ionique de Ce^{3+} en coordination IX, 1,196Å. Dans le cas particulier de la fréquence de l'élongation symétrique du tétraèdre PO_4^{3-}, la valeur obtenue pour la monazite naturelle MON-VC est égale à celle donnée par Begun *et al.* (1981) pour $CePO_4$, à savoir 970 cm^{-1}. Les largeurs à mi-hauteur des bandes observées sont élargies par rapport à celles de $LaPO_4$ pur. L'augmentation de la largeur à mi-hauteur des bandes est due à la distribution aléatoire des atomes de terres rares différents en site cationique. Cet effet est comparable à celui observé lors de l'insertion des radioéléments dans $LaPO_4$ pur (chapitre 5). Le groupe de bandes centré à 1050 cm^{-1} est visible sur le spectre de MON-VC. Il est caractéristique des monazites dont les teneurs en radioéléments sont faibles (≤1% massique UO_2 + ThO_2) ou nulles. Le spectre de cette monazite peut être utilisé comme spectre de référence pour caractériser les monazites naturelles. Théoriquement, la détermination de la teneur en [U,Th] dans les monazites naturelles pourrait être obtenue par comparaison des spectres Raman des monazites naturelles avec les spectres Raman de la monazite naturelle MON-VC et des composés synthétiques $(Ca_{0,5}[Th,U]_{0,5})PO_4$.

V. 2. - Effet de la teneur en radioéléments sur les spectres Raman

Les monazites naturelles choisies ont des teneurs en U et Th comprises entre 8,8 et 17,7 % massique (ThO_2 + UO_2). Les analyses de composition réalisées à la microsonde électronique correspondent exactement aux zones étudiées par spectroscopie Raman (tableau VI.1b). La comparaison des spectres obtenus pour ces monazites (figures VI.1a et VI.1b), avec celui de MON-VC et ceux des monazites synthétiques $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ et $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$ montre que la détermination des teneur en [U,Th] dans les monazites naturelles ne peut pas être réalisée simplement. Les déplacements des maximum des bandes de vibration symétrique du tétraèdre PO_4^{3-} ne sont pas suffisants pour être directement imputés à la teneur en [U,Th] dans les échantillons. L'insertion des radioéléments dans les monazites naturelles se traduit sur

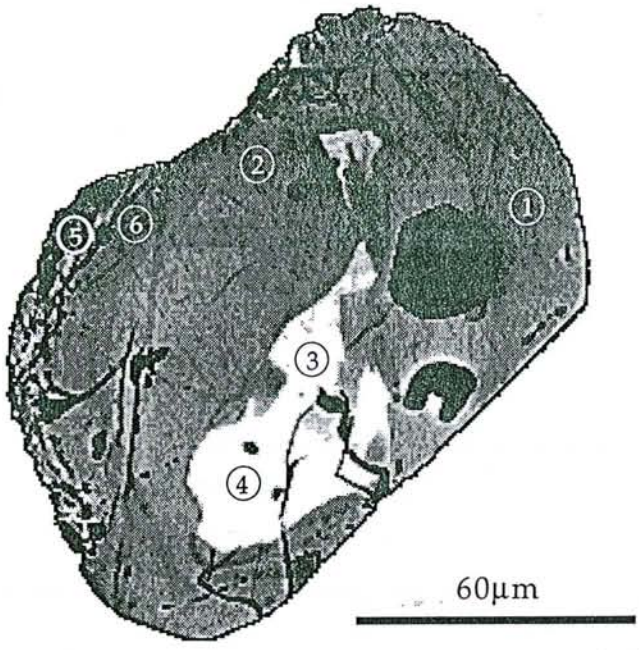


Figure VI.2a : Photomicrographie prise au microscope électronique à balayage en électrons rétrodiffusés d'une monazite de l'échantillon GL14 (Gangotri). Les zones notées par des cercles ont été analysées par microspectrométrie Raman.

Tableau VI.2 : Composition des zones analysées par spectroscopie Raman dans l'échantillon GL14.

Elément	GL14-1*	GL14-1**	GL14-2*	GL14-2**	GL14-3*	GL14-3**	GL14-4*	GL14-4**	GL14-5*	GL14-5**	GL14-6*	GL14-6**
Si	0,30	0,05	0,41	0,07	0,95	0,15	2,00	0,32	0,54	0,09	0,27	0,04
P	29,20	3,95	28,79	3,93	27,84	3,85	26,79	3,68	28,85	3,91	28,77	3,96
Ca	1,98	0,35	2,16	0,38	0,36	0,06	0,77	0,14	1,26	0,22	2,07	0,36
Y	1,49	0,13	1,65	0,14	0,77	0,07	1,23	0,11	1,16	0,10	1,39	0,12
La	13,96	0,84	14,50	0,88	14,49	0,87	11,82	0,72	15,31	0,91	15,35	0,91
Ce	27,24	1,63	26,44	1,59	31,35	1,87	26,84	1,63	29,77	1,75	27,38	1,61
Pr	2,10	0,12	1,80	0,11	2,85	0,17	2,33	0,14	2,44	0,14	1,85	0,11
Nd	7,10	0,41	6,40	0,38	10,75	0,62	10,47	0,62	8,87	0,51	6,62	0,38
Sm	1,55	0,09	0,78	0,04	1,13	0,06	1,05	0,06	1,40	0,08	1,15	0,06
Gd	0,60	0,03	0,74	0,04	1,07	0,06	1,11	0,06	0,76	0,04	0,77	0,04
Dy	0,18	0,01	0,00	0,00	0,63	0,03	0,51	0,03	0,26	0,01	0,03	0,00
Th	8,84	0,33	10,38	0,39	4,75	0,18	12,21	0,46	6,30	0,23	10,15	0,37
U	1,59	0,06	1,42	0,05	0,36	0,01	0,65	0,02	0,40	0,01	1,26	0,05
Total	96,12		95,47		97,29		97,78		97,31		97,24	

* Teneur en élément dosé exprimée en % massique d'oxyde

** Formule structurale dans (REE,Ca,Th,U)4(P,Si)4O16

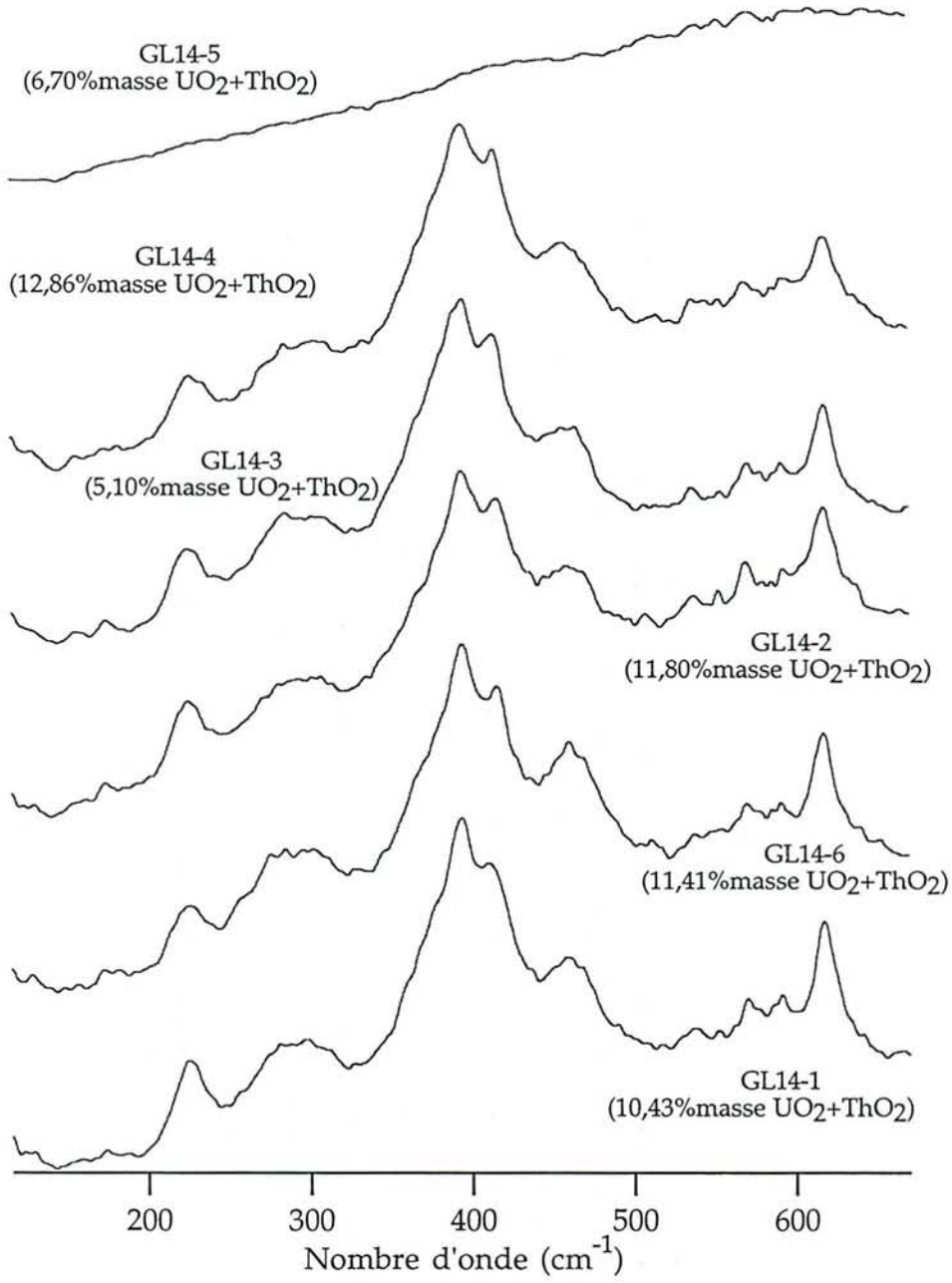


Figure VI. 2b : Spectres Raman des zones GL14-1 à GL14-6 (150 à 650 cm^{-1}).

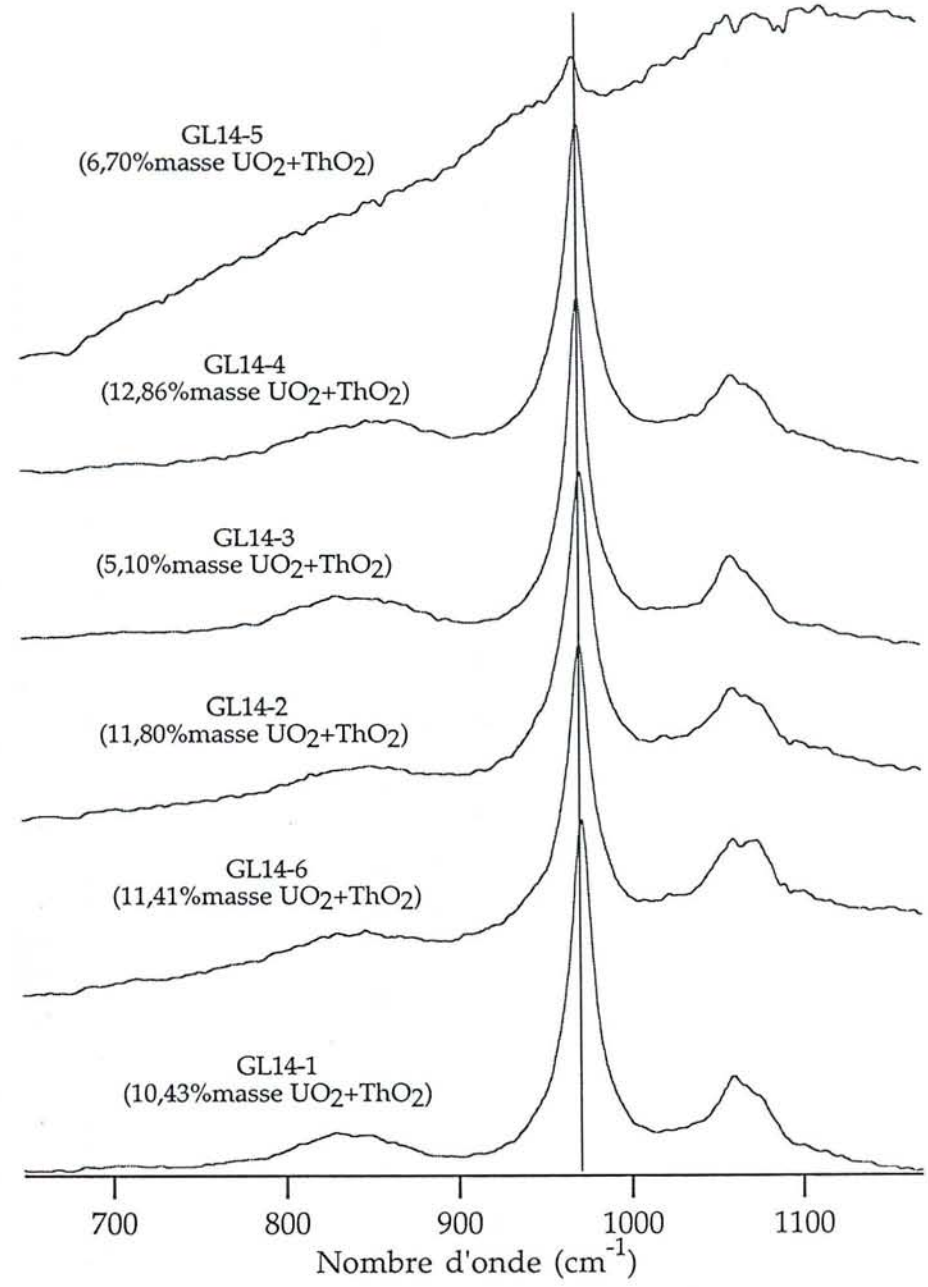


Figure VI. 2c : Spectres Raman des zones GL14-1 à GL14-6 (650 à 1150 cm^{-1}).

les spectres Raman par :

1) une augmentation de la largeur à mi-hauteur des bandes,
2) une modification de la morphologie du groupe de bandes centré à 1050 cm^{-1} qui devient une bande large.

Les spectres des monazites naturelles contenant des radioéléments, provenant d'un même échantillon, sont tous identiques (figures VI.2b et VI.2c). De même, les spectres des monazites naturelles provenant d'échantillons différents ont des allures comparables, sauf pour un échantillon provenant du granite de Gangotri. Les rapports d'intensités entre bandes et les largeurs des bandes à mi-hauteur varient peu d'un échantillon à l'autre.

Le spectre Raman d'une monazite de Gangotri, présenté sur les figures VI.1a et VI.1b, est différent des spectres des autres monazites : les rapports d'intensités entre les bandes sont différents et les valeurs des largeurs à mi-hauteur des bandes sont plus élevées. En particulier, le spectre Raman de cette monazite est très différent de celui de la monazite GL14 (figures VI.2b et VI.2c), alors que ces deux minéraux proviennent d'un même échantillon. Cette différence entre les deux spectres peut être expliquée par une orientation particulière du monocristal de monazite de Gangotri par rapport au faisceau laser incident. En effet, la spectroscopie Raman est sensible à l'orientation des monocristaux, et dans certaines configurations, des bandes de vibration peuvent ne plus être actives.

V. 3. - Effet de la zonation sur les spectres Raman

Six spectres Raman ont été réalisés sur une seule monazite fortement zonée provenant de l'échantillon GL14 (Gangotri). Les compositions ponctuelles des zones analysées par spectroscopie Raman sont reportées dans le tableau VI.2. Une photographie de cette monazite montrant les différentes zones analysées, ainsi que les spectres Raman correspondants, sont reportés sur les figures VI.2a, VI.2b et VI.2c. Les différences de compositions (en U-Th, ou P-Si) entre la bordure et le cœur de cette monazite ne sont pas assez importantes pour que leurs effets modifient sensiblement les spectres Raman enregistrés. Les fluctuations des fréquences de la bande de vibration symétrique du tétraèdre PO_4^{3-} sont dans l'intervalle d'erreur du à la résolution spectrale.

Pour que la spectroscopie Raman nous renseigne sur la zonation des monazites naturelles, il est nécessaire :

1) de calibrer avec précision la composition en uranium-thorium des monazites en fonction du déplacement des bandes de vibrations des groupements phosphates (chapitre 5),
2) d'enregistrer les spectres sur une fenêtre spectrale réduite (de l'ordre de 10 cm^{-1}) avec une meilleure résolution spectrale (de l'ordre de 0,1 cm^{-1}). Ceci permettrait de

s'intéresser plus précisément à des déplacements fins des bandes de vibration. Les spectromètres Raman actuellement disponibles ne permettent pas de travailler dans ces conditions.

V. 4. - Effet de la métamictisation sur les spectres Raman

L'étude par microscopie optique de la monazite GL14 a permis de montrer qu'une partie de la bordure est métamicte (point 5). Du fait de la destruction partielle du réseau cristallin, seules les vibrations caractéristiques d'une monazite thorifère ou uranifère les plus intenses ne sont pas masquées dans le bruit de fond et sont visibles sur le spectre Raman (figures VI.2a et VI.2c). La vibration symétrique du tétraèdre PO_4^{3-}, centrée à 969 cm^{-1}, apparaît nettement sur le spectre. Les trois spectres Raman 2, 6 et 5 ont été obtenus respectivement, dans une zone cristallisée au centre du cristal (2), dans une zone cristallisée en bordure de la zone métamicte (6) et dans la zone métamicte (5). L'étude comparée de ces trois spectres indique que la frontière entre la partie cristallisée et la partie métamicte de la monazite est très marquée. A une échelle de 5 µm, il n'existe pas de zone intermédiaire entre les deux domaines.

VI. - CONCLUSIONS

La spectroscopie Raman permet de reconnaître rapidement les monazites en grains, sans préparation particulière telle que la métallisation. Elle permet de déterminer semi-quantitativement les teneurs en radioéléments dans les monazites naturelles. La reconnaissance des zones métamictes est rapide. Il serait intéressant d'avoir une échelle des degrés de métamictisation.

Toutefois, la résolution spectrale reste trop élevée (2 cm^{-1}) pour permettre d'évaluer avec précision les teneurs en radioéléments dans les monazites. La technologie actuelle des spectromètres Raman n'autorise pas l'étalonnage exact des variations des bandes de vibration de $LaPO_4$ avec l'augmentation de la teneur en U/Th dans la monazite. Lorsque les spectromètres Raman permettront d'obtenir des spectres de résolution suffisante (environ 0,1 cm^{-1}), cette technique devrait permettre de caractériser très rapidement les propriétés physico-chimiques des monazites naturelles.

REFERENCES

Begun G. M., Beall G. M., Boatner L. A., et Gregor G. J. (1981) Raman spectra of the rare earth orthophosphates. *Journal of Raman Spectroscopy*, **11 (4)**, 273-278.

Brouand M. (1989) Pétrogenèse des migmatites de la Dalle du Tibet, *Thèse INPL, Nancy*, 217 p.

Brouand M. et Cuney M. (1990) Substitution des radioéléments dans la monazite des granites hyperalumineux. Conséquences pour la définition de leur potentialité métallogénique. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie*, **2/3**, 124-125.

Montel J. M. (1987) Comportement des terres rares dans les magmas granites : modélisation et approche expérimentale du rôle de la monazite, *Thèse INPL, Nancy*, 103 p.

Pichavant M., Valencia Herrera J., S. Boulmier, Briqueux L., Joron J. L., Juteau M., Marin L., A. Michard, Sheppard S. M. F., Treuil M. et Vernet M. (1987) The Macusani glasses, SE Peru evidence of chemical fractionation in peraluminous magmas, In : B. O. MYSEN (Editor), Magmatic Processes ; Physical-chemical principles, *Geochim. Soc. London, Spec. Publ.*, **1**, 359-373.

Scaillet B. (1990), Structure et géochimie d'un leucogranite en régime de collision continentale, *Thèse INPL, Nancy*, 273 p.

Shannon R. D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767.

Steiger R. H. (1962) Petrology and geology of the southern Gotthard massif between St Gotthard and Luckmanier Pass. *Schweitz Mineral. Petrog. Mitt.*, **42**, 577 p.

CHAPITRE VII

LA STRUCTURE ORTHORHOMBIQUE DE $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$

La structure orthorhombique de $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$

YVES DUSAUSOY*, NOUR-EDDINE GHERMANI*,
RENAUD PODOR** et MICHEL CUNEY**

* URA CNRS 809, Laboratoire de Minéralogie, Cristallographie et Physique Infrarouge, Université Henri Poincaré, Nancy I, domaine scientifique Victor Grignard, BP 239, 54506 Vandœuvre-Lès-Nancy, France.
** Centre de Recherches sur la Géologie des Matières Premières Minérales et Energétiques, GdR-CNRS 77, BP 23, 54501 Vandœuvre Cedex, France.

Soumis à *European Journal of Mineralogy*

ABSTRACT

La structure cristalline du composé $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$ a été déterminée par diffraction des rayons X et a été affinée à R(F)=0,0247 et R_w=0,0228 pour 993 réflections uniques. La maille cristalline est orthorhombique et le groupe d'espace Pnma. Les paramètres de maille sont **a**=13,926(4)Å, **b**=6,958(3)Å et **c**=6,136(4)Å. Les polyèdres de coordination des ions métalliques sont décrits comme étant des trigonododécaèdres semi réguliers. Les rayons ioniques de U^{4+} et Ca^{2+} en coordination VIII déterminés sont égaux à r^{VIII}_{U4+}=0,946Å et r^{VIII}_{Ca2+}=1,009Å et sont inférieurs aux estimations antérieures.

The crystal structure of the compound $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$ has been determined by X-ray diffraction and refined to R(F)=0.0247 and R_w=0.0228 for 993 observed reflexions. The unit cell is orthorhombic belonging to Pnma space group. The unit cell parameters are **a**=13.926(4)Å, **b**=6.958(3)Å and **c**=6.136(4)Å. The coordination polyhedra for metal ions are described as semi regular trigonododecahedra. The ionic radii of U^{4+} and Ca^{2+} in the eightfold coordination have been determined and are equal to r^{VIII}_{U4+}=0.946Å and r^{VIII}_{Ca2+}=1.009Å and are smaller than the previous determinations.

Key-words : crystal structure, uranium, calcium, phosphate, ionic radii.

I. - INTRODUCTION

L'étude structurale du composé orthorhombique $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$ rapportée ici est une partie d'un travail visant à déterminer la capacité du phosphate de lanthane à incorporer des teneurs importantes en radioéléments. La stabilité des composés du type $(La_{1-2x}[U,Th]_xCa_x)PO_4$ a été montrée dans des travaux récents (chapitres II et III). Cette étude vise à montrer la capacité des minéraux de structure proche du xénotime à incorporer des teneurs élevées en uranium. Les données cristallographiques concernant le composé $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$ ont été obtenues, et les limites de sa stabilité thermique en milieux hydrothermal et sec sont reportées.

II. - SYNTHESE ET STABILITE THERMIQUE

Les monocristaux de $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$ ont été obtenus par une méthode originale de synthèse décrite par Anthony (1957). Le composé $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$ est précipité par réaction entre un mélange stœchiométrique d'oxydes d'uranium et de calcium et une solution $[H_3PO_4]=30m$, à T=500°C at P=200MPa. La fugacité en oxygène est fixée à 10^{-22}atm par un tampon rédox Ni/NiO (chapitre II).

Le composé orthorhombique est stable en milieu hydrothermal $[H_3PO_4]=30m$, à P=200MPa et dans un domaine de températures comprises entre 300°C≤T<700°C.

Dans les mêmes conditions de pression et de composition du milieu aqueux, mais pour T≥700°C, un autre produit de composition identique à $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$ précipite (chapitre II). Sa structure est monoclinique, isotype de celle de la monazite $CePO_4$ (Beall *et al.*, 1981).

La phase haute température monoclinique peut être obtenue par deux voies :

1) synthèse directe à partir d'un mélange stœchiométrique d'oxyde d'uranium et d'oxyde de calcium, à T≥700°C, P=200MPa et en milieu $[H_3PO_4]=30m$.
2) synthèse en milieu sec et atmosphère ambiante (oxydante) par chauffage de la structure orthorhombique à T≥1000°C, pendant deux heures.

Les paramètres de maille du composé $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$ de la forme stable à haute température, ont été affinés à partir du diffractogramme de rayons X sur poudre : a_0=6,654(6)Å, b_0=6,840(8)Å, c_0=6,359(6)Å, β_0=103°98(11) et V_0=281,5(1,2)Å^3. Pepin *et al.* (1981) ont synthétisé par voie sèche un composé $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$ à 1200°C, en atmosphère neutre ou en système clos. Il cristallise dans le système monoclinique, mais aucune donnée cristallographique supplémentaire n'est fournie. Muto *et al.* (1959) ont obtenu la forme haute température en chauffant la ningyoite synthétique $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$ 1-2H_2O cristallisée (système orthorhombique) à 900°C sous une atmosphère d'argon. Lorsqu'il est chauffé à 950°C, ces auteurs

Tableau VII.1 : Paramètres du cristal et conditions d'enregistrement

Formule	$(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$
poids moléculaire	234,03
système cristallin	Orthorhombique
groupe d'espace	Pnma
dimension crist., mm	0,04 * 0,05 * 0,16
couleur et formes	vert (201),(011),(100)
a, Å	13,926 (4)
b, Å	6,958 (3)
c, Å	6,136 (2)
V, Å^3	594,6 (4)
Z	4
ρ_{calc}, g/cm^3	5,23
F (000)	3232
temp. °C	25
diffractomètre	Enraf Nonius CAD4
radiation (monochromateur graphite)	Mo Kα (λ = 0,71073 Å)
coeff. absorption linéaire, cm^{-1}	272
balayage	ω–2θ
sin θ/λ max, Å^{-1}	0.808
limites θ , deg	1 - 35°
largeur de pas, deg	0,01
largeur de balayage deg	0,9 + 0,35 tgθ
vitesse de balayage deg/min	0,68 - 4,0
ouverture mm	3+ tgθ
octants enregistrés	$0 \leq h \leq 22$ $0 \leq k \leq 11$ $0 < l \leq 9$
	$-22 \leq h \leq 0$ $-11 \leq k \leq 0$ $-9 < l \leq 0$
no. de données	2589
no. de données uniques *N*	993[I > 3σ(I)]
no. de variables *N*p ; *N*/*N*p	64 ; 15,5
$R = [\Sigma(\lvert\lvert F_o\rvert - \lvert F_c\rvert\rvert)/\Sigma\lvert F_o\rvert^2]^{1/2}$	0,0247
$R_w = [\Sigma_w(\lvert F_o\rvert - \lvert F_c\rvert)^2/\Sigma_w\lvert F_o\rvert^2]^{1/2}$	0,0228
schéma de pondération	0,6527/ [σ^2(F) + 0,0000 F^2]
GOF = $[\Sigma_w(\lvert F_o\rvert - \lvert F_c\rvert)^2/N$ observ. - N params.$]^{1/2}$	1,05
pic résiduel max., eÅ^{-3}	2

observent sa décomposition en uraninite et une petite quantité de monazite sous atmosphère d'argon. Cette réaction est incompatible avec le type de synthèse décrit par Pepin *et al.* (1981).

III. - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

III.1. - Conditions expérimentales d'enregistrement de diffraction R.X.

Les cristaux $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$ cristallisent dans le système orthorhombique à basse température. Ils présentent une morphologie allongée suivant l'axe **b**. La résolution de la structure conduisant au groupe centrosymétrique Pnma, l'interprétation de la morphologie se fait suivant les formes suivantes: un prisme allongé (201), tronqué par un pinacoïde (100) et terminé par un prisme (011) ; les faces de ces formes correspondent, dans la structure, aux plans atomiques contenant les atomes d'uranium, de calcium et de phosphore. Les mesures des intensités de diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre ENRAF-NONIUS CAD4 équipé d'un monochromateur au graphite (Mo ($K\alpha$), λ=0.71073Å). Les paramètres de maille ont été déterminés par la méthode des moindres carrés à partir de 25 réflexions choisies dans toute la sphère d'Ewald pour des angles de Bragg θ compris entre 10° et 33°. Les intensités ont été enregistrées avec la technique de balayage Ω–2θ et des vitesses de balayage indiquées dans le tableau VII.1. Le réseau réciproque a été enregistré avec un angle θ variant de 0° à 35° dans deux octants de la sphère d'Ewald ($0\rightarrow h$, $0\rightarrow k$, $0\rightarrow l$) et ($-h\rightarrow 0$, $-k\rightarrow 0$, $-l\rightarrow 0$). Les conditions de présence des taches de diffraction conduisent aux deux groupes d'espace possibles Pnma et $Pn2_1a$. L'ensemble des intensités a été mis à l'échelle à partir de la variation de trois intensités de contrôle enregistrées toutes les 2 heures. Les corrections de Lorentz et de polarisation (D.R.E.A.R. (R. H. Blessing, 1987, 1989)) ont été faites et une correction d'absortion tenant compte de la taille et de la morphologie du cristal a été réalisée à l'aide du programme Absorb (DeTitta, 1985). Les paramètres du cristal, les conditions d'enregistrement et les facteurs résiduels sont donnés dans le tableau VII.1.

III. 2. - Détermination de la structure.

Les valeurs des paramètres de maille (**a**=13,926(4), **b**=6,958(3), **c**=6,136(2)Å) montrent une grande analogie avec celles des phosphates à un seul cation ($ErPO_4$, $TmPO_4$, $YbPO_4$ (Milligan *et al.*, 1983), YPO_4, $ScPO_4$ et $LuPO_4$ (Milligan *et al.*, 1982)) qui ont une symétrie quadratique $I4_1/amd$ (pour YPO_4 : **a**=6,8817, **c**=6,0177 Å). Les paramètres **b** et **c** ont donc la même valeur que dans le composé quadratique et le `

Tableau VII.2 : Paramètres atomiques de $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$

	X	Y	Z	Beq (Å^2)
U	3714 (0)	2500 (0)	6245 (0)	.31 (0)
Ca	1171 (1)	2500 (0)	3922 (3)	.44 (2)
P1	3703 (1)	2500 (0)	1252 (4)	.42 (3)
P2	1269 (1)	2500 (0)	8944 (3)	.33 (3)
O3	1311 (3)	725 (5)	453 (5)	.70 (6)
O1	2081 (4)	2500 (0)	7252 (9)	.69 (8)
O2	325 (4)	2500 (0)	7650 (8)	.60 (8)
O5	2868 (4)	2500 (0)	2932 (10)	.77 (8)
O6	4596 (4)	2500 (0)	2696 (8)	.58 (8)
O4	3688 (3)	781 (5)	9670 (5)	.71 (5)

U_{ij} dans $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \ldots 2hka^*b^*U_{12})]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
U	39 (1)	47 (1)	33 (1)	0 (0)	-2 (2)	0 (0)
Ca	70 (5)	56 (5)	42 (5)	0 (0)	-2 (5)	0 (0)
P1	68 (6)	56 (6)	37 (6)	0 (0)	-18 (11)	0 (0)
P2	39 (6)	51 (6)	34 (7)	0 (0)	7 (7)	0 (0)
O3	120 (12)	82 (12)	64 (11)	4 (10)	11 (12)	1 (12)
O1	61 (16)	138 (19)	67 (16)	0 (0)	-15 (15)	0 (0)
O2	49 (15)	142 (19)	33 (17)	0 (0)	9 (14)	0 (0)
O5	73 (16)	185 (19)	37 (15)	0 (0)	22 (16)	0 (0)
O6	70 (16)	112 (18)	36 (16)	0 (0)	-9 (14)	0 (0)
O4	128 (12)	81 (12)	61 (11)	-3 (11)	28 (12)	-6 (12)

Les paramètres sont multipliés par 10^4.

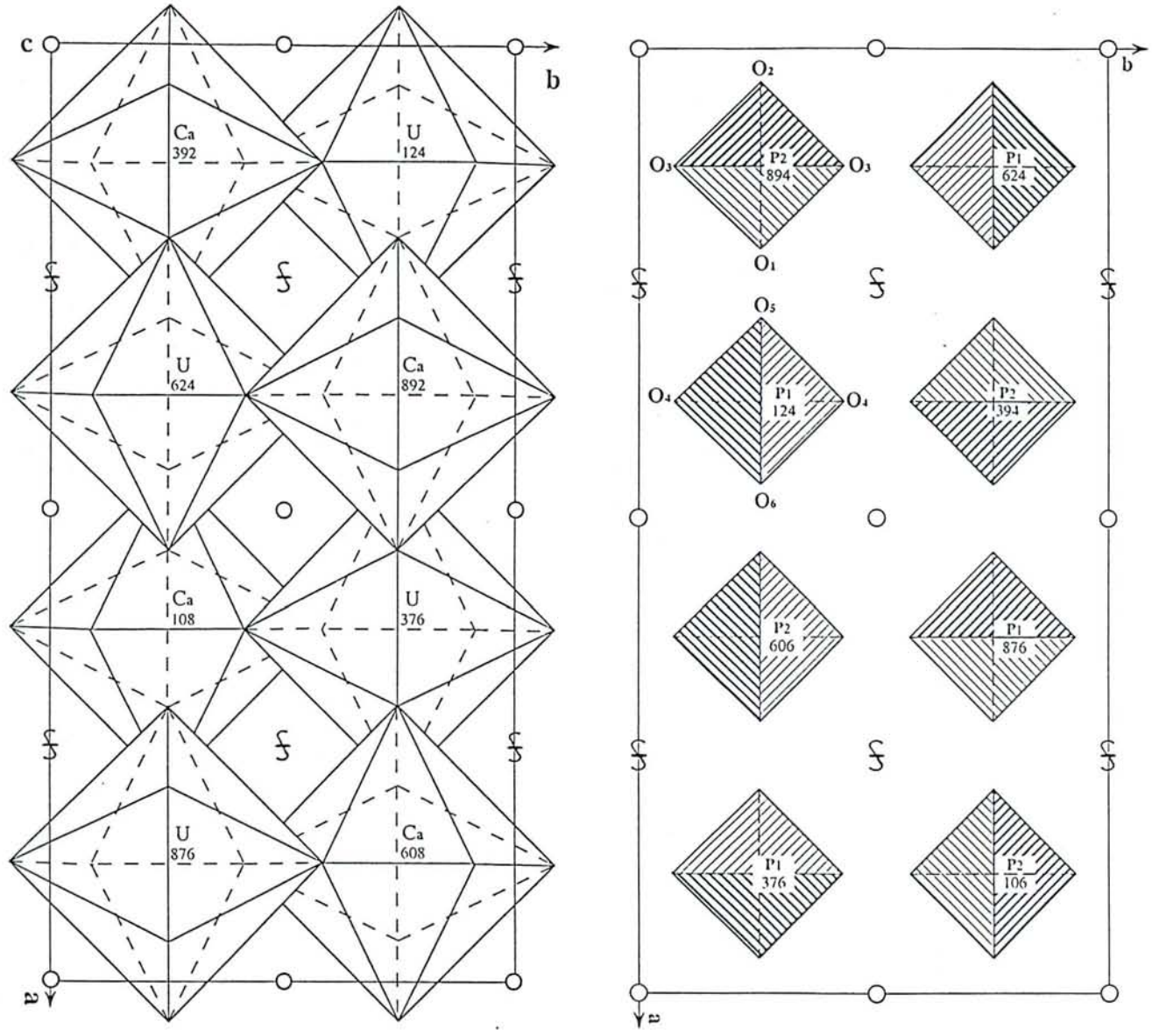


Figure VII.1 : Agencement des polyèdres de coordination des ions métalliques et des tétraèdres de phosphate dans la maille orthorhombique de $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$. Les nombres reportés sous les atomes représentent les altitudes des différents éléments dans la maille.

paramètre **a** a une valeur double. La résolution de la structure a été réalisée par la méthode de Patterson (Sheldrick, 1985) qui a permis de placer les atomes d'uranium, de calcium et de phosphore (tableau VII.2). Comme dans les phosphates à monocation, les deux types d'atomes de phosphore sont situés à 1/2 **c** au dessus ou en dessous de l'atome d'uranium et de calcium. Les atomes d'oxygène ont été placés par série différence de Fourier. L'affinement par moindres carrés de tous les paramètres en utilisant la matrice complète avec agitation thermique anisotrope pour tous les atomes a été réalisé avec le programme Shelx (Sheldrick, 1976). Les facteurs de diffusion atomique et les facteurs de correction de diffusion anormale sont ceux de Ibers et Hamilton (1974). Les intensités ont été corrigées de l'extinction primaire, ce qui a affecté surtout celles à bas θ. L'affinement de la structure a été mené d'abord dans le groupe non-centrosymétrique avec des intensités non moyennées et a conduit au facteur de reliabilité R(F)=0,0271 et à celui avec pondération R_W=0,0260. La structure présente un plan de pseudosymétrie perpendiculaire à l'axe **b** contenant les atomes d'uranium, de calcium de phosphore et quatre des huit oxygènes. Les quatre autres atomes d'oxygène sont également symétriques deux à deux par rapport à cette pseudosymétrie. Par ailleurs, il apparaît d'une part de très fortes corrélations entre les coordonnées y de ces atomes, d'autre part, et en conséquence, une difficulté à affiner les paramètres d'anisotropie d'agitation thermique des atomes. Tous ces critères ont conduit à reprendre la structure dans le groupe centrosymétrique Pnma en plaçant tous les atomes dans le plan de symétrie m à l'exception de deux atomes d'oxygène. Les facteurs d'agitation thermique n'ont plus posé de problème et l'affinement avec des intensités moyennées a conduit aux facteurs de reliabilité R(F)=0,0247 et R_W=0,0228. La structure doit donc être considérée comme centrosymétrique. Une carte de Fourier différence finale révèle encore un résidu de densité électronique de l'ordre de 2 électrons dans la région de l'atome d'uranium.

III. 3. - Description de la structure.

Le composé garde en partie la structure des phosphates quadratiques du type YPO_4. En effet comme le montre la figure VII.1, dans les demi-mailles (0→1/2**a**, 0→**b**) et (1/2**a**→**a**, 0→**b**), les positions des atomes d'uranium, de calcium et de phosphore s'enroulent autour d'un pseudoaxe hélicoïdal 4_1 qui devient un axe 2_1 du fait de la substitution des atomes d'yttrium par l'uranium et le calcium. Au niveau des atomes de phosphore ce pseudoaxe 4_1 est conservé. Par ailleurs les atomes de phosphore sont situés à une distance 1/2 **c** des atomes d'uranium ou de calcium comme dans les phosphates quadratiques. Par contre dans la demi-maille (1/4**a**→3/4**a**, 0→**b**) un nouvel agencement se fait par l'opération d'un centre de

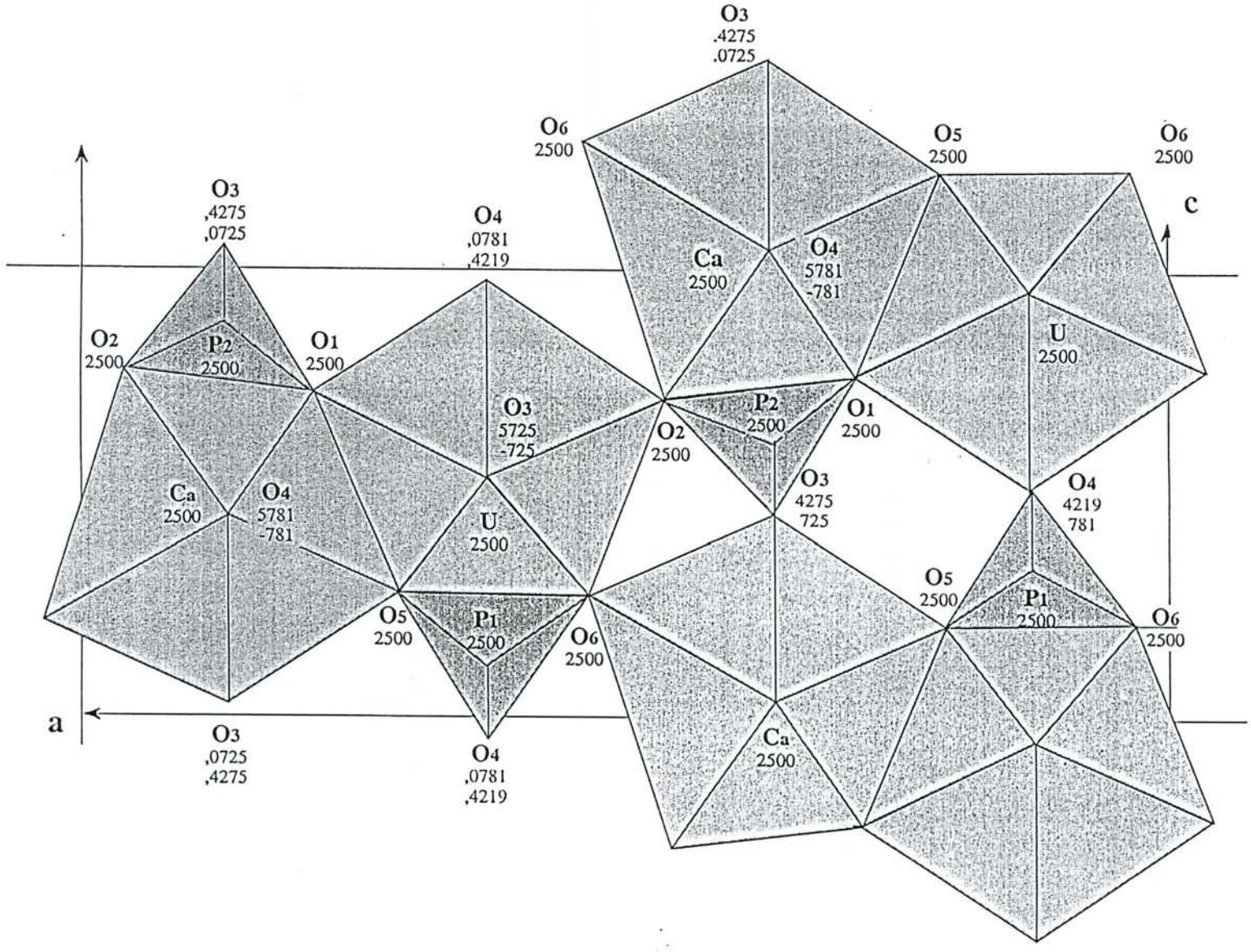


Figure VII.2 : Projection dans le plan formé par **a** et **c** des atomes de la maille orthorhombique de $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$. Les nombres reportés sous les atomes représentent les cotes Y des différents éléments dans la maille.

Tableau VII.3 : Distances interatomiques P-O et O-O (Å), et angles valentiels dans les ions phosphates.

Distances interatomiques et angles valentiels des ions phosphates

P (1) - O (4)	1,540 (4)	P (2) - O (3)	1,544 (4)
P (1) - O (5)	1,554 (6)	P (2) - O (1)	1,534 (6)
P (1) - O (6)	1,526 (6)	P (2) - O (2)	1,536 (5)

O (3) - P (2) - O (3)	106,2 (3)	O (4) - P (1) - O (4)	101,9 (3)
O (1) - P (2) - O (2)	106,3 (3)	O (4) - P (1) - O (5)	114,0 (2)
O (2) - P (2) - O (3)	110,0 (2)	O (5) - P (1) - O (6)	103,0 (3)

Arêtes des tétraèdres des ions phosphates

O (4) - O (4)	2,393 (7)	O (3) - O (3)	2,470 (5)
O (4) - O (5)	2,595 (6)	O (1) - O (2)	2,457 (7)
O (4) - O (6)	2,545 (6)	O (1) - O (3)	2,555 (6)
O (5) - O (6)	2,410 (7)	O (2) - O (3)	2,523 (6)

symétrie. Ceci entraîne le doublement du paramètre **a** et un abaissement à la symétrie orthorhombique. Les atomes d'uranium de calcium et les deux types d'atomes de phosphore sont situés dans le plan de symétrie m perpendiculaire à l'axe b, leurs polyèdres de coordination présenteront donc cette symétrie. La cohésion du cristal dans la direction de l'axe **c** est assurée par les ions phosphates qui relient pour $P(1)O_4$ deux polyèdres d'uranium et pour $P(2)O_4$ deux polyèdres de calcium.

L'ion phosphate P(1)O(4)O(4)O(5)O(6) est tétraèdrique et deux de ses arêtes O(4)-O(4) et O(5)-O(6) sont communes avec celles de deux polyèdres UO_8 assurant la cohésion du cristal dans la direction **c** (figures VII.1 et VII.2). Les distances P(1)-O sont sensiblement les mêmes, comprises entre 1,526(6)Å et 1,554(4)Å avec une moyenne de 1,540(5)Å, mais les deux angles O-P-O, associés aux deux arêtes communes avec UO_8, sont inférieurs à 109° (101°9(3) et 103°0(3)) et les deux autres angles sont plus ouverts et égaux respectivement à 112,2(2) et 114,0(2). La moyenne des angles est égale à 107°8 (3) (tableau VII.3). L'ion phosphate tétraèdrique P(2)O(1)O(2)O(3)O(3) relie dans la direction **c** deux polyèdres CaO_8 par mise en commun de deux arêtes O(1)-O(2) et O(3)-O(3). Les distances P(2)-O sont comprises entre 1,534(6)Å et 1,544(4)Å avec une moyenne égale à 1,540(4)Å. Les deux angles O-P(2)-O (106°2(3) et 106°3(3)) correspondent également aux arêtes O-O communes aux polyèdres CaO8 et les deux autres angles (110°2(2) et 112°2(2)) sont associés aux deux autres arêtes libres du tétraèdre.

Les deux métaux uranium et calcium sont coordinés à huit atomes d'oxygène dont quatre sont dans le miroir conduisant à six liaisons métal-oxygène indépendantes correspondant aux six oxygènes indépendants (figures VII.2 et VII.3). Les polyèdres sont semblables à ceux trouvés dans la coffinite $USiO_4$, le zircon $ZrSiO_4$ et les phosphates de terres rares lourdes $HREEPO_4$ (structure de type xénotime). Les distances uranium-oxygène sont comprises entre 2,296(3) et 2,449(5)Å avec une moyenne de 2,366(4)Å et celles calcium-oxygène entre 2,337(4) et 2,468(4)Å à l'exception de O(2) pour lequel la distance est plus longue 2,573(5)Å (tableau VII.4). La moyenne de la distance Ca-O est égale à 2,429(4)Å. Les polyèdres sont des dodécaèdres à faces triangulaires que l'on peut appeler trigonododécaèdre. Ils sont semi réguliers. En effet, les quatre atomes d'oxygène appartenant à l'ion phosphate PO_4^{3-} qui relie les polyèdres UO_8 entre eux (les deux oxygènes O(4) et O(5), O(6)) sont des sommets du polyèdre. Chacun est à l'intersection de quatre faces triangulaires, formant à eux seuls un tétraèdre allongé suivant **c**. Les quatre autres oxygènes appartenant à l'ion PO_4^{3-} joignant les polyèdres CaO_8 entre eux (les deux oxygènes O(3) et O(1),O(2)) sont également aux sommets du polyèdre UO_8. Chacun est à l'intersection de cinq faces triangulaires et ces quatre atomes d'oxygène forment un

Tableau VII.4 : Distances interatomiques, arêtes des polyèdres et angles valentiels des polyèdres de coordination de l'uranium et du calcium

Distances interatomiques et angles valentiels des polyèdres de coordination de l'uranium et du calcium

Polyèdre de l'uranium		Polyèdre du calcium	
U - O (1)	2.357 (5)	Ca - O (1)	2.404 (6)
U - O (2)	2.344 (6)	Ca - O (2)	2.573 (5)
U - O (3)	2.296 (3)	Ca - O (3)	2.468 (4)
U - O (4)	2.418 (3)	Ca - O (4)	2.337 (4)
U - O (5)	2.350 (6)	Ca - O (5)	2.441 (5)
U - O (6)	2.449 (5)	Ca - O (6)	2.408 (5)
O (5) - U - O (6)	59.5 (2)	O (1) - Ca - O (2)	59.0 (2)
O (4) - U - O (4)	59.3 (1)	O (3) - Ca - O (3)	60.0 (1)
O (4) - U - O (5)	138.1 (1)	O (1) - Ca - O (3)	133.7 (1)
O (4) - U - O (6)	139.9 (1)	O (2) - Ca - O (3)	143.4 (1)
O (1) - U - O (2)	148.0 (2)	O (4) - Ca - O (4)	155.3 (1)
O (3) - U - O (3)	155.5 (1)	O (5) - Ca - O (6)	141.2 (2)
O (1) - U - O (3)	92.3 (1)	O (4) - Ca - O (5)	88.1 (1)
O(2) - U - O (3)	94.4 (1)	O (4) - Ca - O (6)	99.1 (1)

Arêtes des polyèdres de coordination UO_8 et CaO_8

Arêtes communes aux dodécaèdres UO_8 et CaO_8

O (3) - O (4)	2.791 (5)
O (1) - O (5)	2.869 (8)

Polyèdre UO_8		Polyèdre CaO_8	
Arêtes entre oxygènes au sommet de quatre faces triangulaires: O^4			
O (4) - O (4)	2.393 (5)	O (3) - O (3)	2.470 (5)
O (5) - O (6)	2.410 (7)	O (1) - O (2)	2.457 (7)
Arêtes entre oxygènes au sommet de cinq faces triangulaires: O^5			
O (1) - O (3)	3.357 (5)	O (4) - O (5)	3.323 (5)
O (2) - O (3)	3.404 (6)	O (4) - O (6)	3.610 (5)
Arêtes entre les deux types d'oxygènes O^4 et O^5			
O (1) - O (4)	2.939 (6)	O (3) - O (6)	2.919 (6)
O (2) - O (4)	2.943 (6)	O (3) - O (5)	2.922 (6)
O (3) - O (5)	2.955 (5)	O (1) - O (4)	2.977 (5)
O (2) - O (6)	3.030 (7)	O (2) - O (6)	3.434 (7)
O (3) - O (6)	3.081 (5)	O (2) - O (4)	3.231 (7)

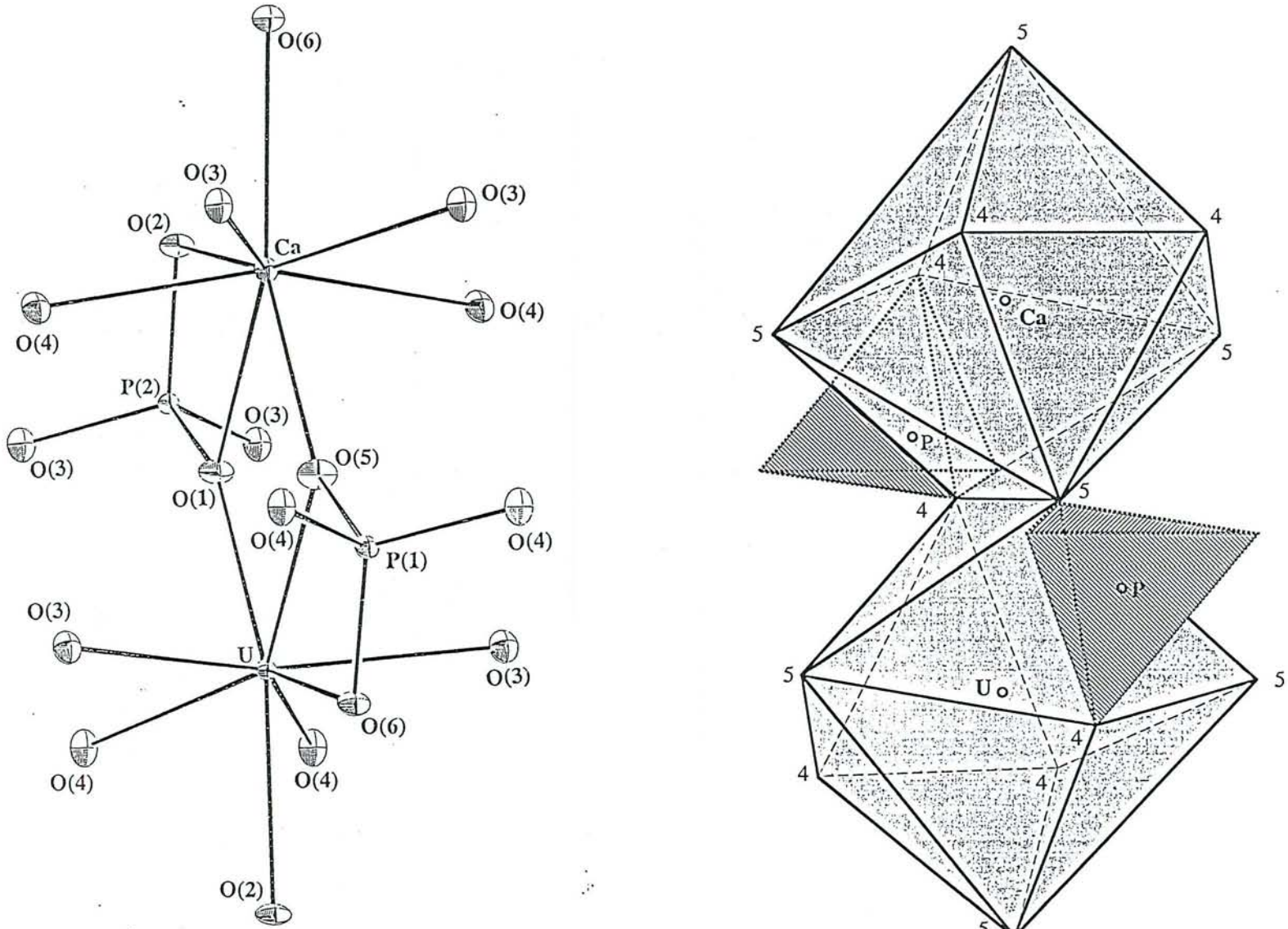


Figure VII.3 : Vue ortèpe des polyèdres de coordination dans la maille orthorhombique de $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$. Les ellipsoïdes représentent l'agitation thermique des atomes autour de leur position moyenne à T=25°C.

autre tétraèdre applati suivant **c**. Mais un oxygène, désigné par O^4, au sommet de quatre faces triangulaires du dodécaèdre UO_8, se trouve être un oxygène, désigné par O^5, au sommet de cinq faces triangulaires du dodécaèdre CaO_8, et réciproquement. Les deux dodécaèdres UO_8 ou CaO_8 sont donc semblables et chacun peut donc être décrit comme le résultat de l'interpénétration orthogonale de deux tétraèdres d'oxygènes. Autour de l'axe 2_1, deux polyèdres UO_8 et CaO_8 sont reliés entre eux par une arête commune (O(1)-O(5) dans la direction **a** ou O(3)-O(4) dans la direction **b**). Cet arrangement structural est celui des composés quadratiques. Dans le composé étudié, il est conservé dans la direction **b**, par contre autour du centre de symétrie ces mêmes polyèdres sont reliés entre eux différemment, par un sommet où se trouve l'oxygène O(2) ou O(6). Ce dernier type d'arrangement n'existe pas dans la structure quadratique et conduit à un doublement du paramètre **a** dans le composé étudié. Les dix-huit arêtes O-O de chaque polyèdre MO_8 (M = Ca ou U) sont réparties de la manière suivante : deux arêtes sont communes avec les tétraèdres des ions phosphates et sont les plus courtes (O(4)-O(4)=2,393(5) et O(5)-O(6)=2,410(7)Å pour UO_8 et O(3)-O(3)=2,457(7) et O(1)-O(2)=2,470(5)Å pour CaO_8). Ces oxygènes sont également aux sommets de quatre faces triangulaires dans les polyèdres MO_8. Trois arêtes sont communes avec trois autres MO_8 dont deux sont indépendantes (2,791(5) et 2,869(8)Å) et joignent un O^4 avec un O^5 dans chaque polyèdre. Les treize autres arêtes n'appartiennent qu'au seul polyèdre concerné dont sept sont indépendantes ; l'une O(2)-O(6) (3,030(7)Å pour UO_8 et 2,919(6)Å pour CaO_8) correspond aux deux oxygènes qui lient les polyèdres MO_8 par leurs sommets dans la direction **a**. Les six autres arêtes se répartissent en deux groupes : deux longues indépendantes lient des oxygènes situés aux sommets de cinq faces triangulaires (3,357(5), 3,404(5) Å pour UO_8 et 3,323(5), 3,610(5)Å pour CaO_8) et quatre plus courtes joignent chacune un oxygène au sommet de quatre faces triangulaires avec un oxygène au sommet de cinq faces triangulaires (2,939(6), 2,955(5), 2,943(6), 3,081(5) Å pour UO_8 et 2,922(6), 2,919(6), 3,231(5), 3,434(7)Å, ces deux dernières étant plus longues car associées à l'oxygène O(2) qui se singularise par une distance Ca-O(2) nettement plus longue). Dans chaque polyèdre MO_8, il existe donc trois longueurs d'arêtes différentes : celles joignant deux oxygènes de type O^4 ont une petite valeur (moyenne égale à 2,43Å), celles joignant deux oxygènes O^5 ont une grande valeur (moyenne égale à 3,42Å) et celles joignant un O^4 et un O^5 ont une valeur moyenne égale à 2,94Å, valeur égale à la moyenne (2,93Å) d'une arête courte et d'une arête longue.

Si l'on considère les valences électrostatiques de l'uranium, du calcium et du phosphore respectivement égales à 1/2+, 1/4+ et 5/4+, chaque oxygène de charge formelle 2- est donc entouré par un atome d'uranium, un atome de calcium et un atome de phosphore comme le montre la structure. En ce sens, les oxygènes sont équivalents. Mais si l'on considère l'environnement géomètrique de chaque

oxygène, il apparaît deux types d'oxygènes : 4 O(a) associés au tétraèdre PO_4 reliant les dodécaèdres CaO_8 et 4 O(b) associés au tétraèdre reliant les dodécaèdres UO_8. Outre l'atome de phosphore, l'environnement de chaque type d'oxygène est le suivant:

(U4+) et 5 liaisons O-O	O(a)	4 liaisons O-O et (Ca2+)
(U4+) et 4 liaisons O-O	O(b)	5 liaisons O-O et (Ca2+)

Ces deux types d'oxygènes expliquent la formation d'un dodécaèdre semi-régulier entourant l'ion uranium U^{4+} ou l'ion calcium Ca^{2+}.

Les moyennes des distances métal-oxygène, pour les deux familles O^4 et O^5, sont respectivement : U-O^4=2,409Å, U-O^5=2,323Å, Ca-O^4=2,478Å et Ca-O^5=2,380Å. Les oxygènes de la famille O^4 sont plus éloignés de l'ion métallique que les oxygènes de la famille O^5. Il est donc vraisemblable que les charges effectives affectées aux deux types d'oxygènes O^4 et O^5 soient différentes, eu égard à la disymétrie de leur environnement.

IV. DISCUSSION

Le composé $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$ cristallise dans deux systèmes cristallographiques différents selon la température de synthèse. La forme basse température est orthorhombique. La forme haute température est monoclinique et isotype de la monazite.

IV. 1. - Nature du réarrangement structural

Quarton *et al.* (1984) ont synthétisé le composé $PbTh(PO_4)_2$ par voie sèche, à 1100°C, à partir d'un mélange équimolaire des produits de départ. L'étude cristallographique de ce composé montre qu'il est isotype de la monazite $CePO_4$ ($P2_1/n$, Z=4, Beall *et al.*, 1981), et par là même de $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$. Dans cette structure, les éléments métalliques sont coordinés à neuf atomes d'oxygène. La substitution couplée $2Ce^{3+} = Pb^{2+} + Th^{4+}$ s'effectue dans les mêmes polyèdres de coordination. Il n'y a donc pas de mise en ordre dans l'occupation des sites par les atomes de plomb et de thorium dans le composé $PbTh(PO_4)_2$, ni entre les atomes de calcium et d'uranium dans la forme monoclinique du composé $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$.

La forme structurale orthorhombique, basse température, de $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$ est proche de la structure de YPO_4 ($I4_1/amd$, Z=4, Milligan *et al.*, 1982). Les éléments métalliques sont coordinés à huit atomes d'oxygène. Si la substitution de l'yttrium par l'uranium et le calcium s'était effectuée de manière désordonnée, la structure quadratique et le groupe d'espace auraient été conservés. Si la même substitution

s'était faite de manière ordonnée avec le même agencement des polyèdres de coordination, l'axe 4_1 serait devenu un axe 2_1. Les paramètres seraient toujours égaux, et le cristal quadratique aurait une symétrie plus basse. Le cristal aurait donc présenté un groupe de symétrie quadratique $I\bar{4}2d$, sous groupe de $I4_1/amd$. La conservation du paramètre **b** indique que, dans cette direction, la structure quadratique est conservée. L'agencement structural dans la direction de **a** est différent au niveau du centre de symétrie. Le paramètre **a** est doublé et la symétrie abaissée au système orthorhombique.

La transition de phase à partir de la forme basse température, orthorhombique, vers la forme haute température, monoclinique, de $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$, conduit :

1) à une occupation statistique des polyèdres de coordination des atomes de calcium et d'uranium,
2) à un passage de la coordination VIII des métaux dans le composé orthorhombique à la coordination IX dans le composé monoclinique, par expansion thermique. La densité déterminée pour le composé stable à basse température est 5,23 alors que la densité calculée pour le composé stable à haute température est 5,52(2). Le passage de la coordination VIII à la coordination IX des métaux correspond à une augmentation de la densité du composé, et par là-même de la compacité du composé.

Le réarrangement structural observé est reconstructif, car le nombre de liaisons M-O n'est pas conservé. Un monocristal orthorhombique se transforme en un ensemble de microdomaines de symétrie monoclinique, avec conservation de la morphologie orthorhombique.

IV. 2. - Calculs des rayons ioniques de Ca^{2+} et U^{4+}

Les données obtenues dans cette étude permettent de calculer les valeurs moyennes des distances métal-oxygène : U-O=2,366Å et Ca-O=2,429Å. En prenant le rayon ionique de O^{2-} en coordination VIII égal à 1,42 Å (Shannon, 1976), les valeurs des rayons ioniques calculées pour U^{4+} et Ca^{2+} en coordination VIII sont :

$$r^{VIII}_{U^{4+}}=0,946Å,$$

$$r^{VIII}_{Ca^{2+}}=1,009Å.$$

Ces valeurs sont très inférieures à celles proposées par Shannon (1976). Cet auteur donne les valeurs 1,00Å pour le rayon ionique de U^{4+} et 1,12Å pour le rayon ionique de Ca^{2+}.

Tableau VII.5 : Coordination des ions métalliques dans les phosphates de terres rares et dans le composé (Ca0,5U0,5)PO4, reportés en fonction de la température.

	Coordination basse température	Température de transition de phase (°C)	Coordination haute température
(La-Eu)PO4	IX	/	IX
TbPO4	IX	$900 \leq T \leq 1100$ *	VIII
DyPO4	IX	$800 \leq T \leq 900$ *	VIII
(Ho-Lu)PO4	VIII	/	VIII
(Ca0,5U0,5)PO4	VIII	1000	IX

* Bondar et al., 1976 ; Hikichi et al., 1989

IV. 3. - Comportement particulier de la paire Ca^{2+}/U^{4+}

La synthèse du composé $CaTh(PO_4)_2$ isotype de la monazite a été réalisée par voie sèche McCarthy *et al.* (1978) et par voie hydrothermale ($500 \leq T \leq 780°C$, P=200MPa, $[H_3PO_4]=30m$) (chapitre II). Aucune forme basse température de type orthorhombique n'a été synthétisée pour ce composé, contrairement à $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$.

La forme basse température est proche de la structure du xénotime, isotype de la structure des phosphates de terres rares lourdes. La paire Ca^{2+}/U^{4+} a une charge moyenne atomique de 3+, et un rayon ionique moyen de l'ordre de 0,978 Å. Ces valeurs sont proches de celles des rayons ioniques des terres rares lourdes en coordination VIII. Les données de Shannon (1976) sont $r^{VIII}_{Yb^{3+}}=0,985Å$ et $r^{VIII}_{Lu^{3+}}=0,977Å$.

Les différentes formes cristallographiques des phosphates de terres rares et du composé $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$ sont reportées dans le tableau VII.5, afin de mettre en évidence les différences de comportement entre les phosphates de terres rares et le composé $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$. Les pôles purs $LREEPO_4$ (LREE = La à Gd) et $EuPO_4$ ne cristallisent que dans la structure monoclinique. Les orthophosphates de Tb et de Dy cristallisent dans le système monoclinique à basse température et dans le système quadratique à haute température. Les températures de transition de phases sont comprises entre 900 et 1100°C pour $TbPO_4$ et 800 et 900°C pour $DyPO_4$ (Bondar *et al.*, 1976 ; Hikichi *et al.*, 1989). Les phosphates des terres rares lourdes $HREEPO_4$ (HREE = Ho à Lu) cristallisent uniquement dans le système quadratique.

L'écart entre les rayons ioniques de U^{4+} et Ca^{2+} dans le composé $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$ pourrait expliquer qu'à basse température, chaque ion a son propre polyèdre de coordination à 8 oxygènes, alors qu'à haute température (T>1000°C, en milieu sec), compte tenu de l'agitation thermique, les ions ont tendance à avoir un rayon ionique moyen qui s'accorde avec une coordination IX.

V. - CONCLUSIONS

Le composé $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$ a été synthétisé par voie hydrothermale en milieu $[H_3PO_4]=30m$, à T=500°C et P=200MPa. L'étude cristallographique sur monocristal de ce produit montre qu'il cristallise dans le système orthorhombique et le groupe d'espace Pnma. Cette structure est décrite par l'enroulement des polyèdres de coordination des atomes d'uranium et de calcium autour d'un axe 2_1, dans une demi-maille définie par 1/2 **a**, **b** et **c**. La correspondance à la maille complète est donnée par un centre de symétrie situé au centre de la maille. Les polyèdres de

coordination des éléments métalliques sont des trigonododécaèdres semi-réguliers. Ils sont reliés ensemble par trois arêtes et un sommet, selon le plan formé par **a** et **b**. La cohésion selon l'axe **c** est assurée par les ions phosphates.

Les rayons ioniques de Ca^{2+} et U^{4+} ont pu être déterminés, en prenant pour référence la valeur du rayon ionique de O^{2-} en coordination VIII donnée par Shannon (1976). Il vient : r^{VIII}_{U4+} = 0,946 Å et r^{VIII}_{Ca2+} = 1,009 Å. Ces valeurs sont sensiblement inférieures à celles déterminées par Shannon (1976). L'étude structurale du composé monoclinique $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$, synthétisé au dessus de 700°, 200MPa par voie hydrothermale, permettra de déterminer les valeurs des rayons ioniques de Ca^{2+} et U^{4+} en coordination IX.

REFERENCES

Anthony J. W. (1957) Hydrothermal synthesis of monazite. *Am. Mineral.*, **42**, 904.

Beall G. W., Boatner L. A., Mullica D. F. and Milligan W. O. (1981) The structure of cerium orthophosphate, a synthetic analogue of monazite. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 101-105.

Blessing R. H. (1987) *Cryst. Rev.*, **1**, 3-58.

Blessing R. H. (1989) *J. Appl. Cryst.*, **22**, 396-397.

Bondar I. A., Domanskii A. I., Mentzentseva L. P., Degen M. G. and Kalinina N. E. (1976) A physicochemical study of lanthanide orthophosphates. *Zh. Neorg. Khim.*, **21**, 2045-2050 (English translation).

De Titta G. (1985) ABSORB : an absorption correction program for crystals enclosed in capillaires with trapped mother liquor. *J Appl. Cryst.*, **18**, 75-79.

Hikichi Y., Murayama K., Ohsato H. and Nomura T. (1989) Thermal changes of rare earth phosphate minerals. *Kobutsu-Gaku Zasshi*, **19**, 117-126 (In japanese).

Ibers J. A. et Hamilton W. C. (1974) : International tables for X-ray crystallography, Vol. 4 : Revised and supplementary tables to volume 2. *Ibers et Hamilton, Editors* (Kynoch Press : Birmingham, England), 366 p.

International Tables for X-ray crystallography (1974), **4**, *Kynoch Press*, Birmingham, UK.

Milligan W. O., Mullica D. F., Beall G. W. and Boatner L. A. (1982) Structural investigations of YPO_4, $ScPO_4$ and $LuPO_4$. *Inorg. Chim. Acta*, **60**, 39-43.

Milligan W. O., Mullica D. F., Beall G. W. and Boatner L. A. (1983) Structures of $ErPO_4$, $TmPO_4$ and$YbPO_4$. *Acta Cryst.*, **C39**, 23-24.

Muto T., Meyrowitz R., Pommer A. M. and Murano T. (1959) Ningyoite, a new uranous phosphate mineral from Japan. *Am. Mineral.*, **44**, 633-650.

Pepin G. J., Davis D. D., McCarthy G. J. and Vance E. R. (1981) Crystal chemistry of some monazite-structured phosphates and silicates. Report 1981, DOE/ET/41 900-7, ESG-EOG-13 351, 37 p. *Energy Res. Abstr.*, **6 (19)**, Abctr. n°20 104.

Quarton M., Zouiri M. and Freundlich W. (1984) Cristallochimie des orthophosphates doubles de thorium et de plomb. *C. R. Acad. Scien., Ser. II*, **299 (12)**, 785-788.

Shannon R. D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767.

Sheldrick G. M. (1976) SHELX 76, Program for crystal structure determination. *University of Cambridge*, England.

Sheldrick G. M. (1985) SHELX 86, Program for the solution of crystal structures. *University of Göttingen*, Germany.

CHAPITRE VIII

ETUDE DE LA STABILITE DE LA SOLUTION SOLIDE $LaPO_4$ - $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$

Etude de la stabilité de la solution solide $LaPO_4$-$(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$

INTRODUCTION

Les résultats obtenus précédemment (chapitres II et III) ont permis de montrer qu'il existe des solutions solides totales entre les composés $LaPO_4$-$(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$ et $LaPO_4$-$(Ca_{0,5}Th_{0,5})PO_4$. En se basant sur des critères géométriques tels que le paramètre de maille et la moyenne des rayons des ions insérés dans la maille, il est possible de prévoir l'existence de solutions solides totales ou partielles entre les différents orthophosphates de terres rares et les composés $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$, $(Ca_{0,5}Th_{0,5})PO_4$, $(Mg_{0,5}Pb_{0,5})PO_4$...(Quarton *et al.*, 1984).

La détermination des propriétés physico-chimiques des monazites uranifères permet d'obtenir des informations essentielles sur les composés $(La_{1-2x}Ac_xCa_x)PO_4$ (Ac = Pa, Pu et Np ; chapitre III). Dans l'optique du stockage des déchets radioactifs à longue durée de vie dans une structure de type monazite (Boatner et Sales, 1988), ces résultats sont fondamentaux pour bien connaître la stabilité de la solution solide $LaPO_4$-$(Ca_{0,5}Ac_{0,5})PO_4$ en présence de phases fluides aqueuses de différentes compositions.

L'étude de la stabilité chimique de la solution solide $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ a été menée à T=780°C, P=200MPa dans différents milieux hydrothermaux, en fonction du ligand inorganique (Cl-, F-, $H_nPO_4^{3-n}$) et du pH. Il n'a toutefois pas été possible de déterminer les solubilités des phases solides dans les fluides car, dans tous les cas, plusieurs composés coprécipitent. L'étude de la stabilité thermique de la solution solide $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ est aussi reportée.

I. - MODE OPERATOIRE

La procédure expérimentale suivie est comparable à celle décrite dans le chapitre II. Pour s'affranchir des risques d'altérations dus à la nature très complexante des phases fluides aqueuses chlorurées et fluorurées employées, les capsules utilisées sont en platine (non plus en or). D'autre part, la nature des mélanges de gels de départ varie avec la composition de la phase fluide aqueuse introduite dans la capsule. Les

Tableau VIII.1 : Récapitulatif des compositions des phases solides obtenues après expérience

exp	composition initiale	phase fluide initiale	log(fO2)	pH	total (wt%)	O (at%)	P (at%)	La (at%)	U (at%)	Ca (at%)	Remarques
P181	LaPO4-60%/UO2-32%/CaO-8%	[HCl]=6m	-15,00	<0	98,36±1,04	66,67±0,06	16,62±0,13	14,63±0,39	1,09±0,18	0,99±0,13	(La0,875U0,065Ca0,59)PO4
P182	LaPO4-80%/UO2-16%/CaO-4%	[HCl]=6m	-15,00	<0	98,47±2,30	66,66±0,06	16,67±0,10	10,53±2,72	3,03±1,36	3,10±1,45	(La0,632U0,182Ca0,186)PO4
P183	LaPO4-40%/UO2-48%/CaO-12%	[HCl]=6m	-15,00	<0	98,81±1,18	66,66±0,06	16,58±0,19	14,45±0,55	1,23±0,29	1,09±0,26	(La0,862U0,073Ca0,065)PO4
P183	LaPO4-40%/UO2-48%/CaO-12%	[HCl]=6m	-15,00	<0	99,00±1,96	66,67±0,01	0,74±0,86	0,62±0,72	31,92±1,63	0,05±0,05	Oxyde d'uranium
P184	LaPO4-20%/UO2-64%/CaO-16%	[HCl]=6m	-15,00	<0	97,99±1,99	66,65±0,11	16,59±0,27	13,10±0,57	1,85±0,26	1,82±0,28	(La0,781U0,110Ca0,108)PO4
P185	LaPO4-90%/UO2-8%/CaO-2%	[HCl]=6m	-15,00	<0	98,97±0,90	66,71±0,11	16,75±0,21	13,14±1,82	1,73±0,94	1,67±1,04	(La0,794U0,106Ca0,101)PO4
P195	LaPO4-90%/UO2-8%/CaO-2%	[HF]=4m	-15,00	<0	100,81±0,98	66,60±0,06	16,61±0,13	11,14±1,82	2,72±0,84	2,92±0,97	(La0,664U0,162Ca0,174)PO4
P196	LaPO4-80%/UO2-16%/CaO-4%	[HF]=4m	-15,00	<0	99,86±3,15	66,59±0,09	16,52±0,24	12,50±0,95	2,15±0,44	2,23±0,47	(La0,741U0,127Ca0,132)PO4
P196	LaPO4-80%/UO2-16%/CaO-4%	[HF]=4m	-15,00	<0	98,25±0,01	65,04±0,16	12,67±0,33	18,23±1,13	1,96±0,74	2,11±0,89	(La1,439U0,154Ca0,176)Σ=1,769PO4
P197	LaPO4-40%/UO2-48%/CaO-12%	[HF]=4m	-15,00	<0	100,92±1,21	66,54±0,05	16,45±0,11	9,83±0,18	3,49±0,18	3,67±0,13	(La0,578U0,205Ca0,216)PO4
P197	LaPO4-40%/UO2-48%/CaO-12%	[HF]=4m	-15,00	<0	97,19±2,08	65,38±0,06	13,63±0,13	7,01±0,27	6,81±0,22	7,17±0,18	(La0,514U0,500Ca0,526)(Σ=1,540)PO4
P198	LaPO4-20%/UO2-64%/CaO-16%	[HF]=4m	-15,00	<0	98,43±1,40	65,02±0,38	12,58±1,01	5,64±0,51	8,33±0,53	8,43±0,44	(La0,448U0,662Ca0,670)(Σ=1,780)PO4

exp	composition initiale	phase fluide	log(fO2)	pH	total (wt%)	O (at%)	P (at%)	La (at%)	U (at%)	Ca (at%)	K (at%)	Remarques
P285	(La0,6U0,2Ca0,2)-gel d'oxides	[K2HPO4/KH2PO4]=0,5m	-15,00	5,50	95,64±4,17	66,61±0,12	16,56±0,30	15,86±0,41	0,48±0,12	0,44±0,12	0,05±0,02	(La0,945U0,029Ca0,026)PO4
P268	(La0,8U0,1Ca0,1)-gel d'oxides	[K2HPO4/KH2PO4]=0,5m	-15,00	5,50	98,06±0,71	66,77±0,04	16,93±0,08	15,02±0,26	0,63±0,14	0,65±0,15	*	(La0,921U0,039Ca0,040)PO4
P286	(La0,4U0,3Ca0,3)-gel d'oxides	[K2HPO4/KH2PO4]=0,5m	-15,00	5,50	97,38±3,25	63,51±0,22	15,86±0,17	2,54±0,33	5,55±0,39	5,35±0,22	7,20±0,28	(La0,160U0,400Ca0,337K0,454)(Σ=1,351)PO4
P286	(La0,4U0,3Ca0,3)-gel d'oxides	[K2HPO4/KH2PO4]=0,5m	-15,00	5,50	90,68±6,82	66,58±0,22	16,67±0,44	15,20±0,59	0,58±0,10	0,91±0,18	0,06±0,05	(La0,910U0,034Ca0,054)PO4
P287	(La0,2U0,4Ca0,4)-gel d'oxides	[K2HPO4/KH2PO4]=0,5m	-15,00	5,50	100,94±0,53	63,24±0,11	15,71±0,12	1,97±0,58	5,54±0,22	5,73±0,37	7,61±0,13	(La0,125U0,352Ca0,365K0,365)(Σ=1,207)PO4
P287	(La0,2U0,4Ca0,4)-gel d'oxides	[K2HPO4/KH2PO4]=0,5m	-15,00	5,50	90,81±2,08	63,70±0,42	16,62±0,42	0,00±0,00	8,20±0,22	0,01±0,02	11,47±1,24	(U0,492K0,690)(Σ=1,182)PO4
P288	(U0,5Ca0,5)-gel d'oxides	[K2HPO4/KH2PO4]=0,5m	-15,00	5,50	101,14±0,70	63,62±0,06	15,85±0,06	0,02±0,03	7,00±0,06	6,40±0,08	7,11±0,08	(La0,442Ca0,403K0,449)(Σ=1,294)PO4
P288	(U0,5Ca0,5)-gel d'oxides	[K2HPO4/KH2PO4]=0,5m	-15,00	5,50	90,26±2,69	64,19±0,67	16,77±0,39	0,00±0,00	8,47±0,24	0,05±0,04	10,51±1,24	(U0,505Ca0,003K0,627)(Σ=1,135)PO4
P289	La2O3 gel d'oxide	[K2HPO4/KH2PO4]=0,5m	-15,00	5,50	100,81±0,35	66,64±0,01	16,61±0,04	16,73±0,06	0,01±0,01	0,01±0,02	0,00±0,00	LaPO4
P271	(La0,8U0,1Ca0,1)-gel d'oxides	[KH2PO4/H3PO4]=0,5m	-15,00	2,30	100,68±0,74	66,62±0,40	16,71±0,07	0,01±0,01	10,94±0,14	0,21±0,16	5,52±0,09	(U0,655Ca0,012K0,330)PO4
P271	(La0,8U0,1Ca0,1)-gel d'oxides	[KH2PO4/H3PO4]=0,5m	-15,00	2,30	100,73±0,69	64,52±0,07	16,08±0,08	0,01±0,02	7,72±0,07	6,05±0,24	5,62±0,19	(U0,480Ca0,376K0,349)(Σ=1,205)PO4

* Non déterminé

** Toutes les expériences ont été réalisées à T=780°C et P=200MPa durant 14 jours.

expériences réalisées en milieu [K_2HPO_4-KH_2PO_4]=0,5*m* sont effectuées à partir d'un mélange de gels d'hydroxydes $La(OH)_3$, $Ca(OH)_2$ et $UO_{2,12}$ (chapitre II). Les expériences réalisées en milieux [HCl]=6*m* et [HF]=4*m* sont effectuées à partir d'un mélange de $LaPO_4$ amorphe (précipité obtenu par réaction entre une solution saturée en $LaCl_3$ et H_3PO_4), $Ca(OH)_2$ et $UO_{2,12}$ (les teneurs en Ca et U dans le mélange initial sont stœchiométriques). En effet, dans ces deux cas, les ions phosphates ne sont pas apportés par la phase fluide aqueuse, et la monazite doit être introduite dans la capsule avant expérience.

Les expériences ont été réalisées dans des autoclaves à trempe rapide, à 780°C et 200MPa. La fugacité en oxygène est contrôlée par un tampon rédox Ni-NiO, et est fixée à 10^{-15} atm.

Les méthodes analytiques mises en œuvre pour caractériser les phases solides obtenues sont :

1) l'analyse de leur composition par microsonde électronique SX50
2) la diffraction des rayons X.

II. - RESULTATS

Les conditions expérimentales et les résultats des analyses de composition des produits obtenus sont reportés dans le tableau VIII.1.

II. 1. - Etude de la stabilité de la solution solide $LaPO_4$-$(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$ en milieu [HCl]=6*m*.

Les expériences ont été menées à 780°C et 200MPa, par réaction entre un mélange mécanique constitué de $LaPO_4/UO_{2,12}/CaO$ et d'acide chlorhydrique [HCl]=6*m*. Les produits obtenus en fin de réaction sont la monazite et l'oxyde d'uranium $UO_{2,0}$. Lorsque la teneur en U-Ca dans le gel de départ est inférieure à 20% massique, le produit obtenu est $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$. Tout l'uranium disponible au départ dans la capsule est incorporé dans la monazite lors de la réaction d'insertion. Lorsque la teneur en $UO_{2,12}$-CaO dans le mélange initial est supérieure à 20% massique, $UO_{2,0}$ coprécipite avec une monazite de composition $(La_{0,83}U_{0,09}Ca_{0,08})PO_4$. Cette composition est la limite de stabilité des composés $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ en milieu [HCl]=6*m*. Les diffractogrammes RX ainsi que les analyses au microscope électronique à balayage des produits obtenus lors de la synthèse de monazite uranifère en milieu [HCl]=6*m* indiquent qu'il n'y a pas d'oxyde de calcium ou d'apatite après réaction. Le produit de solubilité de l'apatite à 780°C, 200MPa, en milieu [HCl]=6*m* n'est pas atteint, et le calcium est toujours dissous dans la phase fluide aqueuse.

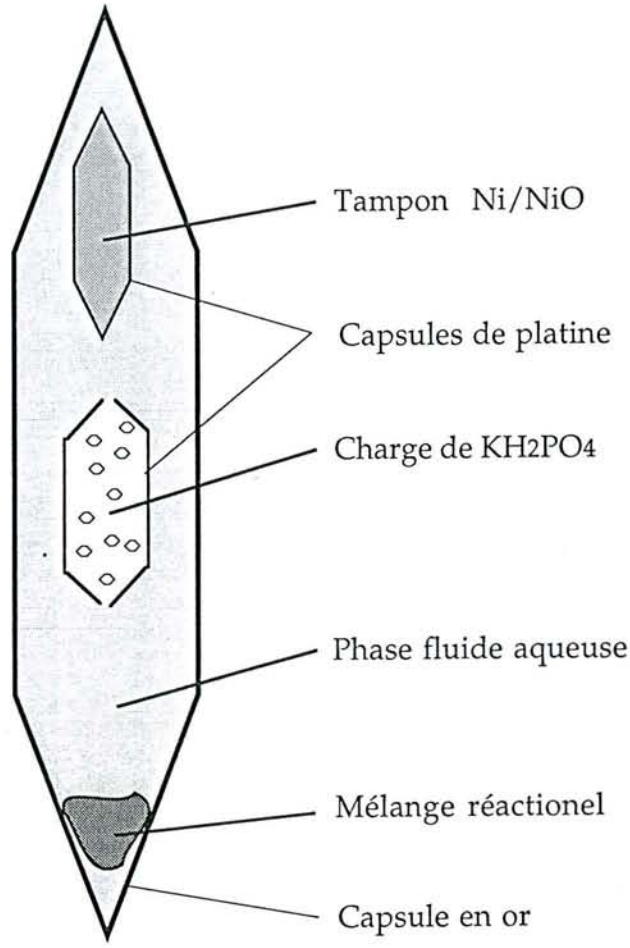


Figure VIII.1 : Schéma d'une triple capsule (1 or + 2 Pt) utilisée pour la synthèse de monazites en milieu KH_2PO_4-K_2HPO_4.

II. 2. - Etude de la stabilité de la solution solide $LaPO_4$-$(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$ en milieu [HF]=4*m*.

Le mode opératoire suivi est identique à celui mis en œuvre pour l'étude de la stabilité de la monazite en milieu [HCl]=6*m*. Les expériences ont été menées à T=780°C, 200MPa, en milieu [HF]=4*m*. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau VIII.1.

Les composés $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ ont pu être synthétisés jusqu'à la limite de stabilité $(La_{0,58}U_{0,20}Ca_{0,22})PO_4$. Lorsque la teneur en U-Ca dans le mélange de départ est supérieure à 60 % massique, une seconde phase de composition comprise entre $(La_{0,51}U_{0,50}Ca_{0,53})_{\Sigma=1,54}PO_4$ et $(La_{0,44}U_{0,66}Ca_{0,67})_{\Sigma=1,77}PO_4$ coexiste. La balance des charges entre les cations et anions dosés dans ces composés n'est pas respectée. Toutefois, l'analyse de composition de ces produits avec les éléments La, U, Ca, P et F mène à une masse totale de 98%. Les mélanges d'oxydes ayant été préparés soigneusement avant expérience, il est peu probable que ces composés contiennent d'autres cations que ceux dosés. Les composés obtenus sont très certainement lacunaires en anions.

Le cliché de diffraction des rayons X sur poudre de ces produits ne correspond à aucune phase cristalline référencée dans le fichier JCP-DS, et ne permet pas d'obtenir plus d'informations sur la cristallographie de ces composés (annexe 1).

II. 3. - Etude de la stabilité de la solution solide $LaPO_4$-$(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$ en milieu [K_2HPO_4-KH_2PO_4]=0,5*m*.

Les expériences ont été menées à T=780°C, 200MPa, en milieu [K_2HPO_4-KH_2PO_4]=0,5*m*. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau VIII.1.

Les produits réactionnels sont d'une part, un gel co-précipité d'oxydes d'U(VI), $Ca(OH)_2$ et $La(OH)_3$ et d'autre part, une solution tampon pH=5,5 de composition K_2HPO_4-KH_2PO_4=0,5*m*. Une petite capsule de platine non soudée contenant 10 mg de K_2HPO_4 permet d'avoir une quantité suffisante de phosphate en début de réaction par rapport à la quantité de mélange réactionnel introduit (figure VIII.1). Le composé $LaPO_4$ est synthétisé dans ces conditions. Dans tous les cas, les produits obtenus sont bien cristallisés. La composition de la monazite la plus uranifère qui a pu être synthétisée en milieu K_2HPO_4-KH_2PO_4=0,5*m* est $(La_{0,91}U_{0,035}Ca_{0,055})PO_4$.

D'autres phases cristallines précipitent lorsque la teneur en U-Ca dans le gel initial augmente :

- le composé $(La_{0,160}U_{0,349}Ca_{0,337}K_{0,454})_{\Sigma=1,3}PO_4$ coprécipite avec la monazite $(La_{0,91}U_{0,035}Ca_{0,055})PO_4$ lorsque la composition du mélange initial est $(La_{0,4}U_{0,3}Ca_{0,3})(OH)_3$.
- le composé $(La_{0,125}U_{0,365}Ca_{0,365}K_{0,484})_{\Sigma=1,34}PO_4$ coprécipite avec le composé $(U_{0,493}K_{0,690})_{\Sigma=1,183}PO_4$ lorsque la composition du mélange initial est

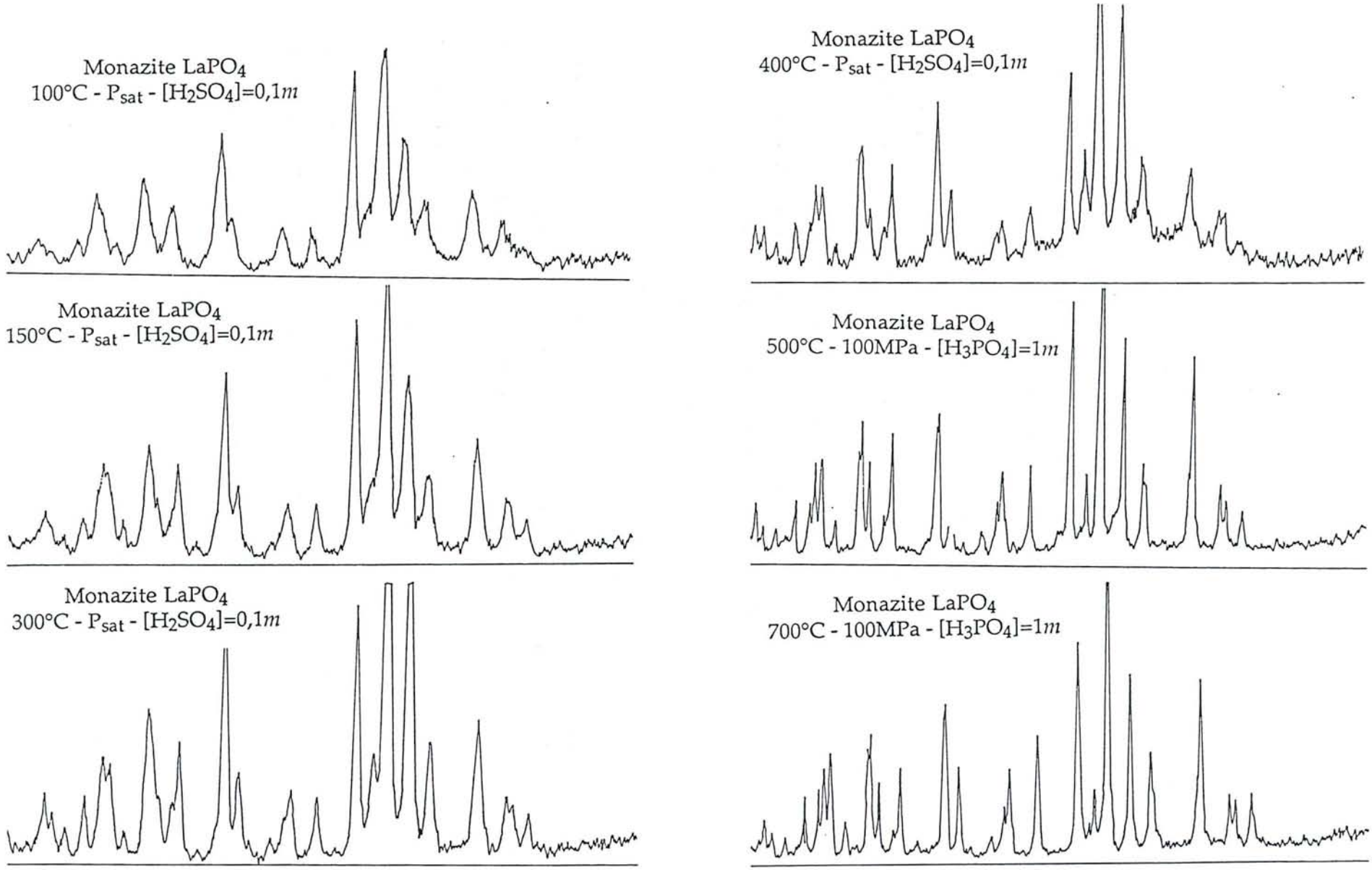


Figure VIII.2 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre de gels synthétiques de $LaPO_4$, chauffés en milieu hydrothermal entre 100 et 700°C.

$(La_{0,2}U_{0,4}Ca_{0,4})(OH)_3$.

- le composé $(La_{0,001}U_{0,441}Ca_{0,404}K_{0,448})_{\Sigma=1,30}PO_4$ coprécipite avec le composé $(U_{0,505}K_{0,626})_{\Sigma=1,183}PO_4$ lorsque la composition du mélange initial est $(U_{0,5}Ca_{0,5})(OH)_3$.

Les diffractogrammes de rayons X sur poudre de ces composés ne correspondent pas à ceux de phases cristallines référencées dans le fichier JCP-DS. Les caractéristiques d'une partie de ces composés sont reportées dans l'annexe I.

II. 4. - Influence du paramètre température sur la stabilité de la solution solide $LaPO_4$-$(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$

II. 4. 1. - Stabilité thermique en milieu hydrothermal

La forme basse température du phosphate de lanthane est le rhabdophane $LaPO_4$. $0,5H_2O$. Bondar *et al.* (1976) ont montré qu'il existe une transition de phase irréversible entre le rhabdophane et la monazite à T=450°C, P=0,1 MPa. Les travaux réalisés par Hikichi *et al.* (1989) et Akers *et al.* (1993) confirment ce résultat. Akers *et al.* (1993) ont étudié la stabilité de la phase $LaPO_4$. $0,5H_2O$ en milieu hydrothermal H_2O, dans un domaine de températures comprises entre 200 et 600°C, et dans un domaine de pressions comprises entre 50 et 200MPa. Les résultats obtenus permettent de montrer que la monazite précipite au détriment du rhabdophane pour des températures supérieures à 200°C et des pressions comprises entre 50 et 200MPa. Ces mêmes auteurs ont réalisés une expérience à T=50°C et P=200MPa, afin de montrer que la monazite reste stable en milieu hydrothermal dans ces conditions de température et de pression.

Dans ce travail, une série d'expériences a été menée entre 100 et 300°C, $P=P_{sat}$, puis entre 300 et 780°C, P=200MPa, dans différents milieux hydrothermaux, afin de déterminer le domaine de stabilité du rhabdophane par rapport à celui de la monazite. Le composé $LaPO_4$ est introduit dans la capsule sous la forme d'un gel synthétique amorphe. Les diffractogrammes de rayons X des produits obtenus sont caractéristiques de la monazite-(La), et aucune raie supplémentaire ne peut être attribuée au rhabdophane (figure VIII.2). En milieu hydrothermal, la phase $LaPO_4.H_2O$ n'est pas stable et seule la monazite cristallise dans un domaine de températures comprises entre 100 et 780°C, $P=P_{sat}$.

Lorsque la température augmente de 300 à 780°C, P=200MPa, en milieu $[H_3PO_4]=30m$, la stabilité de la solution solide entre $LaPO_4$ et $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ croît (chapitres II, III, IV et VII) :

1) Le pôle pur $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$ n'est stable dans le système monoclinique isotype de la monazite qu'au dessus d'une température de 700°C (chapitre VII). La solution solide entre $LaPO_4$ et $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$ est totale dans un domaine de températures comprises entre 700 et 780°C. L'étude de la stabilité de la solution solide en

milieu hydrothermal n'a pas pu être effectuée à plus haute température.

2) A T=500°C, le composé intermédiaire $(La_{0,2}U_{0,4}Ca_{0,4})PO_4$ précipite dans le système monoclinique. Le domaine de stabilité de la solution solide est $LaPO_4$ - $(La_{0,2}U_{0,4}Ca_{0,4})PO_4$.
3) La stabilité des composés intermédiaires décroît ensuite rapidement lorsque la température décroît de 500 à 300°C . La limite supérieure de la solution solide à T=300°C est $(La_{0,97}U_{0,01}Ca_{0,02})PO_4$.

Des monazites contenant jusqu'à 7% massique d'UO_2 ont pu être synthétisées à T=300°C, P=30MPa, en milieu $[H_3PO_4]=30m$. L'influence de la pression ne semble pas être négligeable dans ce cas. Ce résultat tend à montrer que la limite de la composition de la solution solide augmente lorsque la pression diminue.

II. 4. 2. - Stabilité thermique de la solution solide en milieu sec

Les composés $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ et $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$, synthétisés à 780°C, 200MPa, ont été chauffés dans l'air à T=1200°C pendant 4 heures. La taille des cristaux augmente et les produits obtenus après chauffage ont été étudiés par microspectroscopie Raman. La structure de ces composés n'est pas modifiée. Les spectres des monazites thorifères sont identiques aux spectres des monazites synthétisées par voie hydrothermale. Des raies parasites caractéristiques du groupement UO_2^{2+} apparaissent à 874cm^{-1} sur certains spectres des monazites uranifères, traduisant un début d'oxydation des composés $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ lorsque T≥1200°C.

III. - DISCUSSION

III. 1. - Cinétique des réactions

Les études de cinétique de la précipitation des composés $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ et $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$ par réaction entre un mélange de gel d'hydroxydes et une phase fluide aqueuse $[H_3PO_4]=30m$ à T=780°C, P=200MPa (chapitres II et III), montrent qu'ils cristallisent dès la première journée d'expérience. Dans ce cas, il est très probable que la cinétique de précipitation de la monazite soit contrôlée par la diffusion de ions phosphates dans la phase fluide aqueuse. Les ions $[U^{4+},Th^{4+}]$ et Ca^{2+} sont alors insérés dans le réseau cristallin lors de la formation de $LaPO_4$.

Dans ce chapitre, deux types d'expériences ont été réalisés :

1) En milieu $[KH_2PO_4\text{-}K_2HPO_4]=0,5m$, la monazite est formée par réaction entre un gel d'hydroxyde $La(OH)_3$ et une phase fluide aqueuse phosphatée. Aucune étude de la cinétique de réaction n'a été réalisée dans ce cas, mais la similitude du mode opératoire suivi avec celui décrit auparavant laisse penser que l'équilibre réactionnel

est atteint.

2) Dans les milieux [HCl]=6*m* et [HF]=4*m*, les ions phosphates ne sont pas apportés par la phase fluide aqueuse. La monazite cristallise à partir de $LaPO_4$ amorphe introduit dans la capsule avant expérience. Le temps de formation de la monazite ne correspond plus qu'au temps de cristallisation de $LaPO_4$. Ce phénomène est très rapide, et le facteur limitant l'insertion des radioéléments dans la monazite est alors la diffusion des ions [U^{4+},Th^{4+}] et Ca^{2+}. Il n'est plus possible de savoir si l'équilibre est atteint après expérience.

Dans tous les cas, la dispersion des analyses autour des valeurs moyennes calculées est faible, mais les expériences n'ayant été réalisées qu'une seule fois chacune, il est difficile de dire si l'équilibre de la réaction est atteint. Il est nécessaire de réaliser des expériences supplémentaires, telles que la détermination de la solubilité des composés $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ et $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$ dans les milieux [HCl]=6*m* et [HF]=4*m*, ou dans des milieux moins concentrés.

III. 2. - Phases plus stables que la monazite

Pour chaque milieu étudié, il existe une composition limite de stabilité de la structure monazite $(La_{1-2x'}U_{x'}Ca_{x'})PO_4$. Les phases solides qui précipitent lorsque cette composition limite est dépassée ne sont pas rencontrées dans les milieux naturels. Leurs compositions et caractéristiques sont répertoriées en annexe I.

III. 3. - Stockage des déchets radioactifs

Les résultats obtenus dans ce chapitre ont permis de montrer que les monazites uranifères synthétiques restent stables lorsqu'elles sont mises en contact avec des phases fluides aqueuses très acides et complexantes ([HCl]=6*m* et [HF]=4*m*), dans des conditions de température (780°C) et de pression (200MPa) proches des conditions naturelles de cristallisation des magmas granitiques. Du point de vue de leur stabilité chimique, les composés $(La_{1-2x}Ac_xCa_x)PO_4$ sont des matériaux adaptés pour le stockage des déchets radioactifs à longue durée de vie.

BIBLIOGRAPHIE

Akers W. T., Grove M., Harrison T. M. et Ryerson F. J. (1993) The instability of rhabdophane and its unimportance in monazite paragenesis. *Chem. Geol.*, **110**, 169-176.

Boatner L. A. et Sales B. C. (1988) Monazite. Dans "radioactive waste forms for the future", eds Lutze W. et Ewing R. C.. Elsevier Science Publishers B. V.

Bondar I. A., Domanskii A. I., Mezentseva L. P., Degen M. G. et Kalinina N. E. (1976) A physicochemical study of lanthanide orthophosphates. *Zh. Neorganich. Khim.*, **21**, 2045-2050.

Bowie S. H. U. et Horne J. E. T. (1953) Cheralite, a new mineral of the monazite group. *Mineral. Mag.*, **30**, 93-99.

Bowles J. F. W., Jobbins E. A. et Young B. R. (1980) A re-examination of cheralite. *Mineral. Mag.*, **43**, 885-888.

Hikichi Y., Murayama K., Ohsato H. et Nomura T. (1989) Thermal changes of rare earth phosphate minerals. *Kobutsu-Gaku Zasshi*, **19(3)**, 117-126.

Quarton M., Zouiri M. et Freundlich W. (1984) Cristallochimie des orthophosphates doubles de thorium et de plomb. *C. R. Acad. Sci.*, Série II, **299 (12)**, 785-788.

CHAPITRE IX

IMPLICATIONS GEOLOGIQUES

Implications géologiques

INTRODUCTION.

Du point de vue géologique, la connaissance des facteurs contrôlant la cristallisation des monazites est primordiale pour comprendre les mécanismes de fractionnement des radioéléments entre le magma et la monazite. Les résultats obtenus précédemment mettent en évidence le rôle primordial des facteurs géométriques dans le contrôle de la stabilité des solutions solides radioéléments - monazite (chapitre III).

Dans ce chapitre, nous nous proposons :

1) de développer une nouvelle approche des mécanismes de fractionnement des terres rares par la monazite à partir de la comparaison des compositions de 53 monazites naturelles rapportées dans la bibliographie,
2) de déterminer les facteurs contrôlant et limitant l'insertion des radioéléments dans la monazite à partir de résultats obtenus dans les travaux précédents.

I. - ORIGINE DU FRACTIONNEMENT DES TERRES RARES PAR LA MONAZITE.

I.1. - Fractionnement des terres rares par la monazite lors de sa cristallisation.

La capacité de la monazite à incorporer les terres rares légères aux dépends des terres rares lourdes peut être clairement démontrée en comparant les teneurs moyennes en terres rares dans les chondrites effectuées avec les teneurs moyennes en terres rares dans les monazites. Les teneurs moyennes en terres rares dans les chondrites représentent la distribution originelle des terres rares dans la matière première non différentiée (tableau IX.1, d'après Evensen *et al.*, 1978). Les teneurs moyennes en terres rares dans les monazites ont été calculées à partir de 53 analyses de monazites naturelles relevées dans la littérature (tableau IX.2). Les distributions en terres rares dans les chondrites et dans les monazites (normées à 100) sont reportées sur la figure IX.1. Les teneurs relatives en La, Ce et Pr sont plus élevées dans les monazites (respectivement 24, 47 et 5%) que dans les chondrites (respectivement 11, 30 et 4%). Pour les autres terres rares, la tendance est inversée. Les fractions de Nd, Sm, Gd et Dy sont plus élevées dans les chondrites que dans les monazites.

Le calcul du rapport entre la teneur en une terre rare REE_1 dans les monazites et la teneur en cette terre rare REE_1 dans les chondrites (Evensen *et al.*, 1978) représente le fractionnement en cette terre rare. Sur la figure IX.2, ce rapport a été reporté pour chaque terre rare. Cette représentation permet de lisser l'évolution des concentrations

Tableau IX.1 : Teneurs en terres rares dans les chondrites

Terre rare	Teneurs (ppm)
La	0,2446
Ce	0,6379
Pr	0,0964
Nd	0,4738
Sm	0,1540
Eu	0,0580
Gd	0,2043
Tb	0,0375
Dy	0,2541

Tableau IX.2 : Distribution en terres rares dans les monazites naturelles.

Réference bibliographique	Roche	Y % at	La % at	Ce % at	Pr % at	Nd % at	Sm % at	Gd % at	Dy % at	r site cationique * Å
Brouand, 1994	Macusani	6,327	16,668	41,916	3,930	20,053	6,124	3,831	1,152	1,169
Brouand, 1994	Macusani	5,747	19,274	45,636	1,973	19,069	4,665	2,913	0,721	1,178
Brouand, 1994	Gangotri	5,184	23,836	47,716	3,832	14,413	2,521	1,801	0,698	1,183
Brouand, 1994	BND 88-3	2,913	22,471	48,220	3,884	17,216	3,144	1,734	0,419	1,185
Brouand, 1994	Métamicte	8,320	22,760	44,127	3,191	16,953	2,401	2,249	0,000	1,190
Brouand, 1994	MON-VC	1,533	23,094	47,109	4,767	18,789	2,865	1,483	0,361	1,186
Rapp et Watson, 1986		2,873	24,877	46,251	4,974	15,964	2,767	1,863	0,431	1,186
Brouand et Cuney, 1989	moyenne	3,382	22,003	47,891	3,362	17,902	3,250	1,722	0,487	1,184
Mannucci et al., 1986	1	1,380	24,706	46,832	4,881	15,280	4,915	2,006	0,000	1,190
Mannucci et al., 1986	2	1,948	25,350	47,645	4,445	14,089	4,905	1,618	0,000	1,191
Mannucci et al., 1986	3	1,560	24,244	48,283	4,576	14,205	5,050	2,082	0,000	1,190
Mannucci et al., 1986	4	6,449	22,179	44,524	4,578	12,501	6,496	3,273	0,000	1,188
Mannucci et al., 1986	5	7,133	21,257	42,855	5,535	14,999	5,851	2,370	0,000	1,188
Mannucci et al., 1986	6	5,400	21,642	46,840	5,626	13,866	5,017	1,609	0,000	1,190
Mannucci et al., 1986	7	1,709	23,690	47,534	5,015	14,091	5,376	2,586	0,000	1,189
Mannucci et al., 1986	8	0,737	22,805	48,145	5,716	15,820	5,248	1,530	0,000	1,190
Mannucci et al., 1986	9	8,357	20,591	41,730	5,297	9,346	10,823	3,856	0,000	1,185
Mannucci et al., 1986	10	8,306	17,455	39,813	5,870	16,542	8,675	3,338	0,000	1,183
Mannucci et al., 1986	11	5,223	39,093	46,230	2,384	3,505	2,480	1,084	0,000	1,200
Gramaccioli et segalstad, 1978		4,109	39,163	45,648	4,568	6,389	0,000	0,000	0,123	1,200
Montel (Thèse), 1987	32-Manuslu	4,892	18,647	42,761	5,008	20,326	4,783	1,957	1,626	1,166
Montel (Thèse), 1987	34-Tibet	0,270	27,435	45,950	4,926	17,122	3,165	1,132	0,000	1,192
Montel (Thèse), 1987	24-verres	4,628	21,115	42,349	4,984	20,396	3,450	2,291	0,787	1,178
Montel (Thèse), 1987	1-Macusani	3,770	22,426	43,258	5,195	21,813	2,394	1,144	0,000	1,190
Michael, 1988	monazite	0,323	36,012	48,774	3,352	10,911	0,628	0,000	0,000	1,199
Murata et al., 1953	1	8,100	18,100	35,700	4,200	21,300	8,500	4,100	0,000	1,182
Murata et al., 1953	2	1,700	15,200	44,800	6,000	25,500	5,300	1,500	0,000	1,185
Murata et al., 1953	3	4,000	21,400	40,700	4,600	20,300	6,200	2,800	0,000	1,186
Murata et al., 1953	4	3,300	19,600	43,000	5,200	21,500	5,600	1,800	0,000	1,186
Murata et al., 1953	5	4,600	23,200	40,200	4,500	16,900	7,200	3,400	0,000	1,186
Murata et al., 1953	6	0,500	21,000	45,600	5,500	22,900	3,500	1,000	0,000	1,189
Murata et al., 1953	7	4,800	24,000	44,400	4,700	18,200	2,800	1,100	0,000	1,191
Murata et al., 1953	8	0,700	22,600	46,600	5,700	20,400	3,100	0,900	0,000	1,190
Murata et al., 1953	9	2,600	25,800	46,200	4,800	17,500	2,400	0,700	0,000	1,192
Murata et al., 1953	10	0,000	29,500	53,200	4,300	11,900	1,100	0,000	0,000	1,197
Murata et al., 1953	moyenne	3,000	22,000	44,100	5,000	19,600	4,600	1,700	0,000	1,188
Murata et al., 1958	11	4,200	13,100	39,200	5,800	31,800	4,100	1,800	0,000	1,182
Murata et al., 1958	1	7,339	18,654	37,207	4,689	20,387	7,645	4,077	0,000	1,183
Murata et al., 1958	12a	7,800	13,900	39,900	6,000	24,200	5,700	2,500	0,000	1,183
Murata et al., 1958	12b	8,300	14,300	39,900	6,100	23,200	5,500	2,700	0,000	1,183
Murata et al., 1958	13a	9,100	22,000	42,000	4,900	16,200	3,000	2,800	0,000	1,189
Murata et al., 1958	13b	9,200	21,600	40,900	5,100	17,200	3,400	2,600	0,000	1,189
Murata et al., 1958	14	6,700	20,000	45,400	4,900	17,900	3,300	1,800	0,000	1,189
Murata et al., 1958	15	5,500	23,700	45,700	4,600	17,400	2,400	0,700	0,000	1,192
Murata et al., 1958	16	4,400	23,500	46,100	4,700	16,500	3,200	1,600	0,000	1,191
Murata et al., 1958	17	2,302	23,223	46,046	5,105	19,019	3,003	1,301	0,000	1,190
Murata et al., 1958	18	2,200	24,600	46,000	4,400	18,600	2,400	1,800	0,000	1,191
Murata et al., 1958	6	1,000	23,500	45,000	5,600	20,200	3,600	1,100	0,000	1,190
Murata et al., 1958	19	1,000	23,100	46,500	5,300	19,600	3,400	1,100	0,000	1,190
Murata et al., 1958	20	0,900	23,700	47,700	5,200	18,200	3,300	1,000	0,000	1,191
Murata et al., 1958	21	1,600	25,600	49,600	4,700	15,900	1,900	0,700	0,000	1,193
Murata et al., 1958	22	6,400	19,400	42,700	5,400	17,700	4,700	3,700	0,000	1,186
Murata et al., 1958	23	0,300	26,900	51,200	4,600	15,300	1,200	0,500	0,000	1,194
	moyenne	*4,038*	*22,754*	*44,785*	*4,782*	*17,488*	*4,133*	*1,891*	*0,128*	*1,188*
	ecart type	*2,729*	*5,043*	*3,428*	*0,842*	*4,531*	*2,086*	*1,042*	*0,324*	*0,006*

* Rayon ionique moyen du site cationique calculé suivant la relation r cationique = $\Sigma(X_i \cdot r_{REEi})$

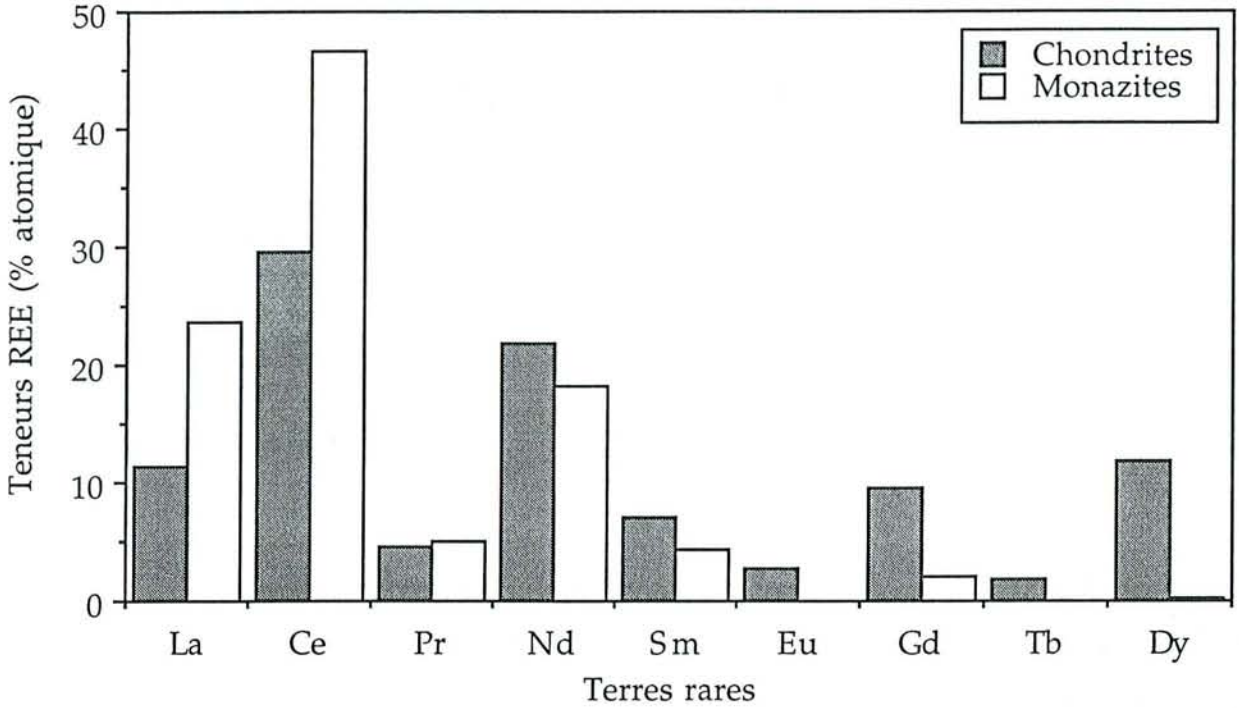


Figure IX.1 : Distribution des teneurs moyennes en terres rares dans les chondrites (Evensen *et al.*, 1978) et les monazites ($\sum_{REE} x_{REE}=1$).

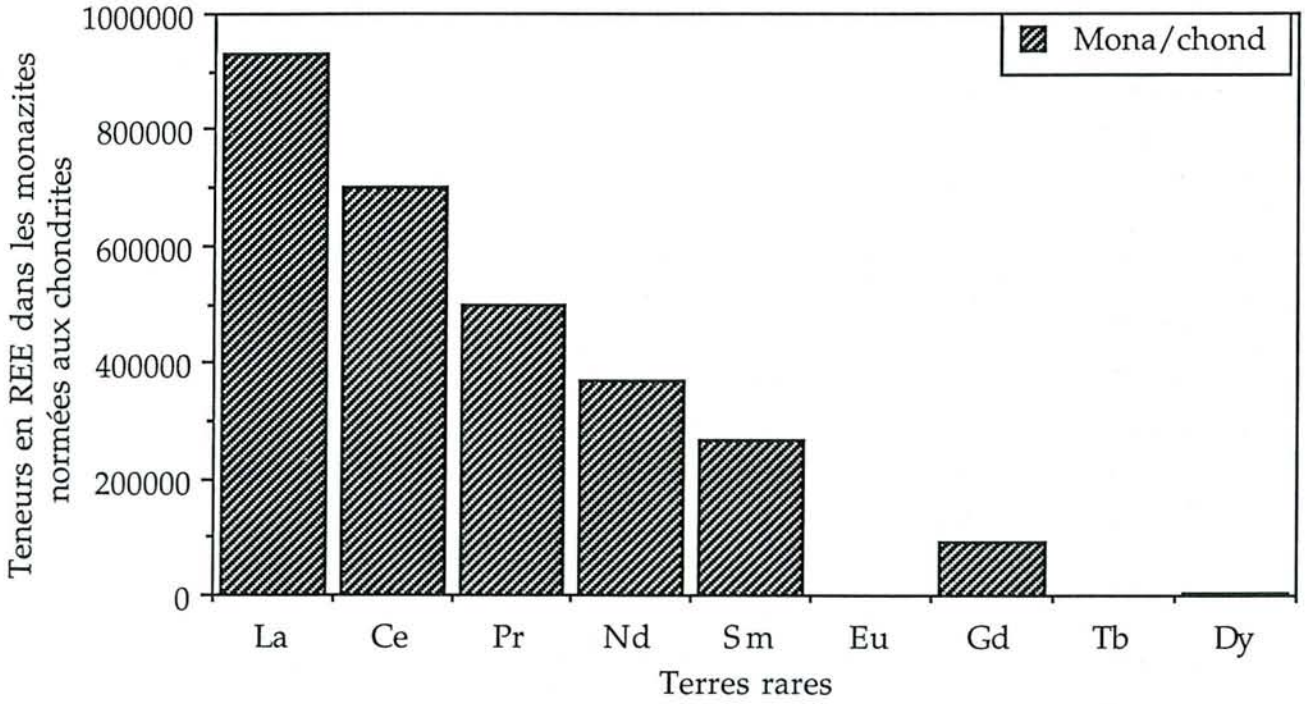


Figure IX.2 : Rapports entre les teneurs moyennes en terres rares dans les monazites et les teneurs moyennes en terres rares dans les chondrites (Evensen *et al.*, 1978), reportés en fonction de chaque terre rare.

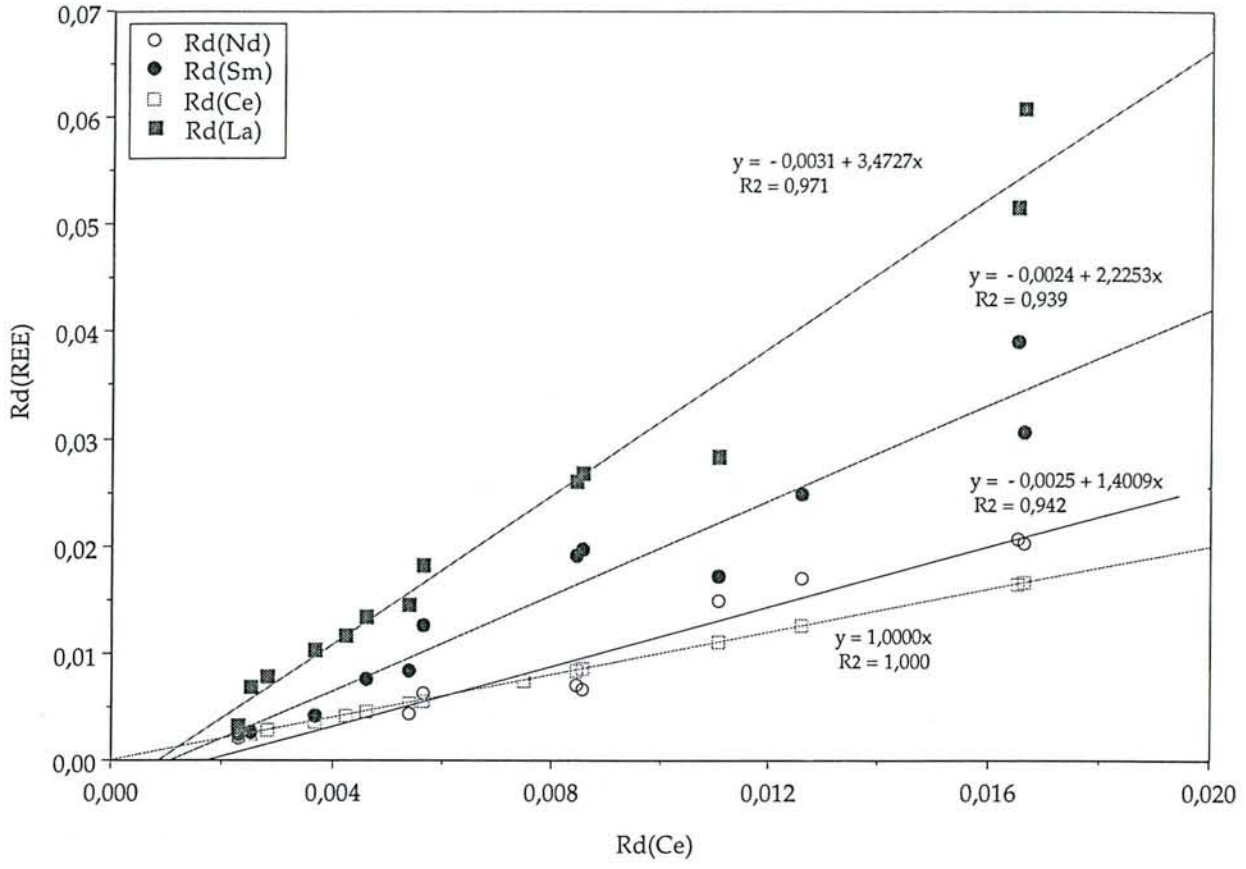


Figure IX.3 : Rapports R_d des terres rares entre le liquide silicaté et la monazite portés en fonction du rapport R_d de Ce. Les valeurs ont été calculées à partir des résultats de l'étude de la dissolution d'une monazite naturelle de composition connue dans un liquide silicaté (Rapp et Watson, 1986). R^2 = cœfficient de régression linéaire.

Tableau IX.3 : Rapports Rd des terres rares entre un liquide silicaté et une monazite, calculés à partir des données de Rapp et Watson (1986).

	REE	REE2O3ini* (ppm)	Rd MONDIS15	Rd MONDIS5	Rd MONDIS12	Rd MONDIS7	Rd MONDIS10	Rd MONDIS8	Rd MONDIS4	Rd MONDIS6
T (°C)			1000	1000	1100	1100	1100	1200	1100	1200
%H2O			3,9	6,0	1,0	2,1	4,0	1,0	5,8	2,0
	La	64900	0,0032	0,0068	0,0078	0,0104	0,0117	0,0135	0,0145	0,0182
	Ce	265700	0,0023	0,0025	0,0028	0,0037	0,0042	0,0046	0,0054	0,0057
	Nd	158700	0,0021	/	/	/	/	/	0,0045	0,0064
	Sm	68100	0,0025	0,0027	/	0,0042	/	0,0076	0,0085	0,0127

	REE	REE2O3ini* (ppm)	Rd MONDIS16	Rd MONDIS11	Rd (XLZ) MONDISXLZ	Rd MONDIS19	Rd MONDIS20	Rd MONDIS21	Rd MONDIS23	Rd MONDIS25	Rd MONDIS26
T (°C)			1200	1200	1200	1300	1300	1300	1400	1400	1400
%H2O			4,0	6,0	6,6	1,0	2,0	6,0	1,0	4,0	6,0
	La	64900	/	0,0261	0,0269	0,0283	/	0,0515	0,0609	/	0,0784
	Ce	265700	0,0075	0,0084	0,0086	0,0111	0,0126	0,0165	0,0166	/	0,0342
	Nd	158700	/	0,0070	0,0068	0,0150	0,0171	0,0207	0,0203	/	/
	Sm	68100	/	0,0192	0,0197	0,0172	0,0249	0,0391	0,0307	0,0436	0,0790

Les noms des expériences sont ceux utilisés par Rapp et Watson (1986)

* Teneurs en REE2O3 dans la monazite initiale (Rapp et Watson, 1986).

en terres rares, car les terres rares de numéros atomiques impairs sont toujours beaucoup moins abondantes que celles de numéros atomiques pairs. La courbe obtenue (figure IX.2) montre que l'enrichissement en terres rares légères dans les monazites diminue progressivement de La à Gd.

I. 2. - Mise en évidence du fractionnement des terres rares lors de la dissolution partielle de la monazite.

Les expériences de dissolution d'une monazite naturelle de composition connue dans un liquide silicaté ont été réalisées en fonction de la température ($1100 \leq T \leq 1400°C$) et de la teneur en H_2O du verre ($0 \leq H_2O$ % massique ≤ 6) par Rapp et Watson (1986). Les données obtenues permettent de déterminer si la dissolution de la monazite dans un liquide silicaté est stœchiométrique ou non, par le biais du rapport $R_{d(REE)}$. Cette grandeur est définie comme le rapport de la fraction d'une terre rare REE solubilisée dans le liquide silicaté à la teneur de cette même REE dans la monazite :

$$R_{d(REE)} = \frac{REE_{\text{teneur dans le verre}}}{REE_{\text{teneur dans la monazite}}} \qquad (1)$$

Les $R_{d(REE)}$ des éléments REE = La, Ce, Nd et Sm, ont été calculés à partir des données obtenues par Rapp et Watson (1986). Ils sont reportés dans le tableau IX.3. Par définition, le rapport $R_{d(REE)}$ traduit la capacité de la terre rare REE insérée dans le réseau de la monazite à être dissoute dans le liquide silicaté. D'autre part, Montel (1986, 1993) et Ellison et Hess (1989) ont montré que les solubilités de toutes les terres rares dans un liquide silicaté sont identiques, si elles sont déterminées dans les mêmes conditions de température, pression et de composition du verre. Le liquide silicaté ne permet donc pas de dissoudre sélectivement les terres rares. Par conséquent, le rapport $\frac{R_{d(REE_1)}}{R_{d(REE_2)}}$ ne représente que l'affinité de la terre rare REE_1 pour la monazite par rapport à l'affinité de la terre rare REE_2. Il permet de comparer les capacités des éléments lanthanoïdes REE_1 et REE_2 à sortir du réseau cristallin de la monazite. Les valeurs des $R_{d(REE)}$ ont été reportées en fonction de $R_{d(Ce)}$ sur la figure IX.3. Les différents rapports $\frac{R_{d(REE1)}}{R_{d(REE2)}}$ sont représentés par les cœfficients directeurs des droites obtenues. Il vient :

$$\frac{R_{d(La)}}{R_{d(Ce)}} = 3{,}5 \qquad (2)$$

$$\frac{R_{d(Nd)}}{R_{d(Ce)}} = 1{,}4 \qquad (3)$$

$$\frac{R_{d(Sm)}}{R_{d(Ce)}} = 2{,}2 \qquad (4)$$

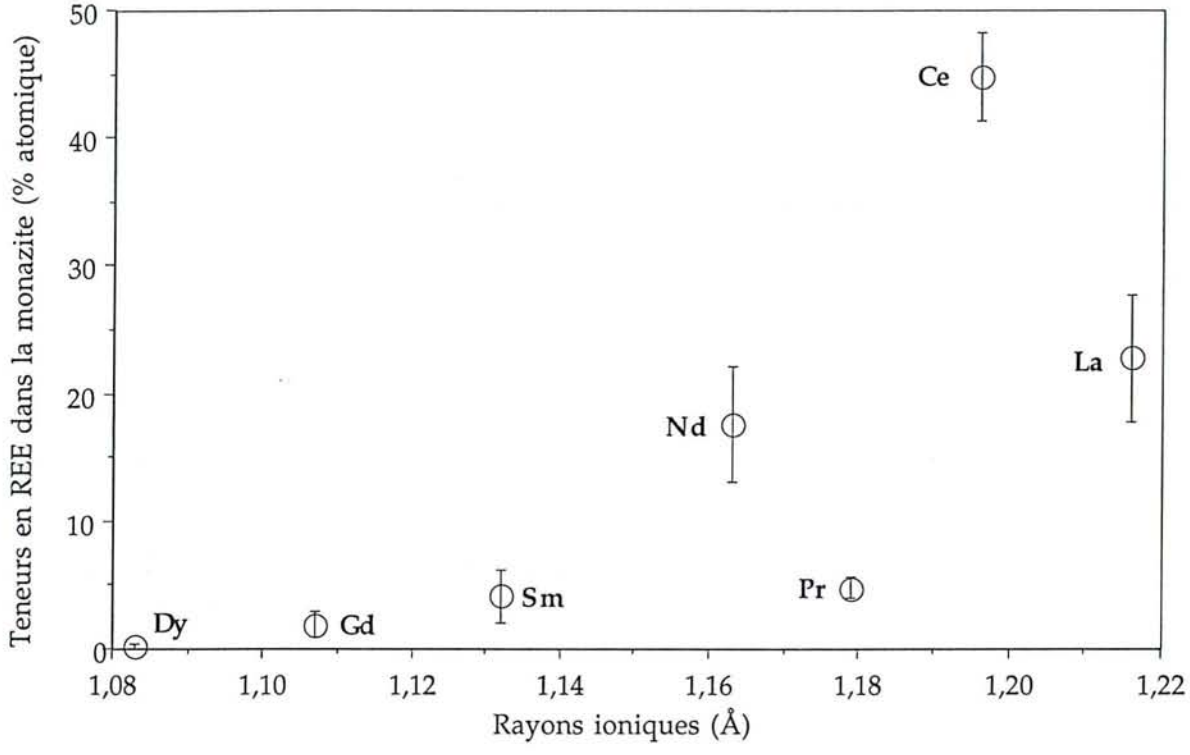


Figure IX.4 : Teneurs en terres rares dans les monazites naturelles (% atomique) reportées en fonction du rayon ionique REE^{3+} en coordination IX (Diagramme de Onuma, Onuma *et al.*, 1968).

Les rapports $\frac{R_{d(REE1)}}{R_{d(REE2)}}$ ainsi déterminés indiquent que le Ce et le Nd ont plus d'affinité pour le réseau de la monazite que les éléments La et Sm. Les teneurs en Ce_2O_3 et Nd_2O_3 dans la monazite après expérience sont plus élevées que les teneurs en Ce_2O_3 et Nd_2O_3 dans la monazite initiale. La dissolution de la monazite dans les liquides silicatés est donc incongruente.

I. 3. - Origine du fractionnement des terres rares par la monazite.

Dans les deux paragraphes précédents, nous avons pu mettre en évidence les deux points suivants. Lors de leur formation, les monazites incorporent préférentiellement les terres rares légères (La, Ce et Nd) par rapport aux terres rares plus lourdes (Sm à Gd). Lors de la dissolution partielle des monazites, la fraction des terres rares La et Sm est solubilisée préférentiellement à la fraction des terres rares Ce et Nd. Ce comportement implique un enrichissement des monazites naturelles en Ce et Nd lors de processus successifs de cristallisation et de dissolution partielle lors de la fusion des roches.

La solubilité des terres rares étant identique dans les liquides silicatés, l'origine du fractionnement des terres rares par la monazite réside donc dans la capacité du minéral hôte à incorporer sélectivement certains atomes dont les rayons ioniques sont les plus adaptés à la structure.

Les compositions de monazites naturelles, contenant ou non des radioéléments, de paragenèses différentes, sont reportées dans le tableau IX.2. Les teneurs en terres rares ont été normées à 100% atomique. Les écarts de composition obtenus sont équivalents à ceux rapportés par Rapp et Watson (1986). Pour chaque monazite, la distribution des terres rares permet de calculer le rayon ionique moyen du site cationique $r^{IX}_{Cat^{3+}}$. La relation employée est :

$$r^{IX}_{Cat^{3+}} = \sum_{REE} x_{REE} \cdot r^{IX}_{REE^{3+}} \qquad (5)$$

où :

REE = terres rares (de La à Lu),

x_{REE} = fraction molaire de l'élément REE dans la monazite ($\sum_{REE} x_{REE} = 1$),

$r^{IX}_{REE^{3+}}$ = rayon ionique de l'élément REE, au degré d'oxydation III, en coordination IX.

Les valeurs des rayons ioniques utilisées sont celles de Shannon (1976).

La valeur du rayon moyen du site cationique est une constante pour toutes les compositions des monazites étudiées. Les différentes distributions de terres rares

mènent toutes à un rayon ionique moyen du site cationique de 1,188(6) Å. Par exemple, les $r^{IX}_{Cat^{3+}}$ calculés pour la monazite d'origine hydrothermale MON-VC et les monazites des verres de Macusani sont respectivement 1,188 et 1,185 Å, alors qu'elles ont cristallisé à partir d'une phase fluide (aqueuse ou liquide silicaté), sans contrainte externe autre que le température, la pression et la composition de la phase fluide. Sur la figure IX.4, ont été reportées les teneurs moyennes en terres rares dans les monazites (x_{REE}) en fonction des rayons ioniques des terres rares en coordination IX ($r^{IX}_{REE^{3+}}$). La courbe obtenue présente un aspect en cloche, dont le maximum est proche du rayon ionique du Ce ou Pr. Il correspond au rayon ionique moyen de la distribution en terres rares dans les monazites naturelles. ceci indique les éléments qui sont incorporés dans la monazite sont ceux dont le rayon ionique est le plus proche du rayon ionique moyen $r^{IX}_{Cat^{3+}}$.Les terres rares Ce (($r^{IX}_{Ce^{3+}}$=1,196Å), Pr ($r^{IX}_{Pr^{3+}}$=1,179Å) et Nd ($r^{IX}_{Nd^{3+}}$=1,163Å) satisfont à cette condition. Le fractionnement des terres rares dans les monazites naturelles est essentiellement du à un facteur géométrique, directement lié aux propriétés physiques de la monazite.

Toutefois, les teneurs en éléments tels que le Pr ou l'Eu dans les monazites naturelles sont très en dessous de la teneur théorique déterminée à partir de la courbe (figure IX.4). Cette déficience en Pr et Eu résulte des abondances chondritiques originelles en REE (Semenov et Barinskii, 1958). Les données de Taylor et McLennan (1985) montrent que dans les magmas, les basaltes ou les verres, les teneurs en Pr dissous sont toujours 5 à 10 fois inférieures aux teneurs en La, Ce ou Nd

Une courbe du même type a été établie par McKay (1989) pour montrer que les rayons ioniques des sites cationiques de la structure plagioclase sont proches de ceux de Na^+ et Ca^{2+}. Les éléments majeurs occupant le site cationique sont ceux dont les rayons ioniques sont les plus proches du maximum de ces courbes.

I. 4. - Limites du modèle proposé.

Nous avons montré, dans le paragraphe précédent, que la distribution des terres rares dans les monazites naturelles est influencé par l'abondance naturelle des éléments lanthanoïdes. Ce paramètre n'est pas pris en compte dans le calcul du rayon ionique moyen effectué auparavant, et il est vraisemblable qu'il modifie la valeur du rayon ionique moyen de la distribution des terres rares dans le site cationique. Il est cependant possible de déterminer semi-quantitativement son influence. Les résultats obtenus dans le paragraphe I.2 de ce chapitre indiquent que le La a moins d'affinités pour la structure monazite que le Sm. A l'inverse, la valeur du rayon ionique moyen des terres rares en site cationique calculée, 1,188(6) Å, est plus proche du rayon ionique

Tableau IX.4 : Composition de monazites naturelles

Référence	n°	SiO2	P2O5	CaO	UO2	ThO2	Y2O3	La2O3	Ce2O3	Pr2O3	Nd2O3	Sm2O3	Gd2O3	Dy2O3	Total	Ca	U	Th	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	r cation-tot
		%poids	%poids	%poids	%poids	%poids	%poids	%poids	%poids	%poids	%poids	%poids	%poids	%poids	%poids	%at	%at	%at	%at	%at	%at	%at	%at	%at	%at	%at	Å
Brouand, 1994	Macusani	0,000	30,094	2,428	3,368	8,151	2,221	8,443	21,390	2,015	10,490	3,320	2,159	0,668	94,747	10,890	3,137	7,765	4,948	13,036	32,782	3,073	15,683	4,790	2,996	0,901	1,166
Brouand, 1994	Macusani	0,417	29,296	2,246	3,034	7,912	2,085	10,092	24,071	1,046	10,311	2,614	1,697	0,432	95,254	9,947	2,791	7,442	4,588	15,385	36,427	1,575	15,221	3,723	2,325	0,576	1,170
Brouand, 1994	Gangotri	0,342	28,474	1,863	2,284	7,178	2,029	13,464	27,154	2,191	8,408	1,524	1,132	0,451	96,493	7,992	2,035	6,541	4,325	19,887	39,811	3,197	12,025	2,103	1,502	0,582	1,176
Brouand, 1994	BND 88-3	0,000	25,333	2,244	1,727	7,057	1,083	12,058	26,069	2,110	9,541	1,805	1,035	0,257	90,319	9,939	1,589	6,640	2,384	18,388	39,460	3,179	14,088	2,573	1,419	0,343	1,177
Brouand, 1994	Métamicte	0,005	27,378	3,963	7,485	11,105	2,535	10,007	19,545	1,420	7,698	1,130	1,100	0,000	93,369	17,220	6,756	10,250	5,472	14,970	29,024	2,099	11,151	1,580	1,479	0,000	1,163
Brouand, 1994	MON-VC	0,074	29,296	0,092	0,021	0,604	0,702	15,258	31,355	3,188	12,819	2,026	1,090	0,273	96,797	0,401	0,019	0,558	1,518	22,868	46,649	4,720	18,605	2,837	1,469	0,357	1,188
Rapp et Watson, 1986		2,300	27,500	1,000	0,500	8,300	1,200	14,994	28,084	3,035	9,937	1,785	1,250	0,298	100,181	4,235	0,440	7,465	2,524	21,857	40,637	4,370	14,026	2,431	1,637	0,379	1,179
Brouand et Cuney, 1989	moyenne	0,530	28,280	2,070	1,810	8,050	1,260	11,830	25,940	1,830	9,940	1,870	1,030	0,300	94,740	9,134	1,659	7,544	2,762	17,969	39,110	2,746	14,620	2,654	1,406	0,398	1,176
Mannucci et al., 1986	1	0,400	31,000	0,400	0,100	4,100	0,600	15,500	29,600	3,100	9,900	3,300	1,400	0,000	99,400	1,748	0,091	3,805	1,302	23,312	44,190	4,606	14,418	4,637	1,893	0,000	1,184
Mannucci et al., 1986	2	0,100	31,800	0,100	0,100	0,800	0,900	16,900	32,000	3,000	9,700	3,500	1,200	0,000	100,100	0,430	0,089	0,731	1,924	25,032	47,049	4,390	13,913	4,844	1,598	0,000	1,188
Mannucci et al., 1986	3	0,200	31,600	0,800	0,000	1,300	0,700	15,700	31,500	3,000	9,500	3,500	1,500	0,000	99,300	3,423	0,000	1,182	1,488	23,127	46,060	4,366	13,551	4,817	1,986	0,000	1,187
Mannucci et al., 1986	4	0,200	31,800	1,400	2,500	4,500	2,700	13,400	27,100	2,800	7,800	4,200	2,200	0,000	100,600	5,914	2,193	4,037	5,665	19,486	39,117	4,022	10,983	5,707	2,875	0,000	1,174
Mannucci et al., 1986	5	0,500	30,600	1,000	0,400	5,600	3,000	12,900	26,200	3,400	9,400	3,800	1,600	0,000	98,400	4,317	0,359	5,135	6,433	19,172	38,651	4,992	13,527	5,277	2,137	0,000	1,175
Mannucci et al., 1986	6	0,900	30,300	0,800	0,200	6,500	2,300	13,300	29,000	3,500	8,800	3,300	1,100	0,000	100,000	3,422	0,178	5,905	4,887	19,584	42,388	5,091	12,548	4,540	1,456	0,000	1,178
Mannucci et al., 1986	7	0,800	30,000	0,300	0,200	5,600	0,700	14,000	28,300	3,000	8,600	3,400	1,700	0,000	96,600	1,371	0,190	5,437	1,590	22,032	44,207	4,664	13,105	4,999	2,405	0,000	1,182
Mannucci et al., 1986	8	0,200	31,000	1,400	0,400	7,700	0,300	13,400	28,500	3,400	9,600	3,300	1,000	0,000	100,200	5,997	0,356	7,005	0,638	19,759	41,714	4,953	13,707	4,547	1,325	0,000	1,181
Mannucci et al., 1986	9	0,800	30,000	3,300	1,600	19,500	2,700	9,600	19,600	2,500	4,500	5,400	2,000	0,000	101,500	13,852	1,395	17,385	5,630	13,872	28,113	3,569	6,296	7,291	2,598	0,000	1,160
Mannucci et al., 1986	10	2,800	25,400	0,600	0,600	18,600	3,100	9,400	21,600	3,200	9,200	5,000	2,000	0,000	101,500	2,585	0,537	17,018	6,633	13,940	31,795	4,688	13,211	6,928	2,666	0,000	1,160
Mannucci et al., 1986	11	0,100	31,900	4,700	12,000	10,500	1,500	16,200	19,300	1,000	1,500	1,100	0,500	0,000	100,300	19,842	10,521	9,415	3,145	23,543	27,841	1,436	2,111	1,494	0,653	0,000	1,166
Gramaccioli et segalstad, 1978		0,160	31,020	4,450	15,640	11,340	1,010	13,890	16,310	1,640	2,340	0,000	0,000	0,050	97,850	19,941	14,555	10,793	2,248	21,427	24,974	2,499	3,495	0,000	0,000	0,067	1,160
Montel (Thèse), 1987	32-Manuslu	0,210	28,810	1,290	0,360	6,620	2,040	11,220	25,920	3,050	12,630	3,080	1,310	1,120	97,660	5,493	0,318	5,987	4,315	16,447	37,716	4,417	17,928	4,219	1,726	1,434	1,174
Montel (Thèse), 1987	34-Tibet	0,090	28,770	1,810	0,860	6,520	0,110	16,120	27,200	2,930	10,390	1,990	0,740	0,000	97,530	7,669	0,757	5,868	0,232	23,513	39,382	4,222	14,675	2,712	0,970	0,000	1,184
Montel (Thèse), 1987	24-verres	0,000	30,490	1,860	1,940	6,410	1,850	12,180	24,610	2,910	12,150	2,130	1,470	0,520	98,520	7,921	1,716	5,798	3,913	17,856	35,813	4,214	17,248	2,918	1,937	0,666	1,174
Montel (Thèse), 1987	1-Macusani	0,060	27,430	2,180	1,540	9,010	1,560	13,390	26,020	3,140	13,450	1,530	0,760	0,000	100,070	8,731	1,281	7,665	3,104	18,462	35,611	4,277	17,957	1,971	0,942	0,000	1,176
Michael, 1988	monazite	1,750	26,200	0,220	0,000	3,230	0,140	22,500	30,700	2,120	7,040	0,420	0,000	0,000	94,320	0,982	0,000	3,061	0,310	34,556	46,802	3,216	10,470	0,603	0,000	0,000	1,195

de La (1,216Å) que de celui de Sm (1,132 Å), et semble indiquer que le La est plus stable dans la structure monazite que le Sm. La valeur réelle du rayon ionique moyen des terres rares en site cationique correspondant à une stabilité maximum des terres rares dans la structure monazite, est certainement inférieure à celle calculée à partir des analyses des monazites naturelles.

Cette hypothèse pourrait être vérifiée expérimentalement en précipitant une monazite synthétique à partir d'un fluide dont les teneurs en terres rares seraient toutes égales. La valeur du rayon moyen du site cationique correspondant à une stabilité maximum de la structure monazite pourrait alors être calculée.

II. - DETERMINATION DES FACTEURS CONTROLANT ET LIMITANT L'INSERTION DES RADIOELEMENTS DANS LA MONAZITE.

II. 1. - Limite d'insertion des radioéléments dans les monazites synthétiques et naturelles.

L'existence de solutions solides totales entre $LaPO_4$ - $(Ca_{0.5}U_{0.5})PO_4$ et $LaPO_4$ - $(Ca_{0.5}Th_{0.5})PO_4$ montre que les critères cristallochimiques ne limitent pas l'insertion des radioéléments dans la structure monazite. La structure des orthophosphates de terres rares légères permet l'insertion la plupart des actinides dans le réseau cristallin (chapitres II et III). Toutefois, les monazites naturelles les plus riches en radioéléments ne contiennent que 15,64% massique d'UO_2 (Gramaccioli et Segalstad, 1978) ou 31,5% massique de ThO_2 (Overstreet, 1967). Il existe donc des paramètres physico-chimiques qui contrôlent et limitent l'insertion des radioéléments dans la monazite.

La stabilité de ces solutions solides complètes remet en question la nature des ESC (ESC= essential structural constituants, introduit par Hanson et Langmuir, 1978) pour la monazite. Rapp et Watson (1986) affirment que les éléments essentiels pour l'existence de la monazite sont les terres rares, alors que les composés $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$ et $(Ca_{0,5}Th_{0,5})PO_4$, isotypes de la monazite, ne contiennent pas de terres rares. De plus, le composé $(Ca_{0,5}Th_{0,5})PO_4$ est stable en milieu naturel (Rose, 1980) et cristallise également dans le même système que la monazite. Les radioéléments sont aussi des constituants structuraux essentiels de la monazite.

II. 2. - Effet de la composition de la monazite

Le rayon ionique moyen du site cationique peut aussi être calculé en tenant compte des teneurs en Ca, U et Th insérées dans le réseau (tableau IX.4). La relation employée est :

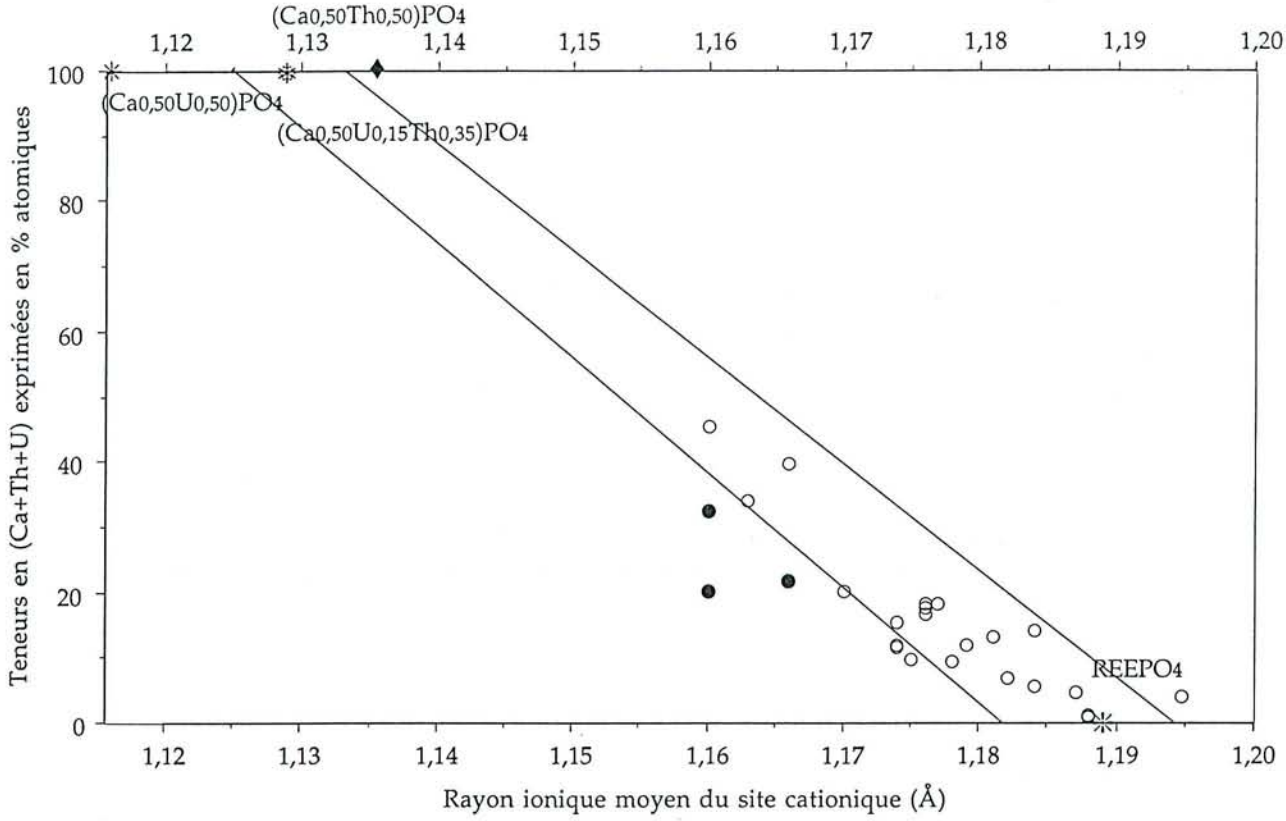


Figure IX.5 : Teneurs en (Ca + U + Th) dans les monazites naturelles (exprimées en % atomique) reportées en fonction du rayon ionique moyen du site cationique calculé en tenant compte des radioéléments insérés dans les monazites naturelles. Les deux segments déterminent le domaine de la solution solide entre $REEPO_4$ et $(Ca_{0,50}U_{0,15}Th_{0,35})PO_4$.

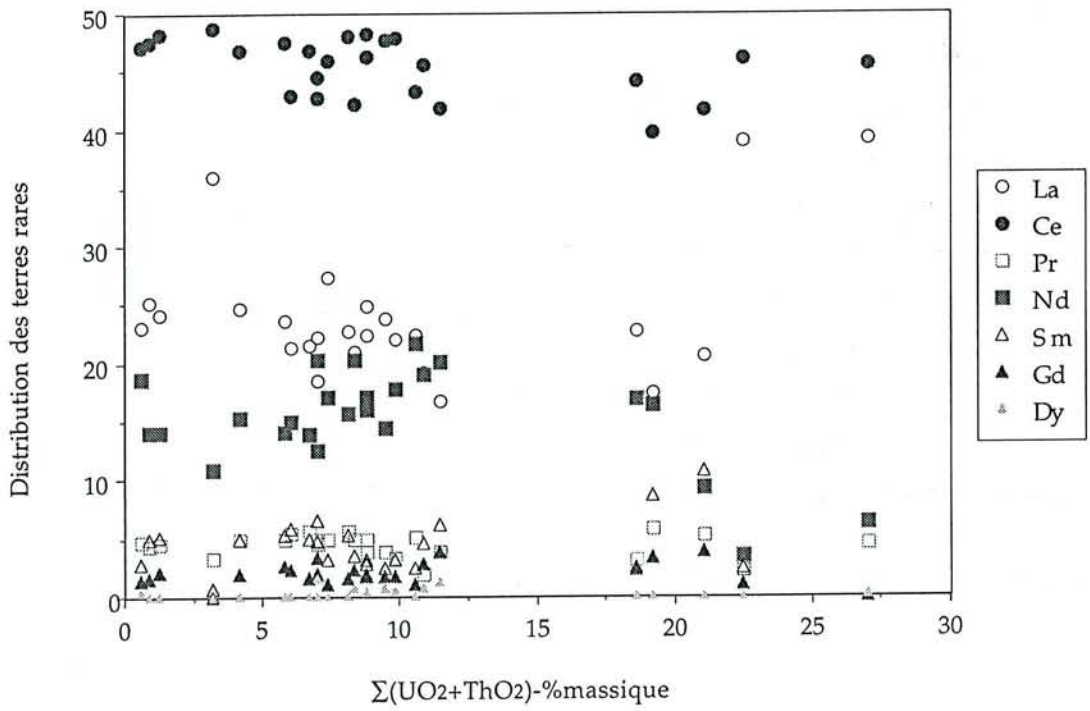


Figure IX.6 : Variations des teneurs en terres rares ($\sum_{REE} x_{REE}=100$) en fonction de la teneur en radioéléments (% massique UO_2+ThO_2) dans les monazites naturelles.

$$r^{IX}_{Cat^{3+}} = \sum_{REE} x_{REE} \cdot r^{IX}_{REE^{3+}} + x_{Ca^{2+}} \cdot r^{IX}_{Ca^{2+}} + x_{U^{4+}} \cdot r^{IX}_{U^{4+}} + x_{Th^{4+}} \cdot r^{IX}_{Th^{4+}} \qquad (6)$$

Le rayon ionique moyen du site cationique n'est plus constant mais varie linéairement en fonction de l'insertion des radioéléments dans la structure (figure IX.5). L'ordonnée à l'origine de la droite de régression linéaire est 1,192(6) Å. Elle correspond à la valeur du rayon ionique moyen du site cationique du pôle pur $REEPO_4$ calculé auparavant. Le second pôle pur est composé uniquement de radioéléments et de calcium, sans éléments lanthanoïdes. Sa composition est comprise entre $(Ca_{0,5}U_{0,10}Th_{0,40})PO_4$ et $(Ca_{0,5}U_{0,20}Th_{0,30})PO_4$ en négligeant la substitution $LaPO_4 = ThSiO_4$). Le rayon cationique moyen de cette composition est 1,127(2) Å. Les deux pôles purs $REEPO_4$ et $(Ca_{0,5}U_{0,15}Th_{0,35})PO_4$ ont été reportés sur la figure IX.5. Les droites joignant les deux extrémités des domaines de stabilités des pôles purs délimitent le domaine de stabilité des monazites naturelles. Sur cette figure, la majorité des points reportés sont inscrits dans le domaine ainsi défini. L'insertion des radioéléments dans les monazites naturelles s'effectue sans modification importante de la distribution en terres rares dans le site cationique. Les monazites naturelles urano-thorifères sont des composés intermédiaires entre les pôles $REEPO_4$ et $(Ca_{0,5}U_{0,15}Th_{0,35})PO_4$.

Sur la figure IX.5, trois points sont en dehors du domaine défini par les deux segments de droite. Ils correspondent à des monazites dont les teneurs en Si et Y sont les plus élevées (1 à 3% atomique). Une partie des radioéléments à été insérée dans le réseau cristallin de la monazite par le mécanisme de substitution $REEPO_4 = [U,Th]SiO_4$ (chapitre I). Dans ce cas, les atomes de terres rares dans le site cationique sont directement remplacés par du thorium dont le est plus petit. Le rayon ionique moyen des atomes en site cationique diminue donc plus rapidement que lorsque la substitution des radioéléments dans la monazite est purement de type chéralitique ($2\ REE^{3+} = Th^{4+} + Ca^{2+}$). Le modèle décrit ici pourra être amélioré en tenant compte des deux types de substitutions.

L'influence de l'insertion des radioéléments dans la monazite sur la distribution des terres dans ce minéral peut toutefois être déterminée plus précisément en portant sur un graphe les teneurs en terres rares en fonction des teneurs en U+Th (figure IX.6). Les teneurs en terres rares ont été normées à 100% atomique ($\sum_{REE} x_{REE} = 100$). Les variations des teneurs en terres rares en fonction de l'insertion en radioéléments sont très limitées. La teneur en Ce reste constante et égale à 50% atomique des terres rares totales. Les données reportées sur la figure IX.6 semblent indiquer que la teneur en La diminue de 25 à 20% atomique et la teneur en Nd augmente de 15 à 20 % atomique, lorsque la teneur en radioéléments augmente de 0 à 15 % massique ($ThO_2 + UO_2$). Ces tendances devront être confirmées en validant le modèle sur un fichier de données plus important.

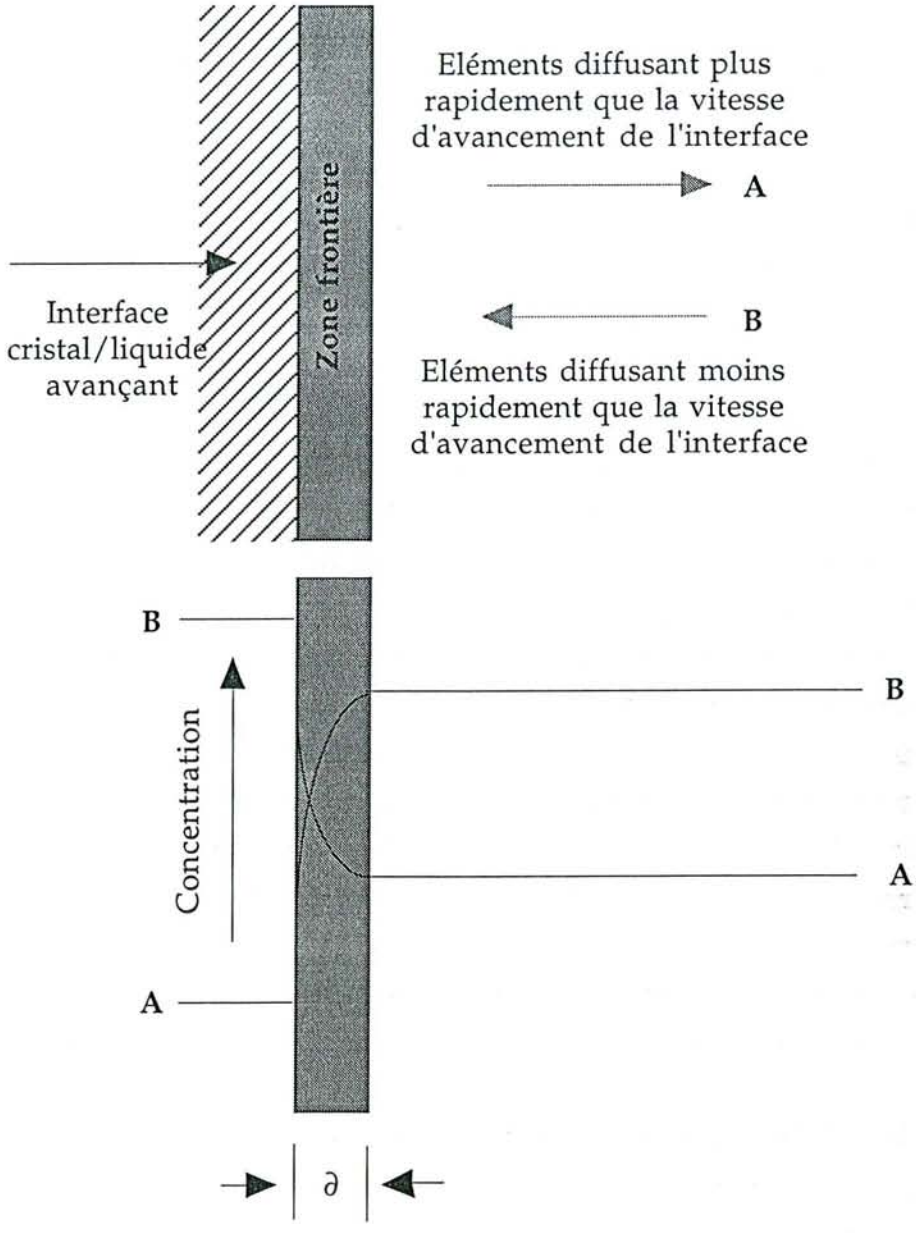


Figure IX.7 : Mécanisme de formation d'un gradient de composition autour des phénocristaux. Une zone frontière de largeur ∂ se développe à l'intérieure de laquelle les transferts de matières sont controlés par la diffusion (Bacon, 1989).

II. 3. - Facteurs contrôlant et limitant l'insertion des radioéléments dans la monazite

Selon Bacon (1989), la concentration des constituants structuraux essentiels des minéraux accessoires à l'interface cristal/liquide des phénocristaux ou dans le liquide résiduel est une condition nécessaire pour induire la précipitation de la monazite. Les mécanismes de germination-croissance des monazites uranifères et thorifères sont donc contrôlés par la solubilité et la diffusion des éléments dans les liquides silicatés. Ces deux paramètres sont eux-mêmes directement liés à la température, pression et composition du milieu réactionnel.

II. 3 .1. - Diffusion des éléments dans les liquides silicatés

Lors de la croissance des phénocristaux dans le liquide silicaté, une "zone frontière" de largeur ∂ se forme à l'interface cristal/liquide (figure IX.7). Dans cette zone, la diffusion, plus que la convection, est la forme principale des échanges de matière (Bacon, 1989). Lorsque la diffusion des espèces chimiques est supérieure à la vitesse de croissance des phénocristaux, la composition de la zone frontière reste proche de la composition du fluide initial. Lorsque la diffusion des espèces chimiques est inférieure à la vitesse de croissance des phénocristaux, la composition de la zone frontière est enrichie en ESC. La composition du liquide silicaté varie localement et le fluide devient plus peralcalin ou plus peralumineux. La solubilité des ESC fluctue et lorsque le produit de solubilité d'un minéral est atteint, les minéraux accessoires précipitent.

La diffusion des espèces chimiques est le facteur déterminant la concentration en constituants structuraux essentiels des minéraux accessoires dans la zone frontière.

II. 3. 2. - Solubilité des éléments dans les liquides silicatés

La solubilité des ESC dans le liquide silicaté détermine la concentration limite avant la nucléation des minéraux accessoires. Montel (1993) décrit la solubilité de la monazite dans un liquide silicaté de composition connue par la relation :

$$\ln(REE_t) = 9{,}50 + 2{,}34D + 0{,}3879\sqrt{H_2O} - 13\,318/T \qquad (7)$$

où :

$$REE_t = \frac{\sum REE_i ppm}{\text{Poids atomique (g mol}^{-1})},$$

et

$$D = \frac{(Na + K + Li + 2Ca)}{Al} \cdot \frac{1}{(Al + Si)}.$$

Les teneurs en éléments Na, K, Li, Ca et Al dans le liquide silicaté sont exprimées en % atomique, la teneur en H_2O en % massique et la température en K.

En tenant compte des effets de composition (teneurs en Ca, U et Th dans la monazite), la solubilité réelle des terres rares dans le liquide silicaté REE_t est corrigée

par $REE_t/0,83$ (Montel, 1993). Les teneurs en radioéléments dans le liquide silicaté ne sont donc pas négligeables quant à leur rôle dans le mécanisme de précipitation de la monazite. Les mécanismes de germination/croissance sont activés lorsque le liquide silicaté est sursaturé en éléments constituants de ce minéral : REE, U, Th et Ca. Le liquide silicaté est sursaturé en monazite lorsque la somme de toutes les teneurs en terres rares ($[REE]_{sol}$), en calcium ($[Ca]_{sol}$), en uranium ($[U]_{sol}$) et en thorium ($[Th]_{sol}$) dissous dans le liquide silicaté est supérieure au second terme de l'équation (7) :

$$[REE]_{sol} + [Ca]_{sol} + [U]_{sol} + [Th]_{sol} > 9,50 + 2,34D + 0,3879\sqrt{H_2O} - 13\,318/T \qquad (8)$$

Si les radioéléments et le calcium diffusent plus rapidement que les LREE, et que la teneur limite est atteinte, la monazite précipitera avec des teneurs élevées en radioéléments.

III. CŒFFICIENTS DE PARTAGE ET ZONATION

Le principe d'un cœfficient de partage pour expliquer le mécanisme de répartition partage des radioéléments entre la monazite et une phase fluide est proposé par Rapp *et al.* (1987). Ces auteurs soulignent que l'emploi de ce terme implique la réversibilité de la réaction d'insertion des radioéléments dans la monazite. Par conséquent, la diffusion ne doit être suffisamment rapide pour permettre une remise à l'équilibre en cas de déséquilibre.

III. 1. - Equilibre lors de la cristallisation des monazites à partir d'une phase fluide

Deux cas sont envisagés ici. D'une part, lors d'un refroidissement lent du magma, la croissance des phénocristaux est limitée, et la couche frontière δ n'est pas suffisamment large pour permettre la précipitation rapide des minéraux accessoires. D'autre part, la monazite peut cristalliser à partir d'une phase fluide aqueuse (circulation de fluides hydrothermaux). Le volume du fluide aqueux participant à la cristallisation d'une monazite peut être très important, et sa composition peut fluctuer de manière considérable.

Dans ces deux cas, la monazite ne précipite que lorsque le produit de solubilité de ce minéral dans la phase fluide est atteint. La croissance cristalline est lente, et la bordure du cristal reste en équilibre avec la phase fluide. Les teneurs en [U,Th] incorporées dans la monazite à un instant t seront alors proportionnelles aux teneurs en [U,Th] dans la phase fluide au même instant t. Les fluctuations des compositions en

radioéléments dans la monazite seront alors le reflet des fluctuations en radioéléments dans la phase fluide.

Dans cette hypothèse, il est possible de reconstituer l'histoire d'un magma en étudiant les fluctuations de composition des monazites. D'autre part, l'étude des monazites d'origine hydrothermale nous renseigne sur la nature des éléments dissous dans les fluides hydrothermaux.

III. 2. - Equilibre lors de la dissolution des monazites dans une phase fluide

Des monazites trouvées dans des granites possèdent un cœur hérité d'un processus magmatique antérieur (Foret et Montel, 1994), sans qu'il y ait eu rééquilibrage des teneurs en [U,Th] entre la monazite et le magma fondu. Il semble que, dans ce cas, la diffusion des espèces U, Th et Ca dans $REEPO_4$ soit trop lente, pour permettre un rééquilibrage des teneurs en radioéléments entre la monazite et le milieu extérieur. Ceci est certainement lié à la nature de la substitution chéralitique (qui permet d'expliquer l'insertion de teneurs importantes en radioéléments dans les monazite naturelles), et au couplage des ions Ca^{2+}/U^{4+} ou Ca^{2+}/Th^{4+} dans le cristal de monazite. En effet, le déplacement d'un atome tétravalent dans la structure $REEPO_4$ correspond à un déséquilibre ponctuel de charges dans le réseau cristallin, qui doit être immédiatement compensé par le déplacement d'un atome divalent. La probabilité que ce type de saut ait lieu est certainement très faible dans un réseau formé essentiellement par des ions trivalents ; la diffusion des radioéléments dans la monazite doit être nulle.

III. 3. - Nature de la distribution des radioéléments dans la monazite

Il n'existe probablement pas, au sens strict du terme, de cœfficient de partage des radioéléments entre la monazite et une phase fluide, pour les processus ayant une cinétique rapide (échelle de l'ordre de un million d'années). En effet, nous avons montrer dans le paragraphe précédent que la diffusion des radioéléments dans la monazite est un processus qui est certainement très lent, et qui ne permet pas le rééquilibrage des teneurs en radioéléments entre une monazite et une phase fluide.

Dans certains cas particuliers (refroidissement lent du magma, cristallisation à partir de fluides hydrothermaux), les monazites peuvent cristalliser en équilibre avec la phase fluide. Le zoning des cristaux de monazite en radioéléments reflète alors les fluctuations de composition du liquide silicaté ou du fluide hydrothermal.

IV. CONCLUSIONS

Les analyses de 53 monazites naturelles ont permis de déterminer les distributions des terres rares dans le site cationique de la structure monoclinique $REEPO_4$. Le rayon ionique moyen des terres rares dans le site cationique a été calculé à partir des différentes distributions en éléments lanthanoïdes. Ce rayon est constant et égal à 1,188(6) Å. Ce paramètre géométrique limite l'insertion dans la structure monazite des terres rares dont le rayon ionique est très différent de 1,188(6) Å. Il est à l'origine du fractionnement des terres rares par la monazite. Les éléments incorporés préférentiellement sont Ce et Nd. La dissolution non-stœchiométrique de la monazite observée à partir des expériences de Rapp et Watson (1986) est lié à la diffusion dans un réseau de cations trivalents d'autres cations trivalents. Ce processus peut être rapide, et est contrôlé par la taille des atomes.

La structure monazite permet de remplacer toutes les terres rares par des radioéléments et du calcium. Toutefois, les conditions de formation de la monazite peuvent limiter l'insertion des radioéléments dans le réseau cristallin (Gramaccioli et Segalstad, 1978). Les facteurs contrôlant et limitant l'insertion des radioéléments dans la monazite sont : 1) La diffusion des éléments Ca, U, Th et REE dans la phase fluide à partir de laquelle la monazite cristallise et 2) la solubilité de ces éléments dans la phase fluide. Les monazites naturelles urano-thorifères forment une solution solide partielle entre les deux pôles $REEPO_4$ et $(Ca_{0,50}U_{0,15}Th_{0,35})PO_4$. La distribution en terres rares dans le site cationique n'est que très peu modifiée par l'insertion des radioéléments dans le réseau cristallin.

Les zoning des radioéléments dans les monazites peuvent refléter les fluctuations des compositions des phases fluides à partir desquelles les minéraux ont cristallisés, lorsque leur croissance est lente. Il semble toutefois que l'insertion des radioéléments dans la monazite ne soit pas contrôlée par un cœfficient des partage de [U,Th] entre la phase fluide et le minéral, dans les processus ayant une cinétique rapide

REFERENCES.

Bacon C. R. (1989) Crystallization of accessory phases in magmas by local saturation adjacent to phenocrysts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 1055-1066.

Brouand M. et Cuney M. (1989) Substitution des radioéléments dans la monazite des granites hyperalumineux. Un guide de leur potentialité uranifère. *Lettre d'information CREGU*, **48**, 19-37.

Brouand M. Fichier d'analyses de monazites naturelles. *Notes personnelles.*

Ellison A. J. G. et Hess P. C. (1989) Solution properties of rare earth elements in silicate melts : Inferences from immiscible liquids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 1965-1974.

Evensen N. M., Hamilton P. J. et O'Nions R. K. (1978) Rare-earth aundances in chondritic meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 1199-1212.

Foret S. et Montel J. M. (1994) Une méthode de datation ponctuelle : datation de la monazite à la microsonde électronique. *15è R.S.T.*, Nancy, 26-28 avril 1994.

Gramaccioli C. M. et Segalstad T. V. (1978) A uranium- and thorium-rich monazite from a South-Alpine pegmatite at Piona, Italy. *Am. Mineral.*, **63**, 757-761.

Hanson G. N. et Langmuir C. H. (1978) Modeling of major elements in mantle-melt systems using trace element approaches. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 725-741.

Mannucci G., Diella V., Gramaccioli C. M. et Piliti T. (1986) A comparative study of some pegmatitic and fissure monazite from the Alps. *Can. Mineral.*, **24**, 469-474.

McKay G. A. (1989) Partitioning of rare earth elements between major silicate minerals and basaltic melts. In "Geochemistry and mineralogy of rare-earth elements. Reviews in mineralogy. Lipin B. R. et McKay G. A. Editors, 348pp.

Michael P. J. (1988) Partition coefficients for rare earth elements in mafic minerals of high silica rhyolites : The importance of accessory minerals inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 275-282.

Montel J. M. (1986) Experimental determination of the solubility of Ce-monazite in

SiO_2-Al_2O_3-K_2O-Na_2O melts at 800°C, 2Kbar, under H_2O-saturated conditions. *Geology*, **14**, 659-662.

Montel J. M. (1987) Comportement des terres rares dans les magmas granitiques : Modélisation et approche expérimentale du rôle de la monazite. *Thèse INPL*, Nancy, 103 p.

Montel J. M. (1993) A model for monazite/melt equilibrium and application to the generation of granitic magmas. *Chem. geol.*, **110**, 127-146.

Murata K. J, Rose H. J. J. et Carron M. K. (1953) Systematic variations of rare earths in monazite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **4**, 292-300.

Murata K. J, Rose H. J. J., Carron M. K. et Glass J. J. (1957) Systematic variations of rare-earths elements in cerium-earth minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **11**, 141-161.

Onuma N., Higushi H., Wakita H. et Nagasawa H. (1968) Trace element partition between two pyroxenes and the host lava. *Eart Planet. Science Lett.*, **5**, 47-51.

Overstreet W. C. (1967) The geologic occurence of monazite. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper*, **530**, 327pp.

Peiffert C., Cuney M. et Nguyen-Trung C. (1994) Uranium in granitic magmas: Part 1. Experimental determination of uranium solubility and fluid-melt partition coefficient in the uranium oxide-haplogranite-H_2O-Na_2CO_3 system at 720-770°C, 2 kbar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58 (11)**, 2495-2507.

Rapp R. P. et Watson E. B. (1986) Monazite solubility and dissolution kinetics : implications for the thorium and light rare earth chemistry of felsic magmas. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **94**, 304-316.

Rapp R. P., Ryerson F. J. et Miller C. F. (1987) Experimental evidence bearing on the stability of monazite during crustal anatexis. *Geophys. Research Let.*, **14(3)**, 307-310.

Semenov E. I. et Barinskii R. L. (1958) The compositions characteristics of the rare earths in minerals. *Geochim.*, **4**, 398-419.

Shannon R. D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distancies in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767.

Taylor S. R. et McLennan S. M. (1985) The continental crust : its composition and evolution. An examination of the geochimical record preserved in sedimentary rocks. *Geoscience texts*, Blackwell Scientific Publications, 312 p.

CONCLUSIONS GENERALES

Conclusions générales

Les composés $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ et $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$ ont été synthétisés pour des fractions molaires x en uranium ou thorium comprises entre 0 et 0,5. Leur stabilité varie en fonction de la température et de la composition de la phase fluide aqueuse. Les composés synthétisés ont ensuite été caractérisés de manière systématique par diffraction des rayons X sur poudre et par microsonde Raman.

La substitution du thorium et de l'uranium dans la monazite $LaPO_4$ est obtenue par trois mécanismes distincts :

1) Le premier mécanisme correspond à la cosubstitution de deux atomes de lanthane par un atome de radioélément et un atome de calcium. Cette substitution est dite "substitution chéralitique". La réaction est :

$$LaPO_4 + x\,[U,Th]^{4+} + x\,Ca^{2+} = (La_{1-2x}[U,Th]_xCa_x)PO_4 + x\,La_2O_3.$$

Deux solutions solides totales ont ainsi été mises en évidence en milieu hydrothermal $[H_3PO_4]=30m$, à T=780°C et P=200MPa entre $LaPO_4$ - $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$ et $LaPO_4$ - $(Ca_{0,5}Th_{0,5})PO_4$. D'autre part, les monazites naturelles contiennent toujours les deux radioéléments U et Th. Les compositions de ces minéraux sont limitées à $(REE_{1,58}Th_{1,15}U_{0,15}Ca_{1,03}Pb_{0,05})_{\Sigma=3,96}(P_{3,67}Si_{0,33})_{\Sigma=4,01}O_{16}$ (pôle décrit par Bowles *et al.*, 1980) et $(REE_{2,05}Th_{0,40}U_{0,54}Ca_{0,74}K_{0,14})_{\Sigma=3,87}(P_{4,08}Si_{0,03})_{\Sigma=4,11}O_{16}$ (pôle uranifère décrit par Gramaccioli et Segalstad, 1978). Le pôle pur de composition $(Ca_{0,5}Th_{0,5})PO_4$ n'a été observé qu'une seule fois en milieu naturel (Rose, 1980).

2) Le second mécanisme correspond à une solution solide partielle entre la monazite $LaPO_4$ et les pyrophosphates $[U,Th]P_2O_7$. La réaction est :

$$1\text{-}2x\,LaPO_4 + x\,[U,Th]P_2O_7 = (La_{1-2x}[U,Th]_xV_x)PO_{4-x}.$$

Pour les composés $(La_{1-2x}Th_xV_x)PO_{4-x}$ synthétisés en milieu hydrothermal $[H_3PO_4]=30m$, T=500°C et P=200MPa, la création d'une lacune de lanthane V limite ce type de substitution à $x \leq 0,14$.

3) Le troisième mécanisme correspond au remplacement de quatre atomes de lanthane par trois atomes de thorium dans la structure de la monazite. Une lacune de lanthane V est alors créée. La réaction est :

$$4\,La = 3\,Th + V\,.$$

Ce type de substitution a été mis en évidence lors de l'étude statistique de 500 analyses ponctuelles de monazites naturelles (Brouand et Cuney, 1990). L'incorporation des radioéléments dans la monazite selon ce type de substitution

semble être limitée à quelques % massique (ThO_2 + UO_2). Ce mécanisme n'a pas pu être directement mis en évidence dans cette étude. Toutefois, les résultats obtenus lors de l'étude du mécanisme de la substitution chéralitique, indiquent que 3 % massique de ThO_2 ont pu être insérés dans la monazite par le troisième mécanisme.

Des essais de détermination des limites de stabilité des composés $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ ont été réalisés dans des systèmes hydrothermaux acides et complexants, à T=780°C et P=200MPa. En milieu [HCl]=6*m*, la limite de stabilité est $(La_{0,83}U_{0,09}Ca_{0,08})PO_4$. En milieu [HF]=4*m*, la limite de stabilité est $(La_{0,58}U_{0,20}Ca_{0,22})PO_4$. En milieu [$KH_2PO_4$-$K_2HPO_4$]=0,5*m*, la limite de stabilité est $(La_{0,910}U_{0,035}Ca_{0,055})PO_4$. Ces résultats restent toutefois discutables du fait du nombre très limité d'expériences réalisées, et les investigations devront être poursuivies pour les compléter.

Les composés $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$ sont stables en milieu hydrothermal [H_3PO_4]=30*m*, P=200MPa et dans un domaine de température compris entre 500 et 780°C. La solution $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ solide est totale en milieu hydrothermal [H_3PO_4]=30*m*, P=200MPa, fugacité en oxygène contrôlée par le tampon Ni/NiO, pour T>700°C. Dans les mêmes conditions de composition de la phase fluide aqueuse et de pression, le composé $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$ cristallise dans le système orthorhombique lorsque T≤700°C, et la limite supérieure de stabilité des monazites uranifères à T=300°C est $(La_{0,97}U_{0,01}Ca_{0,02})PO_4$.

Les composés $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ et $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$ ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre. Ils sont isotypes de la monazite $LaPO_4$ et cristallisent dans le système monoclinique (groupe d'espace $P2_1/c$). Les paramètres de maille de ces composés décroissent linéairement en fonction de l'augmentation du taux d'insertion de l'uranium, x_U, ou du thorium, x_{Th}, selon les relations :

$a_0 = 6,825 - 0,333\ x_U$ $\qquad$ $a_0 = 6,822 - 0,240\ x_{Th}$

$b_0 = 7,068 - 0,440\ x_U$ $\qquad$ $b_0 = 7,066 - 0,341\ x_{Th}$

$c_0 = 6,498 - 0,271\ x_U$ $\qquad$ $c_0 = 6,493 - 0,180\ x_{Th}$

$\beta_0 = 103,26 + 1,69\ x_U$ $\qquad$ $\beta_0 = 103,27 + 0,98\ x_{Th}$.

L'étude par spectroscopie Raman des composés $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ et $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$ montre qu'il n'y a pas d'arrangement particulier entre les atomes $[U,Th]^{4+}$ et Ca^{2+} substitués aux atomes de La^{3+} dans le réseau cristallin. Le déplacement des bandes de vibration vers les valeurs supérieures des nombres d'onde est directement lié à l'augmentation du taux d'insertion des radioéléments dans la monazite.

L'étude des monazites naturelles par spectroscopie Raman permet en premier lieu la reconnaissance des cristaux (bruts ou sur une lame mince) sans préparation préalable. Cette technique permet de caractériser semi-quantitativement les propriétés physico-chimiques des monazites naturelles, telles que la zonation ou la métamictisation. Toutefois, une étude plus fine de la composition de ces monazites ne pourra être réalisée que lorsque les spectromètres Raman permettront d'atteindre une résolution spectrale de l'ordre de 0,1 cm^{-1}.

Une nouvelle forme cristallographique du composé $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$ a été synthétisée pour la première fois lors de cette étude. Son domaine de stabilité est compris entre $300 \leq T \leq 700°C$, P=200MPa, en milieu $[H_3PO_4]=30m$. L'étude par diffraction des rayons X sur monocristal montre que ce composé cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace Pnma). Les paramètres de la maille sont a_0=13,926(4)Å, b_0=6,958(3)Å et c_0=6,136(2)Å. Dans cette structure, les polyèdres de coordination des éléments métalliques sont des trigonododécaèdres semi-réguliers. Les rayons ioniques de Ca^{2+} et U^{4+} ont pu être déterminés, en prenant pour référence la valeur du rayon ionique de O^{2-} en coordination VIII donnée par Shannon (1976). Il vient : $r^{VIII}_{Ca^{2+}}$=1,009Å et $r^{VIII}_{U^{4+}}$=0,946Å. La transition de phase du composé $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$, à partir de la forme orthorhombique à la forme monoclinique, isotype de la monazite, conduit à une occupation statistique des polyèdres de coordination et à un passage de la coordination VIII des métaux dans le composé orthorhombique à la coordination IX dans le composé monoclinique. Le réarrangement structural observé est reconstructif.

Dix phases cristallines nouvelles ont été synthétisées dans différentes conditions de température, pression et de composition de milieu hydrothermal. Leurs compositions chimiques, diffractogrammes de rayons X sur poudre et photomicrographies au microscope électronique à balayage sont reportées dans ce travail.

Les résultats de ce travail trouvent leurs applications directes dans deux domaines de recherche distincts.

La prospection minière : Grâce à ses propriétés particulières, la monazite constitue un minéral accessoire qui devrait permettre d'évaluer le potentiel métallogénique des intrusions granitiques en s'affranchissant des problèmes d'altération. En effet, lors d'un refroidissement lent du magma, la monazite cristallise en incorporant des teneurs en radioéléments proportionnelles à la

teneur initiale en radioéléments dans le magma.

L'étude présentée ici a permis de déterminer les régles de substitution des radioéléments dans la structure de type monazite. D'autre part, les cœfficients de partage de l'uranium entre une phase fluide aqueuse et un liquide silicaté de composition haplogranitique ont été déterminés expérimentalement par Peiffert (1993). Ces deux travaux devront être complétés par une calibration expérimentale du partage de l'uranium entre le magma et la monazite pour préciser le rôle des différents paramètres température, fugacité en oxygène et composition initiale du magma.

Le stockage des déchets radioactifs : Du fait de leurs propriétés particulières, les analogues synthétiques de la monazite, $(La_{1-2x}[U,Th]_xCa_x)PO_4$, sont des composés parfaitement adaptés pour le stockage des déchets radioactifs à longue durée de vie. La synthèse des composés $(La_{1-2x}[U,Th]_xCa_x)PO_4$ est réalisable par voie hydrothermale pour des températures supérieures à 100°C, à pression de vapeur saturante et en milieu $[H_3PO_4]=1m$. Le matériau obtenu est très enrichi en radioéléments et résistant aux altérations. La mise au point d'un réacteur réalisant ce type de synthèse à grande échelle permettrait le stockage des déchets hautement radioactifs dans une structure de type monazite.

BIBLIOGRAPHIE GENERALE

Bibliographie Générale

Abraham M. M., Boatner L. A., Quinby T. C., Thomas D. K. et Rappaz M. (1980) Novel measurements of hyperfine interactions in solids : $^{207}Pb^{3+}$ in yttrium phosphate and lutetium phosphate. *Radioactive Waste Management*, **1**, 181.

Akers W. T., Grove M., Harrison T. M. et Ryerson F. J. (1993) The instability of rhabdophane and its unimportance in monazite paragenesis. *Chem. Geol.*, **110**, 169-176.

Albarède F., Michard A. et Cuney M. (1985) Les chronomètres uranium - thorium-plomb, extrait de "Méthodes de datation par les phénomènes nucléaires naturels. Applications.", Roth E., Poty B., *Editeur, Masson Paris*, 600 p.

Anthony J. W. (1957) Hydrothermal synthesis of monazite. *Am. Mineral.*, **42**, 904.

Anthony J. W. (1965) Crystal morphology of thorium-bearing synthetic monazite. *Am. Mineral.*, **50**, 1421-1431.

Audeoud D. (1982) Les minéralisations uranifères et leur environnement à Kamoto, Kambove et Shinkolobwe (Zaïre). Pétrographie, géochimie et inclusions fluides. *Thèse, Doct. 3e cycle*, 212 p.

Ayers J. C. et Watson E. B. (1991) Solubility of apatite, monazite, zircon and rutile in supercritical aqueous fluids with implications for subduction zone geochemistry. From "The behaviour and influence of fluids in subduction zones", *Edited by Tarney J., Pickering K. T., Knipe R. J. and Dewey J. E.*, 365-375.

Bacon C. R. (1989) Crystallization of accessory phases in magmas by local saturation adjacent to phenocrysts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 1055-1066.

Bamberger C. E. (1982) Preparation of metal phosphates by metathesis reaction with boron phosphate. *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C107.

Beall G. W., Boatner L. A., Mullica D. F. et Milligan W. O. (1981) The structure of cerium orthophosphate, a synthetic analogue of monazite. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 101-105.

Begun G. M., Beall G. M., Boatner L. A., et Gregor G. J., Raman spectra of the rare earth orthophosphates. *J. Raman Spectr.*, **11 (4)**, 1981, 273-278.

Blessing R. H. (1987) *Cryst. Rev.*, **1**, 3-58.

Blessing R. H. (1989) *J. Appl. Cryst.*, **22**, 396-397.

Boatner L. A. et Beall G. W. (1978) Letter to the U.S. Department of Energy on 28 april 1978, detailing possible uses of monazite as an alternative to borosilicate glass.

Boatner L. A. et Sales B. C. (1988) Monazite. In "radioactive waste forms for the future", eds Lutze W. and Ewing R. C.. *Elsevier Science Publishers* B. V. 778 p.

Bondar I. A., Domanskii A. I., Mezentseva L. P., Degen M. G. et Kalinina N. E. (1976) A physicochemical study of lanthanide orthophosphates. *Zh. Neorg. Khim.*, **21**, 2045-2050.

Bowie S. H. U. et Horne J. E. T. (1953) Cheralite, a new mineral of the monazite group. *Mineral. Mag.*, **30**, 93-99.

Bowles J. F. W., Jobbins E. A. et Young B. R. (1980) A re-examination of cheralite. *Mineral. Mag.*, **43**, 885-888.

Braun J. J., Pagel M., Herbillon A. et Rosin C. (1993) Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile : a mass balance study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 4419-4434.

Brouand M. (1989) Pétrogenèse des migmatites de la Dalle du Tibet. *Thèse INPL, Nancy*, 217 p.

Brouand M. et Cuney M. (1989) Substitution des radioéléments dans la monazite des granites hyperalumineux. Un guide de leur potentialité uranifère. *Lettre d'information CREGU*, **48**, 19-37.

Brouand M. et Cuney M. (1990) Substitution des radioéléments dans la monazite des granites peralumineux. Conséquences pour la définition de leur potentialité métallogénique. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, **2/3**, 124-125.

Calas G. (1979) Etude expérimentale du comportement de l'uranium dans les magmas, états d'oxydation et de coordinence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1521-1531.

Cartz L., Kariokis F. G. et Fournelle (1981) Heavy ion-bombardment of silicates and nitrides. *Radiat. Eff.*, **54 (1-2)**, 57-64.

Cathelineau M. et Vergneaud M. (1989) U - Th - REE mobility and diffusion in granitic environments during alteration of accessory minerals and U - ores ; a geochimical analogue to radioactive waste disposal. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **127**, 941-947.

Cathelineau M. et Poty B. (1989) Granitic environments at the hydrothermal stage. *Metallogenesis of uranium deposits*, **9-12 march 1987**, 63-77.

Chou I. M. (1978) Calibration of oxygen buffers at elevated pressures and temperatures using the hydrogen fugacity sensor. *Am. Mineral.*, **63**, 690-703.

Cuney M. (1981) Comportement de l'uranium et du thorium au cours du métamorphisme. Rôle de l'anatexie dans la génèse des magmas riches en radioéléments. *Thèse INPL Nancy*, 520 p.

De Titta G. (1985) ABSORB : an absorption correction program for crystals enclosed in capillaires with trapped mother liquor. *J Appl. Cryst.*, **18**, 75-79.

Ehlert T. C., Gowda K. A., Karioris F. G. et Cartz L., 1983 Differential scanning colorimetry of heavy ion-bombarded synthetic monazite. *Radiat. Eff. Lett.*, **70**, 173.

Ellison A. J. G. et Hess P. C. (1989) Solution properties of rare earth elements in silicate melts : Inferences from immiscible liquids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 1965-1974.

Evans H. T., Appleman D. E. et Handwerker D. S. (1963) *Annual Meeting of the American Crystallographic Association*, **42**.

Evensen N. M., Hamilton P. J. et O'Nions R. K. (1978) Rare-earth abundances in chondritic meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 1199-1212.

Ewing R. C. (1975) Crystal chemistry of complex niobium and tantalum oxides. IV-Metamict state. Comments. *Am. Mineral.*, **60**, 728.

Ewing R. C. (1977) Metamict mineral alteration : an implication for radioactive waste disposal. *USERDA Report n° CONF-770102*, 139 p.

Ewing R. C. et Haaker R. F. (1980) Naturally occuring phases : analogs for radioactive waste forms. *Nuclear and Chemical Waste Management*, **1**, 51

Eyal Y. et Olander D. R. (1990) Leaching of uranium and thorium from monazite : I. Initial leaching. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 1867-1877.

Feigelson R. S. (1964) Synthesis and single-crystal growth of rare-earth orthophosphates. *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 257.

Frantz J. D. et Popp R. K. (1979) Mineral-solution equilibria - I An experimental study of complexing and thermodynamic properties of aqueous $MgCl_2$ in the system MgO-SiO_2-H_2O-HCl. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1223-1239.

Friedrich M. (1984) Le complexe granitique hyperalumineux de Saint-Sylvestre. (Nord-Ouest du Massif Central français). *Thèse Doct. 3è cycle*, Nancy I, 289 p.

Frondel C. (1948) : Systematic mineralogy of uranium and thorium. *US Geol. Surv. Bull.*, **1064**, 151-152.

Foret S. et Montel J. M. (1994) Une méthode de datation ponctuelle : datation de la monazite à la microsonde électronique. *15è Réunion des Sciences de la Terre*, Nancy, 26-28 avril 1994.

Gramaccioli C. M. et Segalstad T. V. (1978) A uranium- and thorium-rich monazite from a South-Alpine pegmatite at Piona, Italy. *Am. Mineral.*, **63**, 757-761.

Hamilton D. L. et Handerson (1968) The preparation of silicate composition by gelling method. *Mineral. Mag.*, **36**, 832-838.

Hanson G. N. et Langmuir C. H. (1978) Modeling of major elements in mantle-melt systems using trace element approaches. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 725-741.

Harrison T. M., Alleinikoff J. N. et Compson W. (1986) Observations and controls on the occurence of inherited zircon in Concord-type granitoids, New Hampshire. *(Abstract) EOS Trans. AGU*, **67**, 1247.

Hikichi Y., Hukuo K. et Shiokawa J. (1978) Solid solutions in the systems monazite ($CePO_4$) - huttonite ($ThSiO_4$) and monazite - $(Ca_{0.5}Th_{0.5})PO_4$. *Nippon Kagaku Kaishi*, **12**, 1635-1640 (In japanese).

Hikichi Y., Murayama K., Ohsato H. et Nomura T. (1989) Thermal changes of rare earth phosphate minerals. *Kobutsu-Gaku Zasshi*, **19(3)**, 117-126 (In japanese).

Ibers J. A. et Hamilton W. C. (1974) : International tables for X-ray crystallography, Vol. 4 : Revised and supplementary tables to volume 2. *Ibers et Hamilton, Editors* (Kynoch Press : Birmingham, England), 366 p.

Karkhanavala M. D. (1956) The synthesis of huttonite and monazite. *Current Science*, **5**, 166-167.

Karioris F. G., Gowda K. A. et Cartz L. (1981) Heavy ion-bombardment of monoclinic huttonite ($ThSiO_4$), thorium dioxide and monazite. *Radiat. Eff. Lett.*, **58**, 1.

Kelly K. L., Beall G. W.,Young J. P. et Boatner L. A. (1981) Scientific Basis For Nuclear Waste Management : Valence states of actinides in synthetic monazites. *J. G. Moore*, **Ed. 3**, 189-195, Plenum, New-York.

Keppler H. (1993) Influence of fluorine on the enrichment of high field strength in granitic rocks. *Contribut. Mineral. Petrol.*, **114**, 479-488.

Kizilyalli M. et Welch A. J. E. (1976) Crystal data for lanthanide orthophosphates. *J. Appl. Crystallogr.*, **9**, 413.

Léodarnos O. H. (1974) Origin and provenance of fossil and recent monazite deposits in Brazil. *Econ. Geol.*, **69**, 1126.

Mannucci G., Diella V., Gramaccioli C. M. et Piliti T. (1986) A comparative study of some pegmatitic and fissure monazite from the Alps. *Can. Mineral.*, **24**, 469-474.

Maruéjol P. (1988) Métasomatose alcaline et minéralisations uranifères : les albitites du gisement Lagoa Real (Bahia, Brésil). *Thèse INPL*, 422 p.

Maruéjol P., Cuney M. et Turpin L. (1987) Mineralogical controls on REE, Y, Th and U mobility in the Xihuashan W-deposit granites (Jiangxi, China). *Revista Brasileira de Geociências*, **17(4)**, 647-650.

McCarthy G. J., Pepin J. G. et Davis D. D. (1980) Crystal chemistry and phase relations in the synthetic minerals of ceramic waste forms : I. Fluorite and monazite structure phases. In *Scientific basis for nuclear waste management*, **2**, 297.

McCarthy G. J., White W. B. et Pfoertsch D. E. (1978) Synthesis of nuclear waste monazite, ideal actinide hosts for geological disposal. *Mat. Res. Bull.*, **13**, 1239-1245.

McKay G. A. (1989) Partitioning of rare earth elements between major silicate minerals and basaltic melts. In "Geochemistry and mineralogy of rare-earth elements. Reviews in mineralogy. *Lipin B. R. et McKay G. A. Editors*, 348 p.

Michael P. J. (1988) Partition coefficients for rare earth elements in mafic minerals of high silica rhyolites : The importance of accessory minerals inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 275-282.

Milligan W. O., Mullica D. F., Beall G. W. et Boatner L. A. (1982) Structural investigations of YPO_4, $ScPO_4$ and $LuPO_4$. *Inorg. Chim. Acta*, **60**, 39-43.

Milligan W. O., Mullica D. F., Beall G. W. et Boatner L. A. (1983) Structures of $ErPO_4$, $TmPO_4$ and $YbPO_4$. *Acta Cryst.*, **C39**, 23-24.

Milligan W. O., Mullica D. F., Beall G. W. et Boatner L. A. (1983) The structures of three lanthanide orthophosphates. *Inorg. Chim. Acta*, **70(2)**, 133-136.

Mittelfehldt D. W. et Miller C. F. (1983) Geochemistry of the Sweet Wash Pluton, California : Implications for "anomalous" trace element behaviour during differentiation of felsic magma. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 109-124.

Montel J. M. (1986) Experimental determination of the solubility of Ce-monazite in SiO_2-Al_2O_3-K_2O-Na_2O melts at 800°C, 2Kbar, under H_2O-saturated conditions.

Geology, **14**, 659-662.

Montel J. M. (1987) Comportement des terres rares dans les magmas granitiques : Modélisation et approche expérimentale du rôle de la monazite. *Thèse, INPL, Nancy*, 103 p.

Montel J. M. (1993) A model for monazite/melt equilibrium and application to the generation of granitic magmas. *Chem. geol.*, **110**, 127-146.

Montel J. M., Lhote F. and Claude J. M. (1989) Monazite end-members and solid solutions : synthesis, unit-cell characteristics and utilisation as microprobe standards. *Mineral. Magazine*, **53**, 120-123.

Mooney R. C. L. (1948) Crystal structures of a series of rare-earth phosphates. *J. Chem. Phys.*, **16**, 1003.

Mullica D. F., Milligan W. O., Grossie D. A., Beall G. W. et Boatner L. A. (1984) Ninefold coordination in $LaPO_4$: pentagonal interpenetrating tetrahedral polyhedron. *Inorg. Chim. Acta*, **95**, 231-236.

Mullica D. F., Grossie D. A., et Boatner L. A. (1985a) Coordination geometry and structural determinations of samarium orthophosphate, europium orthophosphate and gadolinium orthophosphate. *Inorg. Chim. Acta*, **109 (2)**, 105-110.

Mullica D. F., Grossie D. A. et Boatner L. A. (1985b) Structural refinements of praseodinium orthophosphate and neodinium orthophosphate. *J. Solid State Chem.*, **58 (1)**, 71-77.

Mullica D. F., Lok C. K. C. et Grossie D. A. (1986) A new nine coordination system : pentagonal interpenetrating tetrahedral polyhedron. *Inorg. Chim. Acta*, **63**, 452-454.

Murata K. J, Rose H. J. J. et Carron M. K. (1953) Systematic variations of rare earths in monazite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **4**, 292-300.

Murata K. J, Rose H. J. J., Carron M. K. and Glass J. J. (1957) Systematic variations of rare-earths elements in cerium-earth minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **11**, 141-161.

Muto T., Meyrowitz R., Pommer A. M. et Murano T. (1959) Ningyoite, a new uranous phosphate mineral from Japan. *Am. Mineral.*, **44**, 633-650.

Negga H. S., Sheppard S. M. F., Rosembaum J. M. et Cuney M. (1985) Late Hercynian U-vein mineralization in the Alps : fluid inclusion and C, O, H isotopic evidence for mixing between two externally derived fluids. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **93**, 179-186.

Onuma N., Higushi H., Wakita H. et Nagasawa H. (1968) Trace element partition between two pyroxenes and the host lava. *Earth Planet. Scien. Lett.*, **5**, 47-51.

Overstreet W. C. (1967) The geologic occurence of monazite. *US Geol. Surv. Prof. Paper*, **530**, 327 p.

Overstreet W. C., White A. M. et Warr J. J. (1970) Uranium-rich monazites. *US Geol. Surv. Prof. Paper*, **700-D**, 169-175.

Parker R. L. (1973) Die mineralfunde der Schweitz. Nouvelle édition par Stalder, H. A., de Quervain F., Niggli E., Graeser S., *Verlag Wepf and Co. Basel.*

Peiffert C. (1993) Détermination du cœfficient de partage d'un élément métallique entre un fluide aqueux et un liquide silicaté de composition granitique à haute température et haute pression. *Thèse Nancy I*, 217 p.

Peiffert C., Cuney M. et Nguyen-Trung C. (1994) Uranium in granitic magmas : Part 1. Experimental determination of uranium solubility and fluid-melt partition coefficient in the uranium oxide-haplogranite-H_2O-Na_2CO_3 system at 720-770°C, 2 kbar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58 (11)**, 2495-2507.

Pepin G. J., Davis D. D., McCarthy G. J. et Vance E. R. (1981) Crystal chemistry of some monazite-structured phosphates and silicates. Report 1981, DOE/ET/41 900-7, ESG-EOG-13 351, 37pp. *Energ Res. Abs.*, **6 (19)**, Abstract n°20 104.

Pepin G. J. et Vance E. R. (1981) Crystal data for rare earth orthophosphates of the monazite structure-type. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43 (11)**, 2807-2809

Petit J. C., Langevin Y. et Dran J. C. (1985) Radiation-enhanced release of uranium from accessory minerals in crystalline rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**,

871-876.

Pfoerstsch D. E. et McCarthy G. J. (1978) Powder diffraction file 31-295.

Pichavant M., Valencia Herrera J., Boulmier S., Briqueux L., Joron J. L., Juteau M., Marin L., Michard A., Sheppard S. M. F., Treuil M. et Vernet M. (1987) The Macusani glasses, SE Peru evidence of chemical fractionation in peraluminous magmas. In : B. O. Misen (Editor), Magmatic Processes: Physico-chemical Principles. *Geochem. Soc. London*, Spec. Publ., **1**, 359-373

Pichavant M., Montel J. M. et Richard L. R. (1992) Apatite solubility in peraluminous liquids : Experimental data and an extension of the Harrison-Watson model. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 3855-3861.

Quarton M., Zouiri M. et Freundlich W. (1984) Cristallochimie des orthophosphates doubles de thorium et de plomb. *C. R. Acad. Scien.*, Ser. II, **299 (12)**, 785-788.

Radominski M. F. (1875) Reproduction artificielle de la monazite et de la xénotime. *C. R. Acad. Scien., Paris*, **80**, 304-307.

Rapp R. P., Ryerson F. J. et Miller C. F. (1987) Experimental evidence bearing on the stability of monazite during crustal anatexis. *Geophys. Res. Lett.*, **14(3)**, 307-310.

Rapp R. P. et Watson E. B. (1986) Monazite solubility and dissolution kinetics : implications for the thorium and light rare earth chemistry of felsic magmas. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **94**, 304-316.

Rose D. (1980) Brabantite, $CaTh(PO_4)_2$ a new mineral of the monazite group. *N. Jb. Miner. Mh.*, **6**, 247-257.

Sales B. C., White C. W. et Boatner L. A. (1983) Application for ion implantation and backscattering techniques to the analysis of nuclear waste glass corrosion. *Nuclear and Chemical Waste Management*, **4**, 281.

Scaillet B. (1990) Structure et géochimie d'un leucogranite en régime de collision continentale, *Thèse INPL, Nancy*, 273 p.

Seaborg G. T. (1978) Benchmark papers in physical chemistry and chemical physics, Vol. 1: Products of modern alchemy. *Seaborg G. T., Eds*, 512 pp, Dowden,

Hutchinson and Ross East Stroudsbourg, Pa.

Schmid et Mooney (1964) Copper actived thorium phosphate phosphors. *J. Electrochem. Soc.*, **111(6)**, 668-673.

Semenov E. I. et Barinskii R. L. (1958) The composition characteristics of the rare earths in minerals. *Geochim.*, **4**, 398-419.

Shannon R. D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distancies in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767.

Sheldrick G. M. (1976) SHELX 76, program for crystal structure determination. *University of cambridge*, England.

Sheldrick G. M. (1986) SHELX 86, program for the solution of crystal structures. *University of Göttingen*, Germany.

Steiger R. H. (1962) Petrology and geology of the souther, Gotthard massif between St Gotthard and Luckmanier Pass. *Schweitz Mineral. Petrog. Mitt.*, **42**, p. 577.

Taylor S. R. et McLennan S. M. (1985) The continental crust : its composition and evolution. An examination of the geochimical record preserved in sedimentary rocks. *Geoscience texts*, Blackwell Scientific Publications, 312 p.

Wood S. A. et Williams-Jones A. E. (1994) The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium, 4. Monazite solubility and REE mobility in exhalative massive sulfide-depositing environments. *Chem. Geol.*, **88**, 99-125.

ANNEXE

Synthèse de nouveaux composés simples ou mixtes de phosphate de potassium, sodium, calcium, lanthane et uranium (IV)

Dix composés nouveaux ont été synthétisés lors de cette étude. Ils correspondent, pour la plupart, à des phases cristallines qui sont plus stables que la monazite dans des conditions de pression, température et composition de la phas fluide aqueuse données. Ce sont tous des phosphates simples ou mixtes de K^+, Na^+, Ca^{2+}, La^{3+} et U^{4+}.

Pour chaque composé, une fiche regroupant les conditions de synthèse, la composition chimique déterminée à la microsonde électronique, un diffractogramme de rayons X sur poudre et une photomicrographie prise au microscope électronique à balayage en électrons secondaires a été réalisée.

1 - Composé $(K_{0,33}Ca_{0,01}U_{0,65})_{\Sigma=0,99}PO_4$ - P271

Conditions expérimentales :

⇨ 20 mg d'un mélange d'hydroxydes $Ca(OH)_2$ et $U(OH)_3$. Les rapports stœchiométriques sont Ca/U=1.

⇨ 240 mg de $[H_3PO_4/KH_2PO_4]=1m$, pH=2,3 (Excés de KH_2PO_4).

⇨ Tampon Ni/NiO.

⇨ T=780°C.

⇨ P=200MPa.

⇨ Durée d'expérience=14 jours.

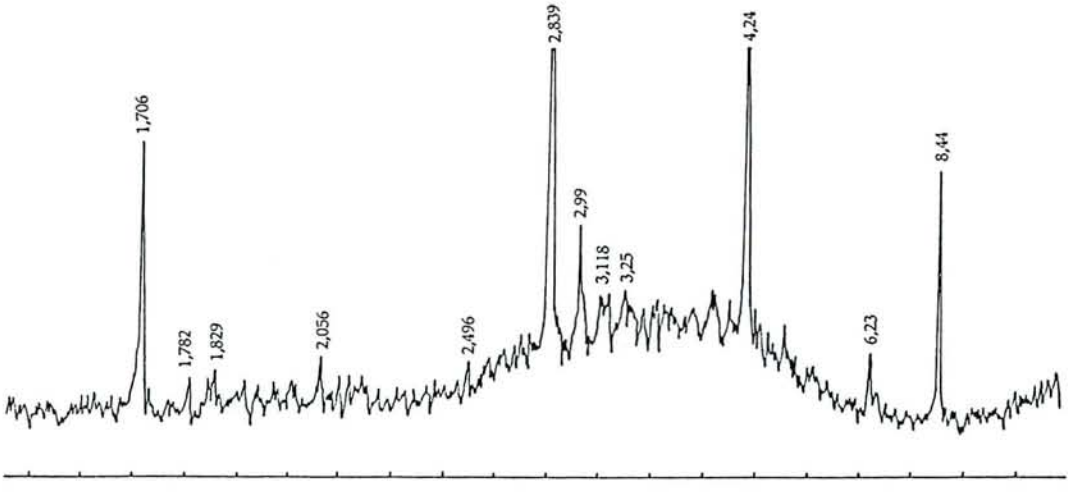
Composition (exprimée en %massique) :

P_2O_5	: 27,04 ± 0,26
K_2O	: 5,93 ± 0,09
CaO	: 0,26 ± 0,21
UO_2	: 67,37 ± 0,74
Total	: 100,63 ± 0,74

Formule chimique :

$(K_{0,33}Ca_{0,01}U_{0,65})_{\Sigma=0,99}PO_4$

Diffractogramme de rayons X sur poudre :



Remarques :

Les cristaux observés ont une forme tabulaire. Le spectre de diffraction des rayons X est très différent de celui des composés reportés ci-après ; les raies de diffraction ne correspondent à une phase référencée dans le fichier JCP-DS.

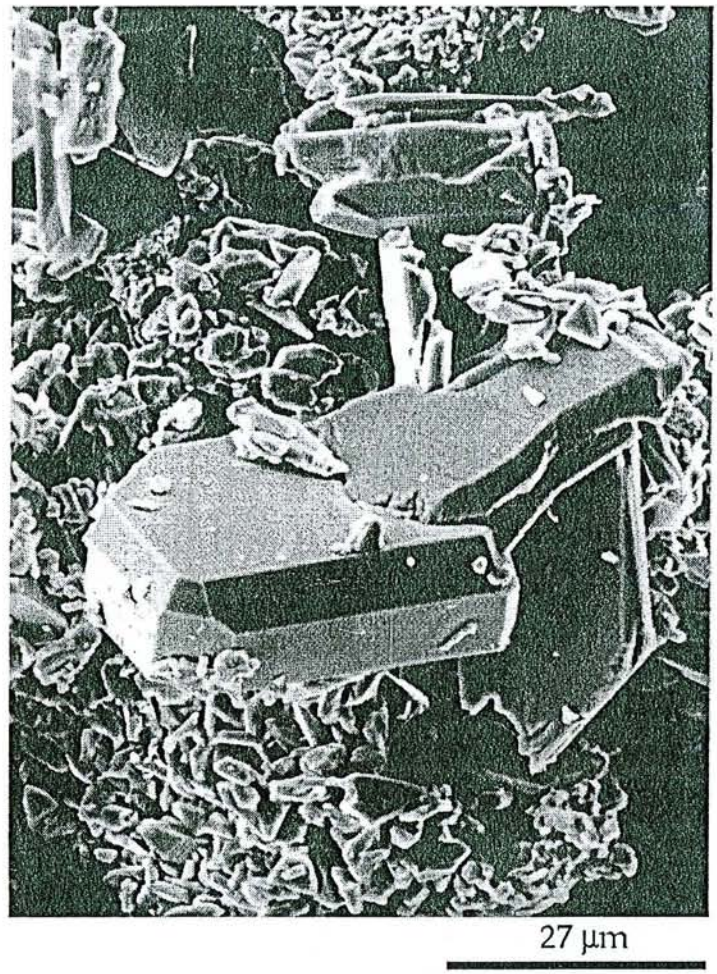


Figure A1.1 - Microphotographie prise au microscope électronique à balayage, en électrons secondaires, d'un cristal de $(K_{0,33}Ca_{0,01}U_{0,65})PO_4$ - P271.

2 - Composé $(K_{0,63}U_{0,50})_{\Sigma=1,13}PO_4$ - P288

Conditions expérimentales :

⇨ 30 mg d'un mélange d'hydroxydes $Ca(OH)_2$ et $U(OH)_3$. Les rapports stœchiométriques sont Ca/U=1.

⇨ 220 mg de $[KH_2PO_4/K_2HPO_4]$=0,5*m*, pH=5 (Excés de KH_2PO_4).

⇨ Tampon Ni/NiO.

⇨ T=780°C.

⇨ P=200MPa.

⇨ Durée d'expérience=14 jours.

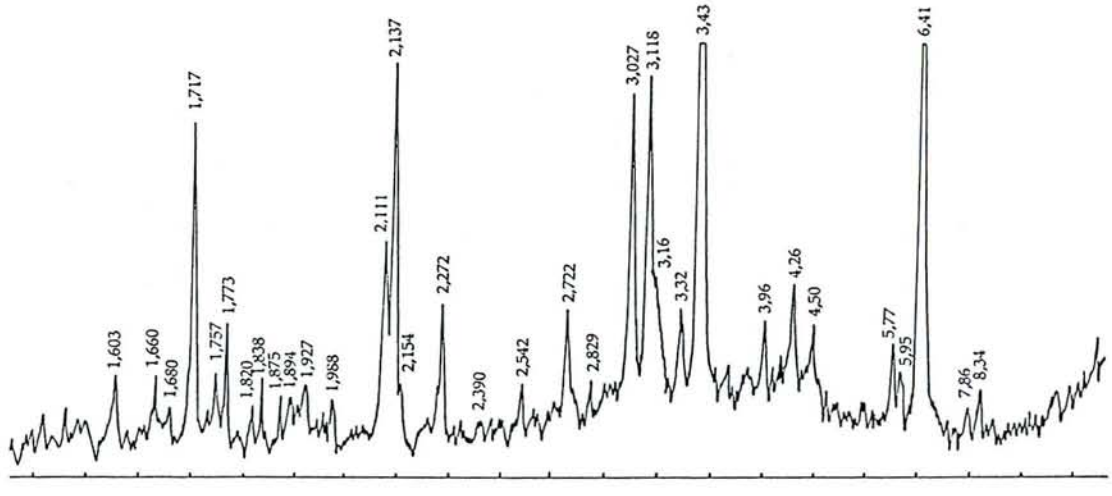
Composition (exprimée en %massique) :

P_2O_5	: 27,02 ± 1,00
K_2O	: 11,25 ± 1,53
UO_2	: 51,92 ± 1,60
Total	: 90,26 ± 2,69

Formule chimique :

$(K_{0,63}U_{0,50})_{\Sigma=1,13}PO_4$

Diffractogramme de rayons X sur poudre :



Remarques :

Les cristaux sont isométriques. Le diffractogramme de rayons X est nettement différent de celui du composé n°1, malgré les similitudes des compositions chimiques.

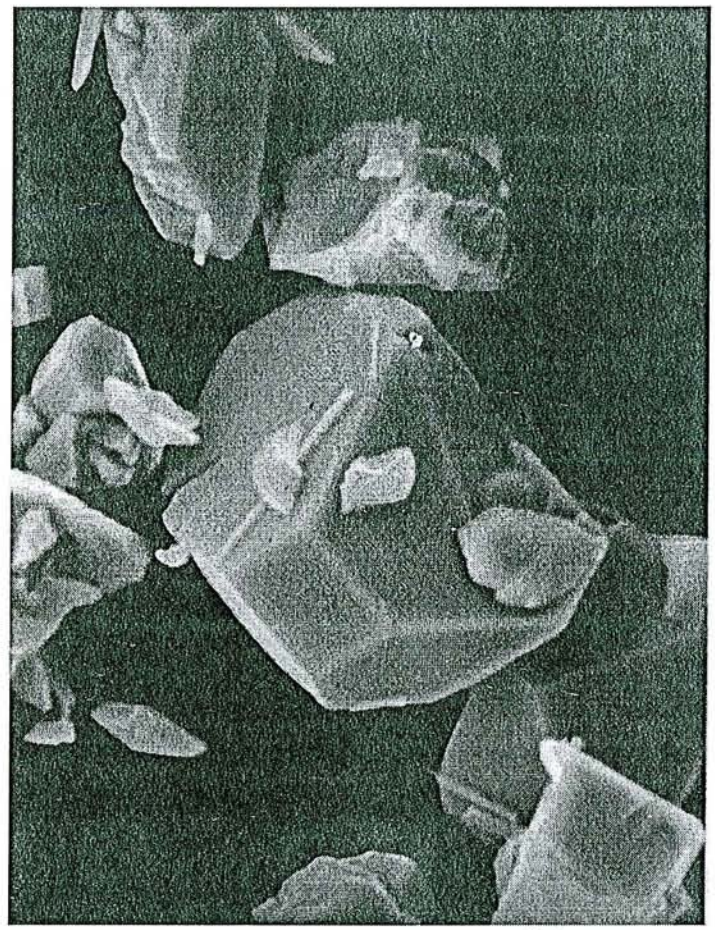


Figure A1.2 - Microphotographie prise au microscope électronique à balayage, en électrons secondaires, d'un cristal de $(K_{0,63}U_{0,50})PO_4$ - P288.

3 - Composé $(K_{0,69}U_{1,18})_{\Sigma=1,87}PO_4$ - P287

Conditions expérimentales :

⇨ 75 mg d'un mélange d'hydroxydes $La(OH)_3$, $Ca(OH)_2$ et $U(OH)_3$. Les rapports stœchiométriques sont La/Ca=La/U=0,5.

⇨ 200 mg de $[KH_2PO_4/K_2HPO_4]=0,5m$, pH=5 (Excés de KH_2PO_4).

⇨ Tampon Ni/NiO.

⇨ T=780°C.

⇨ P=200MPa.

⇨ Durée d'expérience=14 jours.

Composition (exprimée en %massique) :

P_2O_5 : 27,23 ± 0,95

K_2O : 12,46 ± 1,27

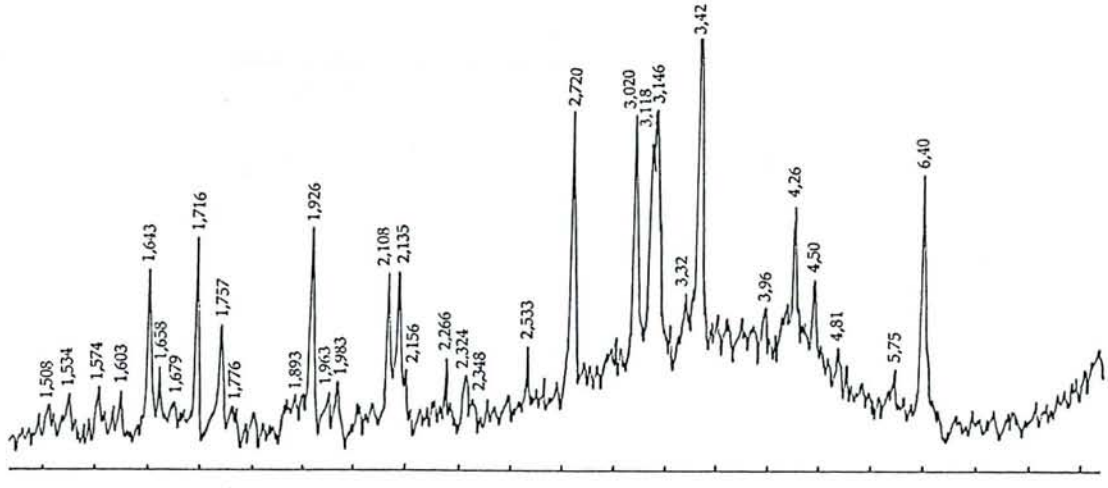
UO_2 : 51,10 ± 2,02

Total : 90,81 ± 2,08

Formule chimique :

$(K_{0,69}U_{1,18})_{\Sigma=1,87}PO_4$

Diffractogramme de rayons X sur poudre :



Remarques :

La forme prismatique du composé est bien définie. Le diffractogramme de rayons X reporté ci-dessus correspond à un mélange de deux phases : ce composé et le composé n°6.

Figure A1.3 - Microphotographie prise au microscope électronique à balayage, en électrons secondaires, d'un cristal de $(K_{0,69}U_{1,18})PO_4$ - P287.

4 - Composé $(K_{0,28}Ca_{0,73}U_{0,30})_{\Sigma=1,31}PO_4$ - P201

Conditions expérimentales :

⇨ 50 mg d'un mélange d'hydroxydes $La(OH)_3$, $Ca(OH)_2$ et $U(OH)_3$. Les rapports stœchiométriques sont Ca/U=1.

⇨ 200 mg de $[H_3PO_4/KH_2PO_4]$=0,5*m*, pH=2,2).

⇨ Tampon Ni/NiO.

⇨ T=780°C.

⇨ P=200MPa.

⇨ Durée d'expérience=14 jours.

Composition (exprimée en %massique) :

P_2O_5 : 34,48 ± 1,32

K_2O : 6,42 ± 1,40

CaO : 19,93 ± 0,64

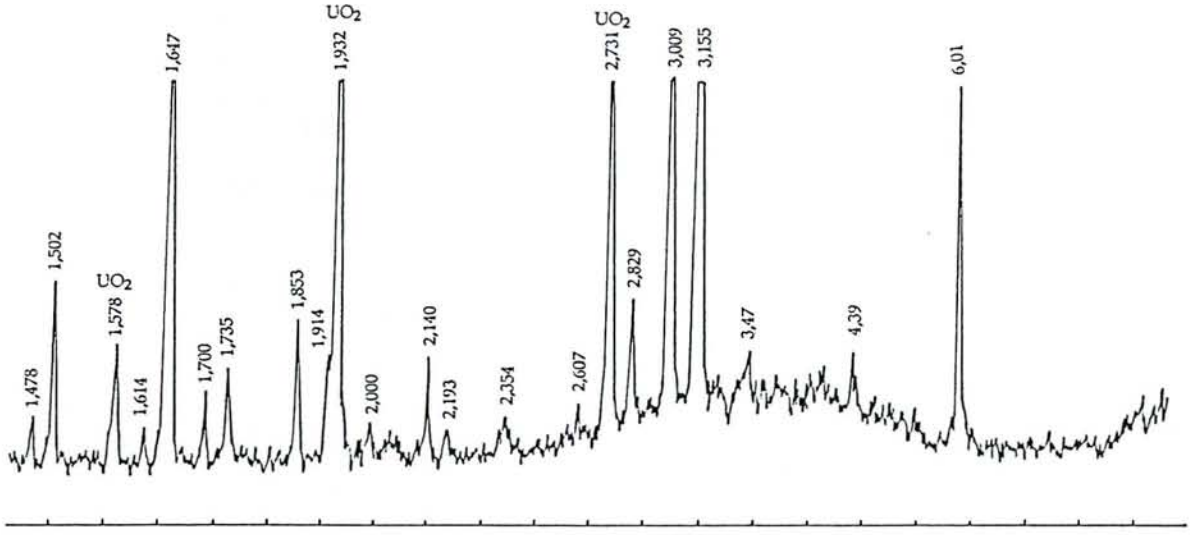
UO_2 : 38,94 ± 1,07

Total : 99,77 ± 2,57

Formule chimique :.

$(K_{0,28}Ca_{0,73}U_{0,30})_{\Sigma=1,31}PO_4$

Diffractogramme de rayons X sur poudre :



Remarques :

Cette phase cristalline synthétique est très voisine de minéral Tristramite cité par Atkin *et al.* (1983). La composition chimique de ce composé naturel est :

$(Ca_{0,54}U_{0,29}Fe_{0,17})_{\Sigma=1,00}[(PO_4)_{0,79}(SO_4)_{0,12}(CO_3)_{0,07}]_{\Sigma=0,98}$-1,77$H_2O$. Ce composé cristallise dans le système hexagonal, et est isotype du rhabdophane. Le diffractogramme RX du composé synthètique est similaire à celui de la tristramite. Les paramètres cristallographiques calculés pour le composé (9) sont :

a_0=6,935(5)Å

b_0=6,935(5)Å.

La somme des charges cationiques est égale à la somme des charges anioniques. Le rapport entre la nombre de cations et d'anions est 1,3. Certains atomes sont certainement en site interstitiel.

Les composés ont une forme isométrique.

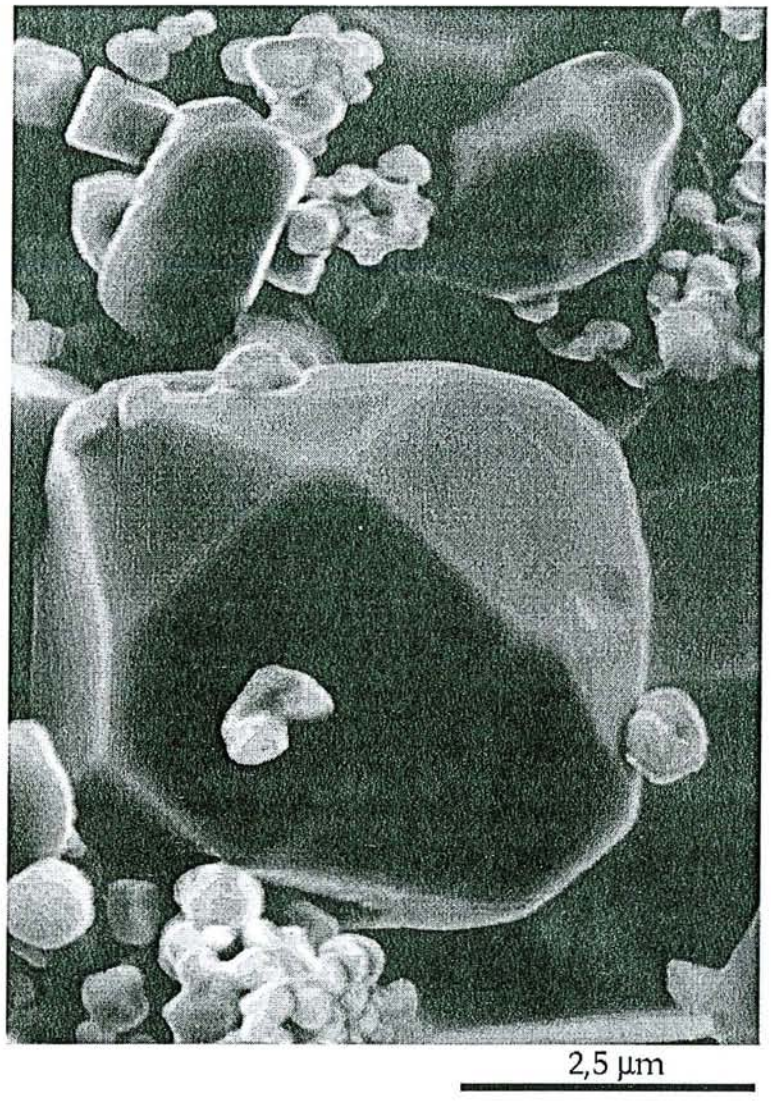


Figure A1.4 - Microphotographie prise au microscope électronique à balayage, en électrons secondaires, d'un cristal de $(K_{0,28}Ca_{0,73}U_{0,30})PO_4$ - P201.

5 - Composé $(K_{0,35}Ca_{0,38}U_{0,48})_{\Sigma=1,21}PO_4$ - P271

Conditions expérimentales :

⇨ 20 mg d'un mélange d'hydroxydes $Ca(OH)_2$ et $U(OH)_3$. Les rapports stœchiométriques sont Ca/U=1.

⇨ 240 mg de $[H_3PO_4/KH_2PO_4]=1m$, pH=2,3 (Excés de KH_2PO_4).

⇨ Tampon Ni/NiO.

⇨ T=780°C.

⇨ P=200MPa.

⇨ Durée d'expérience=14 jours.

Composition (exprimée en %massique) :

P_2O_5	: 30,01 ± 0,27
K_2O	: 6,96 ± 0,26
CaO	: 8,92 ± 0,36
UO_2	: 54,80 ± 0,49
Total	: 100,73 ± 0,69

Formule chimique :

$(K_{0,35}Ca_{0,38}U_{0,48})_{\Sigma=1,21}PO_4$

Remarques :

Cette phase est minoritaire dans l'échantillon. Le diamètre des cristaux est supérieur à 100µm. Leur forme est tabulaire.

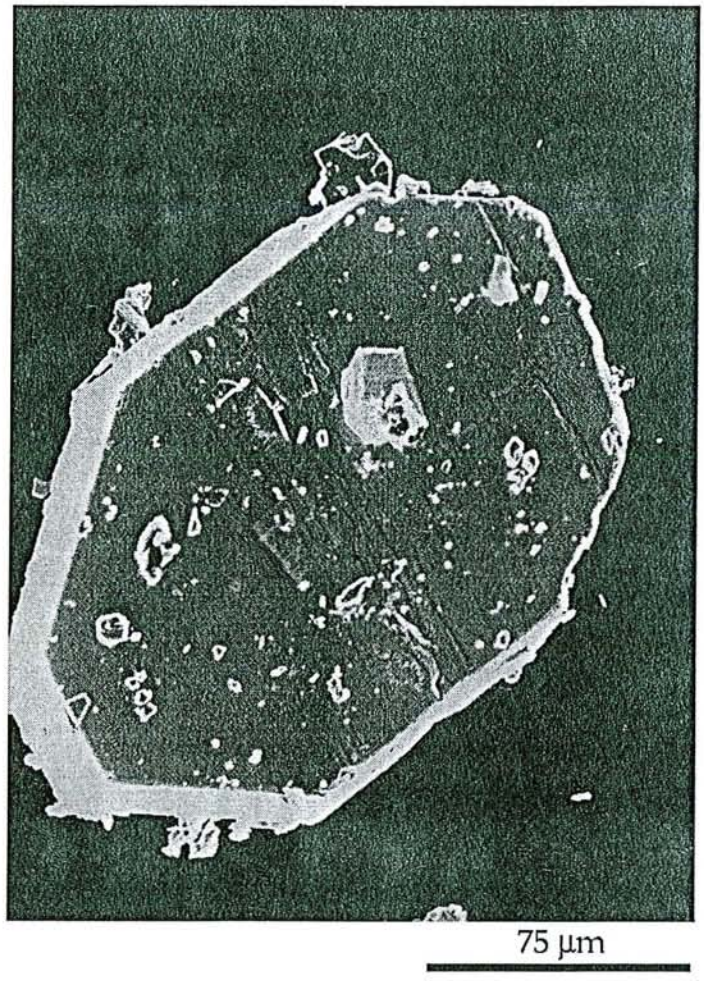


Figure A1.5 - Microphotographie prise au microscope électronique à balayage, en électrons secondaires, d'un cristal de $(K_{0,35}Ca_{0,38}U_{0,48})PO_4$ - P271.

6 - Composé $(K_{0,48}Ca_{0,36}La_{0,13}U_{0,37})_{\Sigma=1,34}PO_4$ - P287

Conditions expérimentales :

⇨ 75 mg d'un mélange d'hydroxydes $La(OH)_3$, $Ca(OH)_2$ et $U(OH)_3$. Les rapports stœchiométriques sont La/Ca=La/U=0,5.

⇨ 200 mg de $[KH_2PO_4/K_2HPO_4]$=0,5*m*, pH=5 (Excés de KH_2PO_4).

⇨ Tampon Ni/NiO.

⇨ T=780°C.

⇨ P=200MPa.

⇨ Durée d'expérience=14 jours.

Composition (exprimée en %massique) :

P_2O_5	: 30,71 ± 0,22
K_2O	: 9,87 ± 0,20
CaO	: 8,86 ± 0,58
La_2O_3	: 8,84 ± 2,60
UO_2	: 42,65 ± 1,70
Total	: 100,93 ± 0,53

Formule chimique :

$(K_{0,48}Ca_{0,36}La_{0,13}U_{0,37})_{\Sigma=1,34}PO_4$

Remarques :

Cette phase est obtenue mélangée avec le composé n°3. Les deux phases peuvent être séparée sous microscope, de par la différence de morphologie, et des nuances de couleurs.

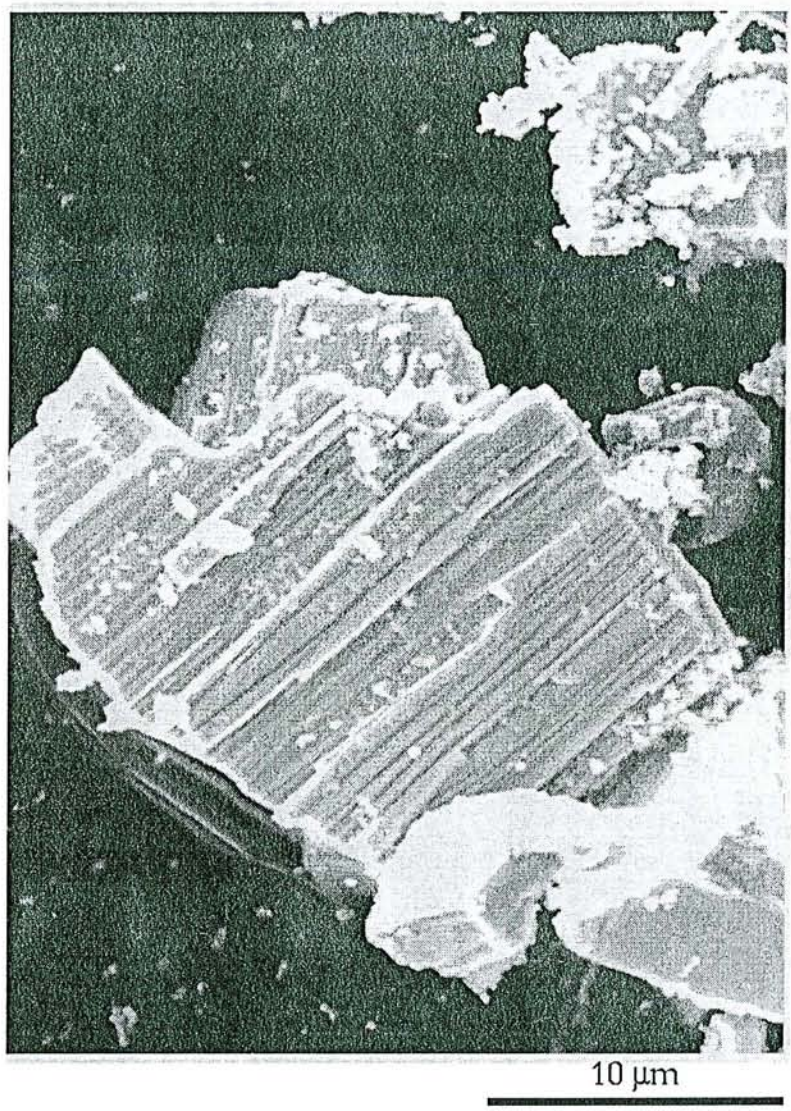


Figure A1.6 - Microphotographie prise au microscope électronique à balayage, en électrons secondaires, d'un cristal de $(K_{0,48}Ca_{0,36}La_{0,13}U_{0,37})PO_4$ - P287.

7 - Composé (NaU)PO_4 - P272

Conditions expérimentales :

⇨ 20 mg d'un mélange d'hydroxydes $Ca(OH)_2$ et $U(OH)_3$. Les rapports stœchiométriques sont Ca/U=1.

⇨ 240 mg de [H_3PO_4/NaH_2PO_4]=1*m*, pH=2,3 (Excés de NaH_2PO_4).

⇨ Tampon Ni/NiO.

⇨ T=780°C.

⇨ P=200MPa.

⇨ Durée d'expérience=14 jours.

Composition (exprimée en %massique) :

P_2O_5 :

Na_2O :

CaO :

UO_2 :

Total :

Formule chimique :

(NaU)PO_4

Remarques :

Les cristaux obtenus sont isométriques ; leur diamètre est d'environ 50µm. Cette phase cristalline est obtenue en mélange avec le composé n°8. Elle est minoritaire dans l'échantillon. Les cristaux sont aisément repérables sous le microscope, du fait de leurs différences de morphologie et de taille, avec le composé n°8. La composition chimique de cette phase cristalline n'a pas été déterminée à la microsonde électronique.

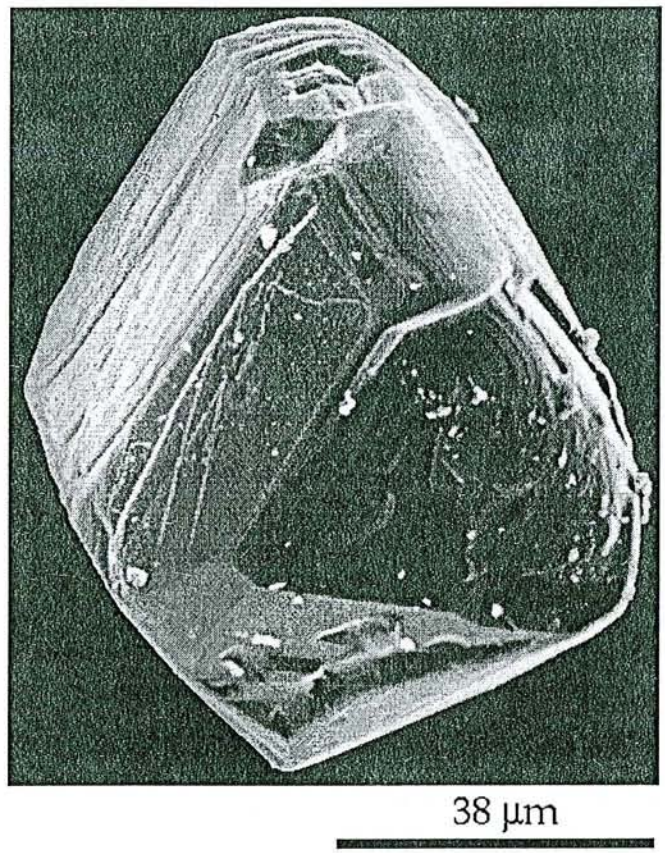


Figure A1.7 - Microphotographie prise au microscope électronique à balayage, en électrons secondaires, d'un cristal de $(NaU)PO_4$ - P272.

8 - Composé $(Na_{0,40}Ca_{0,29}U_{0,48})_{\Sigma=1,17}PO_4$ - P272

Conditions expérimentales :

⇨ 20 mg d'un mélange d'hydroxydes $Ca(OH)_2$ et $U(OH)_3$. Les rapports stœchiométriques sont Ca/U=1.

⇨ 240 mg de $[H_3PO_4/NaH_2PO_4]=1m$, pH=2,3 (Excés de NaH_2PO_4).

⇨ Tampon Ni/NiO.

⇨ T=780°C.

⇨ P=200MPa.

⇨ Durée d'expérience=14 jours.

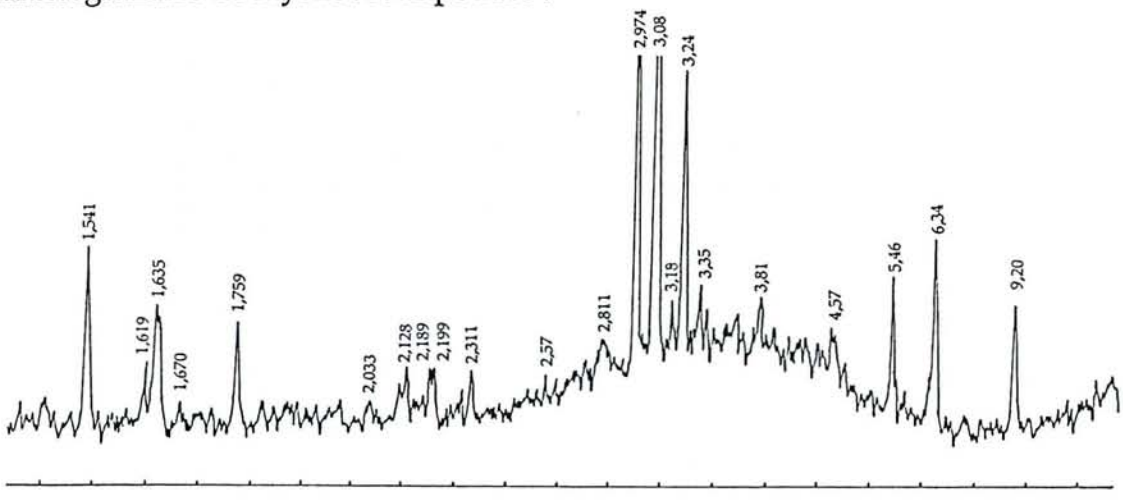
Composition (exprimée en %massique) :

P_2O_5	: 31,68 ± 0,15
Na_2O	: 5,40 ± 0,19
CaO	: 7,35 ± 0,31
UO_2	: 58,33 ± 0,15
Total	: 102,77 ± 1,19

Formule chimique :

$(Na_{0,40}Ca_{0,29}U_{0,48})_{\Sigma=1,17}PO_4$

Diffractogramme de rayons X sur poudre :



Remarques :

Cette phase cristalline est majoritaire dans l'échantillon. Le diffractogramme de rayons X ne correspond pas à celui d'une phase référencée dans le fichier JCP-DS.

Les cristaux obtenus ont cristallisé en aiguilles. Leur taille (supérieure à 100µm) permettrait de réaliser une étude plus poussée de leur structure par diffraction des rayons X sur monocristal.

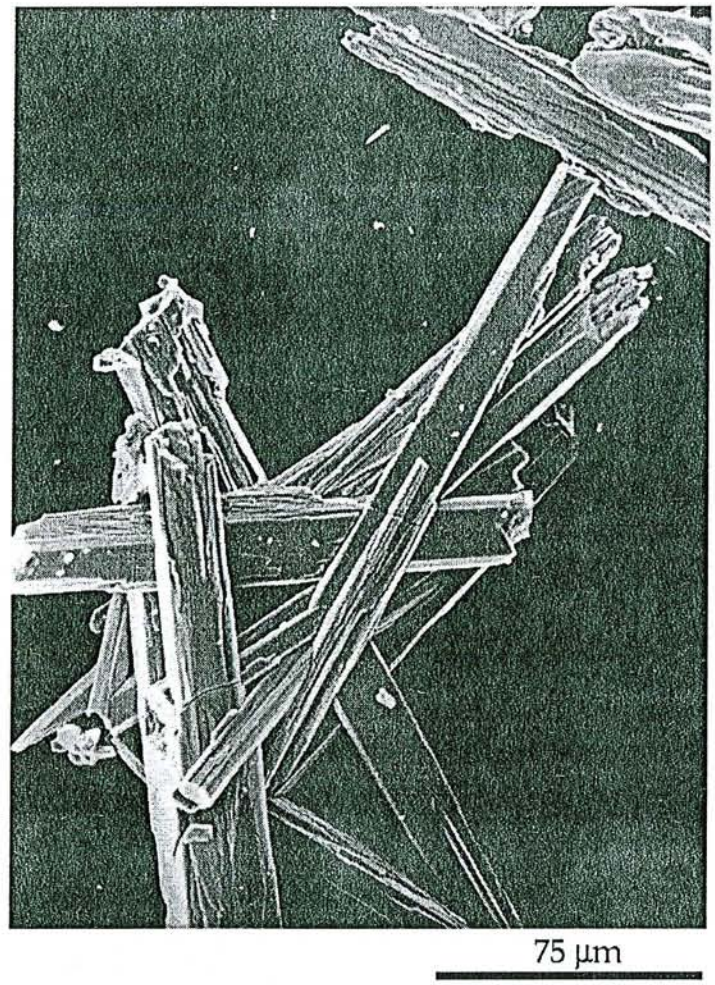


Figure A1.8 - Microphotographie prise au microscope électronique à balayage, en électrons secondaires, d'un cristal de $(Na_{0,40}Ca_{0,29}U_{0,48})PO_4$ - P272.

9 - Composé $(K_{1,41}La_{0,51})_{\Sigma=1,92}PO_4$ - P267

Conditions expérimentales :

⇨ 40 mg d'un mélange d'hydroxydes $Ca(OH)_2$ et $U(OH)_3$. Les rapports stœchiométriques sont Ca/U=1.

⇨ 370 mg - phase fluide aqueuse en excés de K_3PO_4, pH=12,3.

⇨ Tampon Ni/NiO.

⇨ T=780°C.

⇨ P=200MPa.

⇨ Durée d'expérience=14 jours.

Composition (exprimée en %massique) :

P_2O_5 : 32,28 ± 0,37

K_2O : 30,33 ± 1,27

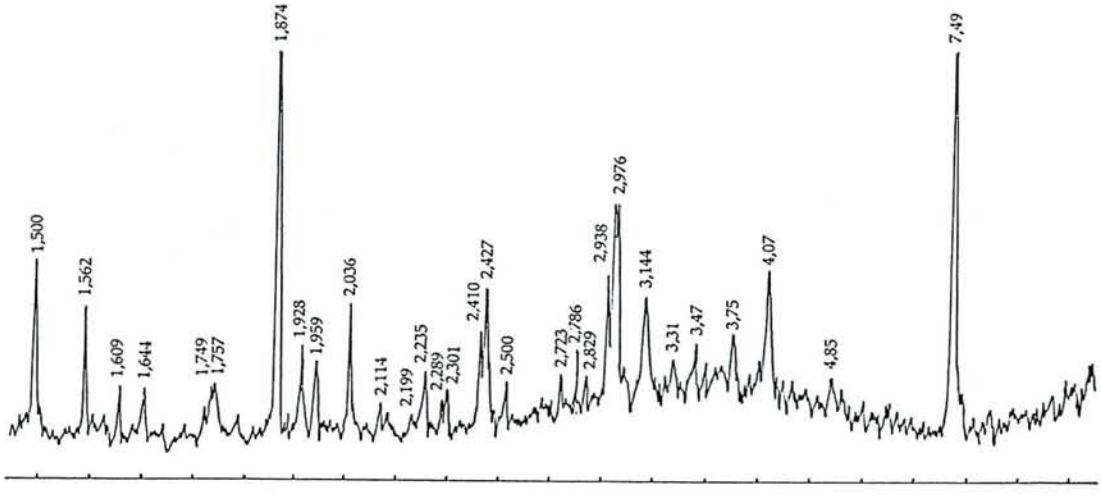
La_2O_3 : 37,28 ± 0,37

Total : 100,48 ± 1,30

Formule chimique :

$(K_{1,41}La_{0,51})_{\Sigma=1,92}PO_4$

Diffractogramme de rayons X sur poudre :



Remarques :

Ce composé a une forme prismatique parfaite. Le diffractogramme de rayons X sur poudre obtenu n'a pas permis de déterminer la structure de cette phase cristaline.

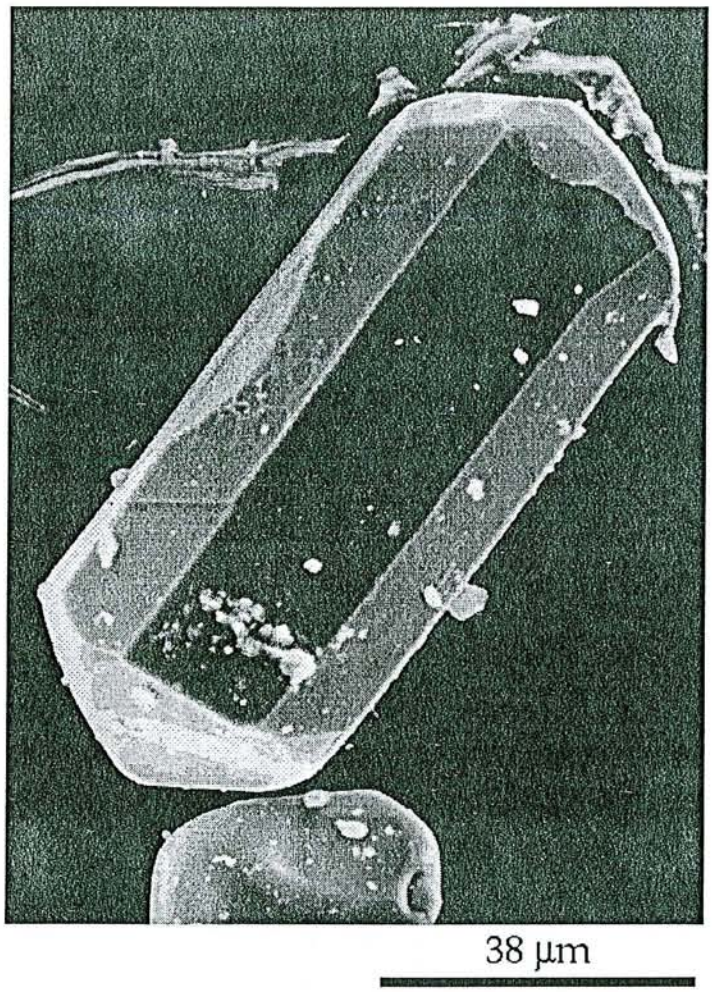


Figure A1.9 - Microphotographie prise au microscope électronique à balayage, en électrons secondaires, d'un cristal de $(K_{1,48}La_{0,51})PO_4$ - P267.

10 - Composé $HTh_2(PO_4)_3$ - P273

Conditions expérimentales :

- ⇨ 20 mg de ThO_2.
- ⇨ 450 mg de H_3PO_4=1*m*.
- ⇨ T=780°C.
- ⇨ P=200MPa.
- ⇨ Durée d'expérience=14 jours.

Composition (exprimée en %massique) :

P_2O_5 : 28,91 ± 0,34

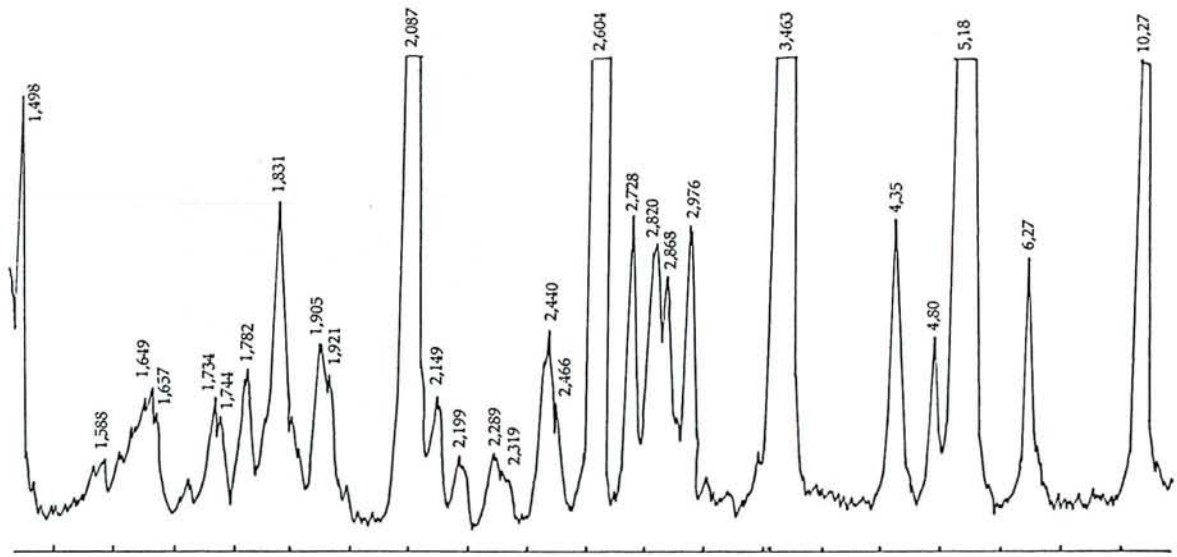
ThO_2 : 69,81 ± 1,00

Total : 98,74 ± 1,32

Formule chimique :

$HTh_2(PO_4)_3$

Diffractogramme de rayons X sur poudre :



Remarques :

Ce composé est isotype des composés synthétiques de la série $LiTh_2(PO_4)_3$, $NaTh_2(PO_4)_3$, $AgTh_2(PO_4)_3$ (Schmid et Mooney, 1964). Les groupes d'espace et les paramètres cristallographiques de ces composés sont inconnus.

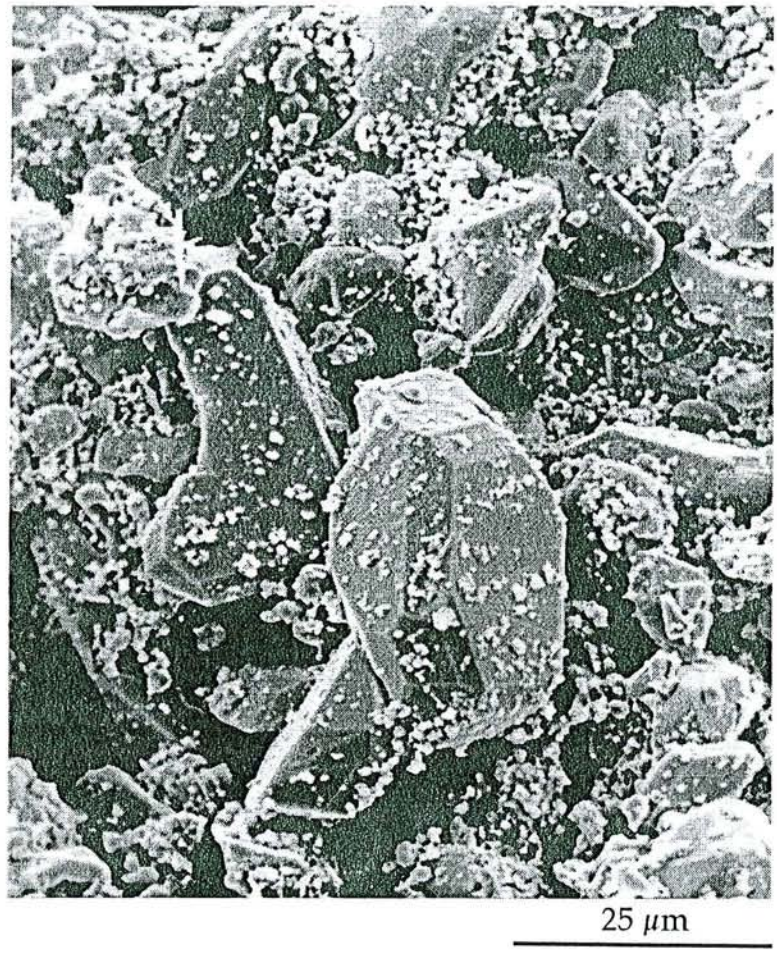


Figure A1.10 - Microphotographie prise au microscope électronique à balayage, en électrons secondaires, d'un cristal de $HTh_2(PO_4)_3$ - P273.

université HENRI POINCARÉ NANCY 1

Nom : **PODOR**

Prénom : **Renaud**

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARE, NANCY-I

en GÉOCHIMIE

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 18 JAN. 1995 - n° 450

Le Président de l'Université

UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ NANCY I * LE PRESIDENT

J.P. FINANCE

3C-F9

UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ · NANCY 1
24-30, rue Lionnois B.P.3069 54013 Nancy cedex
Tél : 83 32 81 81 Fax : 83 32 95 90
Adresse électronique : _____ @presn1.u-nancy.fr

Les composés $(La_{1-2x}[U,Th]_xCa_x)PO_4$ ont été synthétisés par voie hydrothermale à 780°C et 200MPa, en milieu $[H_3PO_4]=30m$, pour des fractions molaires x comprises entre 0 et 0,5. Le principal mécanisme d'insertion des radioéléments dans la monazite est : $LaPO_4 + x[U,Th]^{4+} + xCa^{2+} = (La_{1-2x}[U,Th]_xCa_x)PO_4 + xLa_2O_3$. La stabilité des composés $(La_{1-2x}U_xCa_x)PO_4$ diminue lorsque la température décroît de 780 à 300°C, alors que les composés $(La_{1-2x}Th_xCa_x)PO_4$ restent stables dans un domaine de température compris entre 500 et 780°C, 200MPa et $[H_3PO_4]=30m$. Les composés obtenus cristallisent dans le système monoclinique et forment deux solutions solides complètes entre $LaPO_4$-$(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$ et $LaPO_4$-$(Ca_{0,5}Th_{0,5})PO_4$. Leurs paramètres cristallins diminuent linéairement lorsque le taux d'insertion des radioéléments augmente. Le composé $(Ca_{0,5}U_{0,5})PO_4$, synthétisé à 500°C, 200MPa et $[H_3PO_4]=30m$, cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace Pnma et les paramètres cristallins sont a=13,926(4)Å, b=6,958(3)Å et c=6,136(2)Å.

L'étude par microspectroscopie Raman des monazites synthétiques U et Th montre que la distribution des atomes dans le site cationique est aléatoire. Le déplacement des bandes de vibration est directement lié à l'augmentation du taux d'insertion des radioéléments dans la monazite. L'étude des monazites naturelles par spectroscopie Raman permet de caractériser semi-quantitativement certaines propriétés physico-chimiques de ces minéraux, telles que la zonation ou la métamictisation.

A l'issue de ce travail, une nouvelle approche des mécanismes de fractionnement des terres rares par les monazites naturelles basée sur la valeur moyenne du rayon ionique des terres rares dans le site cationique est proposée. Les paramètres contrôlant et limitant l'insertion des radioéléments dans la monazite cristallisant dans un magma sont la solubilité et la diffusion des terres rares, Ça, Th et U dans les liquides silicatés.

Mots clés : monazite, uranium, thorium, synthèse, solution solide, stabilité, diffraction RX, spectroscopie Raman.