

## Etude de la substitution $Mg^{2+}/Ca^{2+}$ dans l'orthophosphate tricalcique $\beta^*$

D. CLEMENT, J. M. TRISTAN, M. HAMAD, P. ROUX,  
ET J. C. HEUGHEBAERT

*Laboratoire de Physico-Chimie des Solides, Institut National Polytechnique de Toulouse, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse, U.A. CNRS 445, 38, rue des 36 Ponts, 31400 Toulouse, France*

Received August 1, 1988; in revised form November 1, 1988

Nous avons préparé par voie humide, puis calcination à 900°C pendant 2 heures à l'air, des échantillons d'orthophosphate trimétallique contenant différentes proportions d'ions magnésium (TCMP). La limite de solubilité de l'ion  $Mg^{2+}$  dans le réseau cristallin du phosphate tricalcique  $\beta$  correspond à une fraction atomique  $Mg^{2+}/(Ca^{2+} + Mg^{2+}) = 14\%$ . Le mécanisme de la substitution observé par étude de la variation des paramètres cristallographiques  $a_h$  et  $c_h$  semble correspondre à l'occupation successive des sites Ca(5) puis Ca(4) de la structure  $\beta$ -TCP. Lorsque la valeur du rapport atomique  $Mg^{2+}/(Ca^{2+} + Mg^{2+})$  dépasse 14%, les solides obtenus sont biphasés, constitués de TCMP et du solide de formule  $Ca_7Mg_9(Ca, Mg)_2(PO_4)_{12}$ ; la teneur en ions  $Mg^{2+}$  de la phase TCMP de ces solides biphasés est inférieure à la limite de solubilité déterminée à partir de la phase TCMP seule, et diminue avec la température entre 900°C et l'ambiante. © 1989 Academic Press, Inc.

Samples of trimetallic phosphate containing various amounts of  $Ca^{2+}$  and  $Mg^{2+}$  ions (TCMP), isostructural with  $\beta$ - $Ca_3(PO_4)_2$ , were prepared by a double decomposition method, then calcinated at 900°C for 2 hr. Unit cell parameters  $a_h$  and  $c_h$ , and molar volume  $V_{th}$ , decrease linearly for atomic ratios  $Mg/(Ca + Mg)$  varying from 0 to 9.5%. Above this value,  $V_{th}$  remains constant, but  $a_h$  and  $c_h$  unit cell parameters still vary:  $a_h$  continues to decrease linearly to  $Mg/(Ca + Mg) = 14\%$ , and, in contrast,  $c_h$  increases dramatically near  $Mg/(Ca + Mg) = 9.5\%$  and remains constant until 14%. These variations indicate that  $Mg^{2+}$  ions can substitute for  $Ca^{2+}$  ions in the TCP lattice to that value. Moreover, the upper solubility limit of  $Mg^{2+}$  ions in the  $\beta$ -tricalcium orthophosphate lattice is reached when  $Mg^{2+}/(Ca^{2+} + Mg^{2+}) = 14\%$ . Substitution mechanism occurs according to consecutive occupation of the Ca(5) and Ca(4) sites of the structure, which respectively represent 9.5 and 4.75% of the cations. For  $Mg^{2+}/(Ca^{2+} + Mg^{2+})$  values greater than 14%, solids are composed both of TCMP and stanfieldite  $Ca_7Mg_9(Ca, Mg)_2(PO_4)_{12}$ . In this case, measured unit cell parameters of the TCMP phase are close to those of a 10% TCMP: therefore, the  $Mg^{2+}$  ion content in the TCMP phase of these diphasic solids is smaller than the observed upper solubility limit. Furthermore, the use of very slow cooling rates (10°C  $hr^{-1}$ ) shows that  $Mg^{2+}$  ion content in the TCMP phase decreases with decreasing temperature between 900°C and room temperature. These changes indicate that equilibrium conditions still vary below 900°C. © 1989 Academic Press, Inc.

### Introduction

Le phosphate tricalcique anhydre et pur  $\beta$ - $Ca_3(PO_4)_2$  (TCP) n'existe pas à l'état na-

tural. Il peut cependant être préparé en milieu aqueux par précipitation de l'apatite non stoechiométrique  $Ca_9(HPO_4)(PO_4)_5(OH)$  calcinée à 900°C (1, 2). En présence de petites quantités de cations  $M^{2+}$  ( $= Mg^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, \dots$ ), une précipitation rapide conduit à un phosphate

\* Cette publication constitue une partie du mémoire de thèse de Monsieur D. Clement.

mal cristallisé ou amorphe de rapport atomique  $(Ca^{2+} + M^{2+})/P$  égal à  $\frac{3}{2}$  et dont la calcination conduit à la formation de  $(Ca^{2+}, M^{2+})_3(PO_4)_2$ , appelé par la suite TCMP, et de structure voisine de celle du  $\beta$ -TCP (3-10). Quand la teneur en cations  $M^{2+}$  est grande, il apparaît la phase de composition variable  $Ca_7Mg_9(Ca, Mg)_2(PO_4)_{12}$  dénommée stanfieldite (8, 11-14) et symbolisée, dans la suite du texte, par SS. Au contraire, une précipitation très lente conduit à un phosphate de calcium et de magnésium protoné apparenté à la structure TCP, et appelé whitlockite  $Ca_{18}Mg_2H_2(PO_4)_{14}$  (15-20). Ce dernier existe à l'état naturel dans différentes calcifications anormales des êtres vivants (5, 17), ainsi que dans certains échantillons météoritiques ou lunaires (21, 22). La localisation des ions  $Mg^{2+}$  et  $H^+$  d'un monocristal de whitlockite a été précisée par Gopal (18) tandis que celle des ions  $Mg^{2+}$  dans les cristaux de TCMP n'a été décrite que pour trois solides de la série (7).

Nous nous proposons dans ce papier de mesurer l'évolution de la localisation des ions magnésium dans l'orthophosphate TCMP, et d'en déduire le mécanisme de substitution Ca/Mg. L'intérêt de cette étude est justifié par la présence de solides comparable dans les calcifications anormales des tissus vivants, et la recherche de procédés permettant de les éliminer de leur site de formation.

### Material et Methodes

32 échantillons de phosphate de calcium et de magnésium contenant différentes proportions de magnésium ont été préparés par voie humide selon une méthode décrite précédemment (2). Les solutions de départ, préparées à partir de produits Prolabo RP Normapur, ont été les suivantes:

—Solution A: 550 ml d'une solution 0,36 M de nitrate de calcium et de magnésium.

—Solution B: 1300 ml d'une solution

0,154 M de di-ammonium hydrogénophosphate, ajustée à pH = 10,8 avec une solution de potasse 5 M.

A température ambiante et sous agitation, on a versé la solution A dans la solution B en 5 minutes environ en maintenant le pH à  $10,8 \pm 0,2$  en ajoutant une solution de potasse 5 M. Aussitôt la précipitation effectuée, le précipité obtenu a été séparé des eaux mères par filtration sur quatre filtres-papier de 0,1 m<sup>2</sup> de surface totale, lavé plusieurs fois avec de l'eau additionnée de potasse (pH = 10,8) jusqu'à disparition des ions  $NO_3^-$ , puis séché dans une étuve aérée à 80°C pendant 12 heures; une partie a ensuite été portée à 900°C pendant 2 heures dans un four aéré préalablement chauffé.

Depuis cette température, deux types de refroidissement ont été utilisés: trempe à l'air ou refroidissement lent (10°C hr<sup>-1</sup>). Par ailleurs, des expériences de trempe rapide depuis 1100°C jusqu'à 0°C ont été réalisées pour certains solides; dans ce cas, l'échantillon a été placé dans une ampoule de quartz scellée sous vide, chauffé à 1100°C pendant 1 hr, puis l'ampoule a été immergée rapidement dans l'eau à 0°C.

Les solides ont été étudiés par diffraction des rayons X, et dosés chimiquement. L'analyse radiocristallographique a été réalisée à l'aide d'une chambre de diffraction type Seeman-Bohlin disposée sur un générateur C.G.R. Sigma 2060 équipé d'un tube à anticathode de cobalt, et d'un monochromateur à lame de silice. Les films obtenus ont été agrandis 10 fois à l'aide d'un microdensitomètre Joyce-Loebl type MK III-C.

Les paramètres cristallographiques de TCP ou de TCMP ont été affinés dans le système hexagonal par une méthode des moindres carrés non linéaire à partir des 14 raies les plus intenses, situées entre 11° et 29°  $\theta$ , du diagramme de poudre ((202)-(024)-(1010)-(214)-(300)-(0210)-(218)-

(220)–(2110)–(404)–(3012)–(4010)–(238)–(416), et dont les positions angulaires ont été déterminées en utilisant les raies (111) et (220) de NaCl comme étalon. Si on utilise uniquement les 10 raies du phosphate mesurées par interpolation entre les 2 raies de NaCl étalon (soit les 14 raies précédentes moins les deux premières et les deux dernières), les valeurs de  $a_h$  et  $c_h$  ne sont pas significativement différentes des précédentes. Les variations des paramètres cristallographiques en fonction des teneurs en magnésium ont été déterminées par la méthode des moindres carrés linéaire.

Les dosages chimiques du calcium et du magnésium ont été effectués par spectrométrie d'absorption atomique en présence de lanthane. Celui du phosphore a été effectué par colorimétrie du complexe jaune phospho-vanado-molybdique, par spectrophotométrie UV-VIS.

### Resultats et interpretation

Quelques résultats des dosages chimiques, représentatifs de l'ensemble des solides, sont donnés dans le Tableau I. Ils

montrent en premier lieu que le rapport atomique  $(Mg + Ca)/P$  est très proche de 1,50; cette dernière valeur correspond au rapport  $(Mg + Ca)/P$  d'un phosphate trimétallique pur. De plus, le rapport atomique  $Mg/(Ca + Mg)$  du système avant précipitation est voisin de celui du système final; ceci est illustré par la Figure 1, qui représente la variation du rapport  $Mg/(Ca + Mg)$  de l'ensemble des solides en fonction du rapport  $Mg/(Ca + Mg)$  de la solution initiale. La droite observée passe par l'origine, et présente une pente (0,987) très proche de celle de la droite théorique (première bissectrice); ce fait traduit une erreur systématique probablement due à une variation différentielle de l'hydratation du nitrate de magnésium  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  par rapport au nitrate de calcium  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ .

L'examen radiocristallographique indique que, pour des valeurs du rapport atomique  $Mg/(Ca + Mg)$  inférieures à 14%, les solides obtenus sont monophasés et de structure comparable à celle du phosphate tricalcique  $\beta$ ; on note cependant des variations dans la position angulaire des raies de diffraction des rayons X indiquant des variations des paramètres cristallographiques.

TABLEAU I  
ANALYSE CHIMIQUE DE 10 SOLIDES PRÉCIPITÉS, CALCINÉS À 900°C

Solutions	Solides				
	Ca <sup>2+</sup> % pond. (±0.5% relatif)	Mg <sup>2+</sup> % pond. (±0.5% relatif)	P % pond. (±0.5% relatif)	At. % Mg/(Ca + Mg) (±1% relatif)	At. (Mg + Ca)/P (±0,02 absolu)
2,00	59,00	1,20	39,80	1,96	1,51
4,00	58,10	2,20	39,70	3,70	1,52
6,00	56,60	3,60	39,85	6,00	1,51
8,00	55,30	4,60	40,15	7,71	1,49
10,00	54,30	5,60	40,15	9,32	1,49
12,00	53,10	7,10	39,70	11,81	1,52
14,00	51,90	7,80	40,35	13,04	1,48
16,00	51,90	9,50	39,50	15,74	
18,00	49,90	10,80	39,35	17,80	
20,00	48,20	11,50	40,35	19,20	

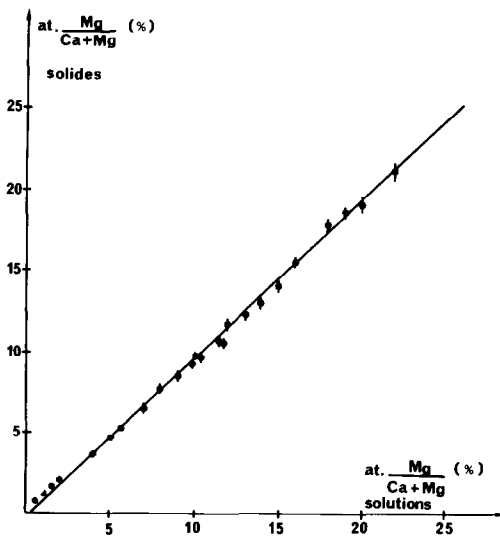


FIG. 1. Variation de la valeur du rapport atomique  $\text{Mg}/(\text{Ca} + \text{Mg})$  des solides en fonction du rapport atomique  $\text{Mg}/(\text{Ca} + \text{Mg})$  des solutions initiales.

Au-delà de 14%, les solides sont biphasés, constitués des phases TCMP (7) et SS (11, 12, 22, 23). Les variations des paramètres  $a_h$  et  $c_h$  dans le système hexagonal, et du volume molaire  $V_{rh}$  dans le système rhomboédrique ( $V_{rh} = V_h/3$ ), en fonction de la teneur en ions  $\text{Mg}^{2+}$  des solides sont rapportées dans le Tableau II ainsi que sur les Figures 2 à 4. La variation de  $a_{rh}$  n'a pas été indiquée, car elle représente, en première approximation, et à un facteur près, celle de  $c_h$  ( $a_{rh} = a_h \sqrt{(3 + (c_h/a_h)^2)}/3$ ).

#### (1) Variation du volume molaire $V_{rh}$

Le volume molaire  $V_{rh}$  égal à  $a_h^2 * c_h(2\sqrt{3})$  diminue de façon continue jusqu'à une valeur du rapport atomique  $\text{Mg}/(\text{Ca} + \text{Mg})$  égale à 9,5% environ, puis reste constant au-delà de cette valeur (Figure 2). Cette limite de 9,5% a été déterminée graphiquement, et correspond à l'abscisse du point d'intersection des deux droites de régression linéaire des moindres carrés calculées à partir des 15 premiers points d'une part,

et des 14 derniers points d'autre part. Les points correspondant au voisinage du changement de pente de la courbe n'ont pas été pris en compte dans ce calcul, car, à cet endroit, l'erreur sur la mesure est importante.

#### (2) Variation de $a_h$

La variation du paramètre  $a_h$  en fonction du rapport  $\text{Mg}/(\text{Ca} + \text{Mg})$  des solides (Figure 3) fait apparaître une diminution continue jusqu'à 14% environ. Cette valeur est

TABLEAU II

RÉSULTATS DE L'ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DES PHOSPHATES TRIMÉTALLIQUES DE RAPPORT ATOMIQUE  $(\text{Mg} + \text{Ca})/\text{P} = 1,5$  CHAUFFÉS À L'AIR

% at. $\text{Mg}/(\text{Ca} + \text{Mg})$ ( $\pm 1\%$ relatif)	$a_h^a$ (Å)	$c_h^a$ (Å)	$V_{RH}^a$ (Å <sup>3</sup> )	$\alpha^a$ (°)
0	10,440(5)	37,371(9)	1176(1)	44,32(2)
0,50	10,434(5)	37,340(8)	1174(1)	44,33(2)
1,02	10,429(5)	37,351(10)	1173(2)	44,30(3)
1,54	10,439(5)	37,365(12)	1175(2)	44,32(3)
1,96	10,420(3)	37,400(9)	1172(1)	44,22(2)
2,21	10,420(2)	37,368(11)	1171(1)	44,25(2)
3,42	10,404(10)	37,367(12)	1168(2)	44,19(3)
3,70	10,391(2)	37,285(5)	1163(0)	44,23(1)
4,73	10,389(8)	37,267(13)	1161(2)	44,24(3)
4,84	10,397(2)	37,313(7)	1164(1)	44,22(2)
6,00	10,381(1)	37,365(4)	1159(0)	44,21(1)
6,44	10,374(1)	37,162(3)	1153(0)	44,29(1)
7,71	10,368(1)	37,134(5)	1152(0)	44,30(1)
7,80	10,359(3)	37,197(9)	1152(1)	44,20(2)
8,47	10,347(2)	27,135(10)	1148(1)	44,22(2)
9,32	10,342(2)	37,124(8)	1143(1)	44,16(2)
9,63	10,358(2)	37,104(9)	1149(1)	44,29(2)
9,71	10,358(4)	37,130(15)	1150(1)	44,27(2)
10,6	10,342(1)	37,131(7)	1146(2)	44,21(3)
10,7	10,335(5)	37,162(20)	1146(2)	44,15(3)
11,1	10,332(4)	37,267(16)	1146(1)	44,05(2)
11,8	10,333(5)	37,266(10)	1149(1)	44,04(2)
12,4	10,313(2)	37,248(8)	1149(0)	43,99(1)
13,0	10,322(0)	37,259(5)	1145(2)	43,97(3)
14,1	10,321(6)	37,249(9)	1146(2)	44,02(3)
15,7	10,321(6)	37,284(11)	1146(2)	43,98(3)
17,5	10,327(5)	37,231(10)	1146(1)	44,05(2)
17,8	10,341(3)	37,175(12)	1147(0)	44,16(1)
18,7	10,337(1)	37,166(7)	1146(1)	44,15(2)
19,2	10,343(1)	37,138(8)	1147(1)	44,21(2)
21,6	10,354(7)	37,097(10)	1148(1)	44,29(2)
25,0	10,336(8)	37,164(20)	1146(2)	44,10(4)

<sup>a</sup> L'écart type sur le dernier chiffre est indiqué entre la parenthèse.

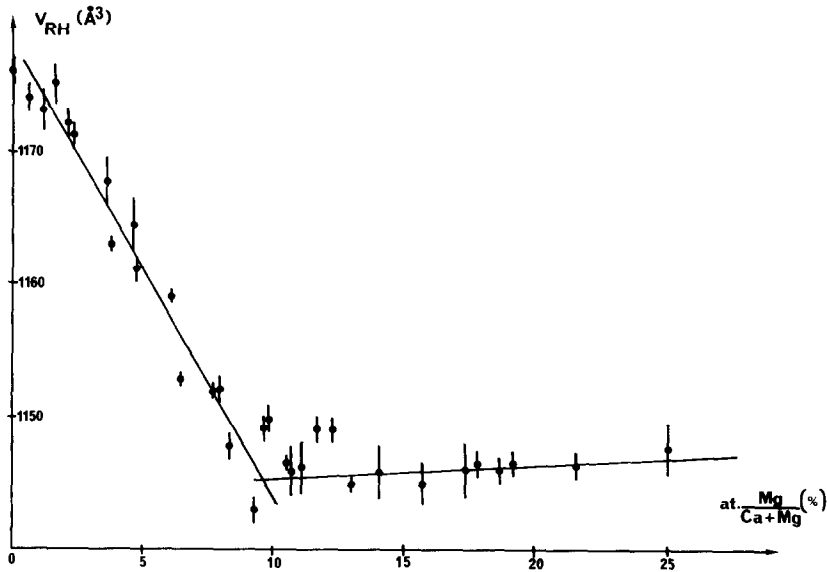


FIG. 2. Variation du volume molaire  $V_{rh}$  en fonction du rapport atomique  $Mg/(Ca + Mg)$  des solides chauffés  $900^\circ\text{C}$  à l'air.

différente de celle observée dans le cas de la variation de  $V_{rh}$ . Au-delà de 14%, on observe une augmentation apparemment continue de  $a_h$  si les solides sont sortis brutalement du four (trempe à l'air), ou bien une

discontinuité puis un palier si les solides sont refroidis très lentement ( $10^\circ\text{C h}^{-1}$ ). Ce deuxième accident coïncide avec l'apparition de la phase supplémentaire SS (8, 13, 14).

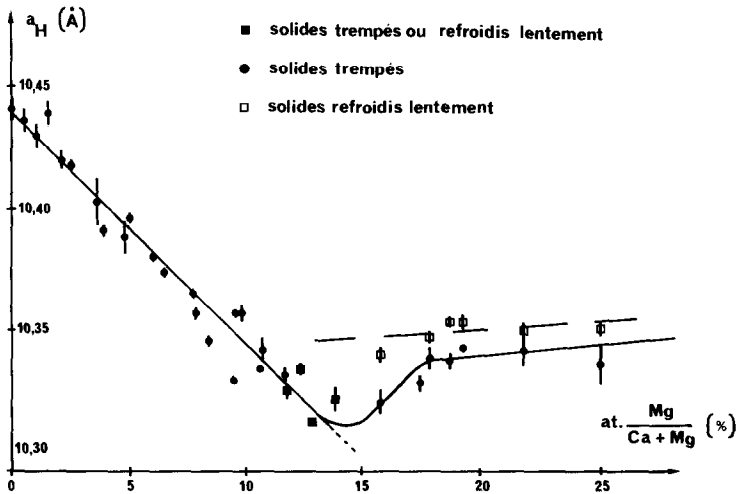


FIG. 3. Variation de la valeur du paramètre  $a_h$  en fonction du rapport atomique  $Mg/(Ca + Mg)$  des solides chauffés à  $900^\circ\text{C}$  à l'air.

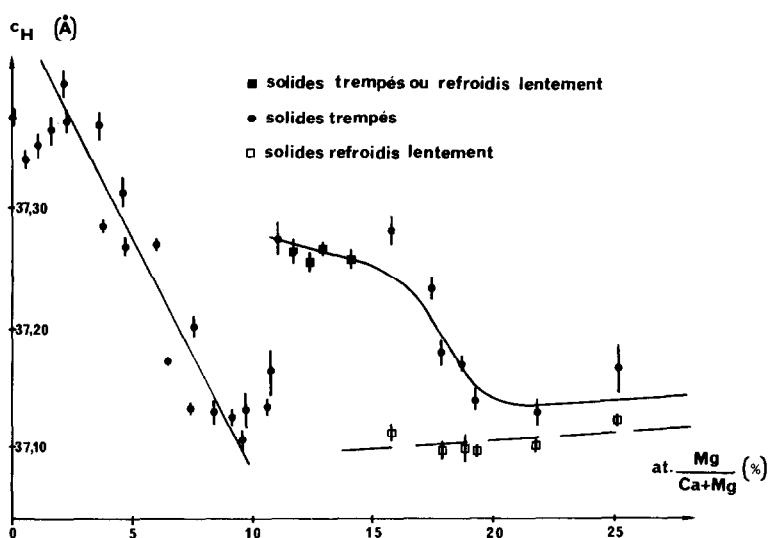


FIG. 4. Variation de la valeur du paramètre  $c_h$  en fonction du rapport atomique  $\text{Mg}/(\text{Ca} + \text{Mg})$  des solides chauffés à  $900^\circ\text{C}$  à l'air.

### (3) Variation de $c_h$

Les variations du paramètre  $c_h$  font apparaître trois domaines distincts (Figure 4). Dans le premier,  $c_h$  diminue de façon continue, jusqu'à 9,5% environ. Dans le second domaine, on observe un palier entre 10 et 14% environ. Dans le troisième domaine, on observe soit une diminution continue du paramètre  $c_h$  si le refroidissement des solides est brutal (trempe à l'air), soit un palier si le refroidissement est très lent ( $10^\circ\text{C h}^{-1}$ ). Ce troisième domaine correspond au domaine biphasé  $\text{TCMP} + \text{SS}$ . Ces différents domaines sont parfois séparés par des discontinuités.

### Discussion

Dans une première approche, on peut considérer que la diminution du volume molaire  $V_{\text{rh}}$  jusqu'à 9,5% est due à la substitution d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  (rayon ionique 0,99 Å) par des ions  $\text{Mg}^{2+}$  plus petits (rayon ionique 0,65 Å). Cette valeur de 9,5% est supérieure aux limites les plus faibles de solubi-

lité du magnésium dans le TCP proposées dans la littérature (5% selon Nord (3, 4) ou 7% si on extrapole le diagramme de phase proposé par Ando (8)).

Cependant, si l'on prend en compte l'évolution de la valeur des paramètres cristallographiques  $a_h$  et  $c_h$ , on constate qu'ils varient jusqu'à 14% environ, ce qui indique que des ions  $\text{Mg}^{2+}$  peuvent se substituer à des ions  $\text{Ca}^{2+}$  jusqu'à cette composition. Ceci semble indiquer que la limite de solubilité du magnésium dans le TCP est proche de 14%. De plus, l'augmentation brutale de  $c_h$  à partir de 9,5% et la diminution simultanée de  $a_h$ , coïncident avec le fait que  $V_{\text{rh}}$  reste constant au-delà de 9,5%, ce que n'avaient pas observé Terpstra (13) dans le système  $\text{CaO-MgO-P}_2\text{O}_5$ , ou Theodoret (10) dans le système  $\text{CaO-CoO-P}_2\text{O}_5$ , bien que ces auteurs aient rapporté une discontinuité dans la variation de  $c_h$ .

La présence de ces deux limites est à rapprocher de l'existence de deux sites cationiques différents  $\text{Ca}(4)$  et  $\text{Ca}(5)$  de la structure TCP (6, 7). Le premier, de coordination 9, de taux d'occupation 0,491, re-

présente 4,76% des cations (un cation pour 7 unités formulaires  $Ca_3(PO_4)_2$ ). Le second, de coordinance égale à 6, de taux d'occupation 0,999 représente 9,52% des cations (deux cations pour 7 unités formulaires  $Ca_3(PO_4)_2$ ). La décroissance simultanée de  $a_h$  et de  $c_h$  observée jusqu'à 9,5% dans un premier temps, pourrait correspondre à la substitution progressive des ions  $Ca^{2+}$  dans les sites Ca(5) par des ions  $Mg^{2+}$ , jusqu'à substitution complète de ce site; la brusque augmentation de  $c_h$  à partir de 9,5% correspondrait au début de la substitution Ca/Mg dans les sites Ca(4). Le système devient biphasé lorsque les deux sites Ca(5) et Ca(4) sont totalement occupés par des ions  $Mg^{2+}$  (limite théorique 14,28%), ce qui est compatible avec la valeur observée de 14% environ.

L'hypothèse de la substitution des ions Ca(5) puis Ca(4) par des ions  $Mg^{2+}$ , est étayée par le fait que le site Ca(5) est le plus petit des deux (distance moyenne Ca-O égale à 2,263 Å au lieu de 2,936 Å pour le site Ca(4)), et que sa coordinance est de 6, au lieu de 9 pour le site Ca(4); l'ion  $Mg^{2+}$ ,

plus petit que l'ion  $Ca^{2+}$ , se substituerait plus facilement dans le site le plus petit, provoquant ainsi une moindre distorsion du réseau. Cette hypothèse semble confirmée par la Figure 5, qui représente la variation de l'angle  $\alpha$  de la maille rhomboédrique; elle fait apparaître deux domaines bien distincts dans lesquels  $\alpha$  reste sensiblement constant: de 0 à 9,5% d'une part, et de 9,5 à 14% d'autre part. Ceci semble indiquer qu'il existerait bien deux phénomènes différents dont le premier, correspondant au premier domaine, traduirait la substitution progressive et complète dans les sites Ca(5) et le deuxième, correspondant au second domaine, le substitution dans les sites Ca(4).

D'autre part, les travaux d'Ando ont montré qu'il est possible d'obtenir à des températures supérieures à 900°C, des solides à teneur en magnésium supérieure à la teneur d'équilibre à température ambiante: par exemple, la teneur en magnésium à 1180°C de la phase TCMP, qu'on peut déterminer par extrapolation du diagramme de phase publié (8), peut être environ deux

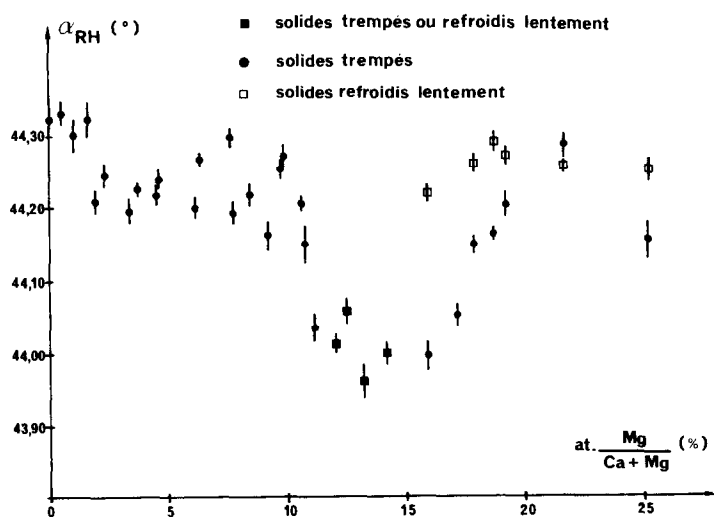


FIG. 5. Variation de la valeur de l'angle  $\alpha$  (système rhomboédrique) en fonction du rapport atomique  $Mg/(Ca + Mg)$  des solides chauffés à 900°C à l'air.

fois plus grande qu'à la température ambiante. Dans le but de préciser ces compositions limites, des expériences de trempe rapide à l'eau à 0°C depuis 1100°C ont été réalisées. Elles montrent que dans ces conditions, des solides TCMP monophasés de rapport atomique  $Mg/(Ca + Mg)$  de 16 et 20% sont obtenus. Cependant, pour des solides de rapport atomique  $Mg/(Ca + Mg)$  inférieurs ou égaux à 14%, une démixtion par refroidissement très lent ( $10^\circ C h^{-1}$ ) n'a pu être obtenue. Ceci semble indiquer que, même s'il est possible d'obtenir par trempe des solides apparemment monophasés contenant plus de 14% de magnésium, la limite de solubilité du magnésium dans TCP à l'équilibre à température ambiante est très proche de 14%. Ainsi donc, le type de refroidissement n'est pas à l'origine de la dispersion des résultats concernant la limite de solubilité des ions  $Mg^{2+}$  dans l'orthophosphate tricalcique.

Par contre, la vitesse de refroidissement devient un paramètre important dès que l'on veut étudier TCMP dans le système biphasé TCMP + SS. Dans ce cas, en effet, les dosages chimiques ne donnent des indications que sur le système global, et non plus sur TCMP seul, et il n'est donc plus possible de déterminer la teneur en ions  $Mg^{2+}$  de TCMP par voie chimique. Nos travaux montrent que la valeur mesurée de  $a_h$  et  $c_h$  de TCMP dans les systèmes biphasés dépend de la vitesse de refroidissement: par refroidissement lent, leur valeur se stabilise autour d'une valeur d'équilibre voisine de  $a_h = 10,350 \text{ \AA}$  et  $c_h = 37,110 \text{ \AA}$ , ce qui, par extrapolation jusqu'à l'intersection avec la droite de variation dans le domaine 0–10%, correspond à une valeur moyenne du rapport  $Mg/(Ca + Mg)$  voisine de 10% (10,4% pour  $a_h$  et 9,5% pour  $c_h$ ). Cette valeur est nettement inférieure à valeur de 14% observée pour la limite de solubilité des ions  $Mg^{2+}$  dans TCP des solides monophasés. Par trempe à l'air depuis 900°C, la valeur

des paramètres semble se stabiliser à environ  $a_h = 10,34 \text{ \AA}$  et  $c_h = 37,13 \text{ \AA}$ , ce qui indique que le rapport atomique  $Mg/(Ca + Mg)$  de TCMP de ces solides trempés est inférieur à celui correspondant à la limite de solubilité; la dispersion des valeurs est néanmoins trop grande pour permettre d'extrapoler dans ce domaine. Ces faits correspondent aux prévisions de la thermodynamique, selon laquelle la composition de deux solides en équilibre dans un mélange biphasé est différente de la composition de ces corps seuls à l'équilibre (Figure 6). De plus, la différence des paramètres cristallographiques au niveau du palier entre les solides trempés et refroidis lentement semble indiquer que la teneur en ions  $Mg^{2+}$  des solides trempés est supérieure à celle des solides refroidis lentement, ce dont le diagramme de phase d'Ando (8) ne fait pas état.

Ceci est illustré par la variation du rapport de l'intensité de la raie de diffraction située 13,87 degrés thêta environ de la phase SS et de la raie 1010 de TCMP en fonction du rapport atomique  $Mg/(Ca +$

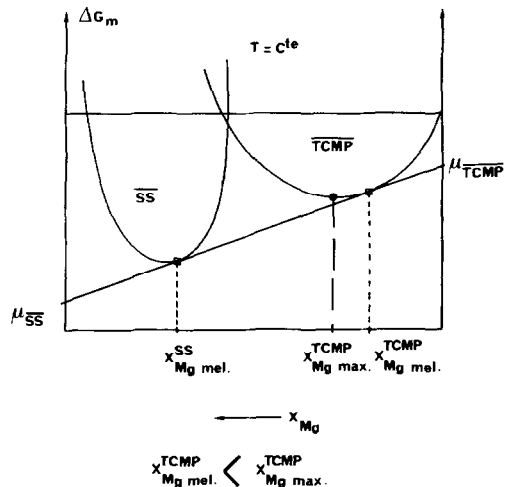


FIG. 6. Variation possible des enthalpies libres de formation  $\Delta G^f$  de TCMP et de SS en fonction de la teneur en ions  $Mg^{2+}$  du système.



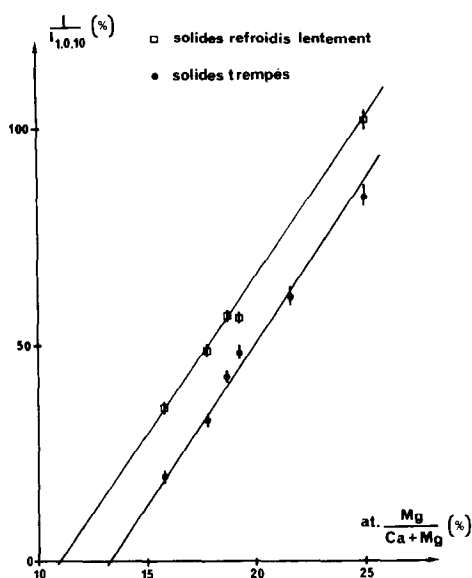


FIG. 7. Variation du rapport des intensités de la raie de diffraction des rayons X située à 13,8 degrés thêta environ de la phase SS et de la raie 1010 de TCMP en fonction du rapport atomique  $Mg/(Ca + Mg)$  du système pour deux vitesses de refroidissement différentes.

Mg) du système, pour deux types de refroidissement: trempé à l'air et refroidissement lent (Figure 7).

Ces courbes sont aussi une représentation de la variation de la proportion de cette phase dans le mélange TCMP + SS en fonction du rapport atomique  $Mg/(Ca + Mg)$  du système: dans le domaine de faible concentration de SS, les deux courbes sont des droites quasiment parallèles (pentes respectivement égales à 7,43 et 7,25). La droite des solides trempés se place au-dessous de celle des solides refroidis lentement, ce qui indique que la proportion de SS dans le mélange est plus grande à température ambiante qu'à 900°C, et donc que la teneur en magnésium de TCMP à 900°C dans le mélange est supérieure à celle de TCMP à température ambiante dans le mélange. L'extrapolation de ces droites jusqu'à la

disparition de la raie caractéristique de la phase SS conduit à une valeur de 13,5% pour les solides trempés, et 11% pour les solides refroidis lentement ce qui est proche des valeurs calculées à partir des variations de  $a_h$  et  $c_h$  des solides correspondants (respectivement 14 et 10%). Une conclusion comparable est obtenue si l'on considère la raie de la phase SS située à 13,46 degrés thêta.

Ainsi, l'extrapolation des droites de la Figure 7 ne donne pas d'indications sur la limite de solubilité du magnésium dans TCP, mais seulement sur la composition de TCMP dans le mélange TCMP + SS à une température donnée, à condition de refroidir tous les solides de la même manière.

L'observation—ou non—de la discontinuité dans la variation des paramètres cristallographiques est, de la même façon, liée à la vitesse de refroidissement. Après trempé à l'air des solides biphasés, les paramètres mesurés correspondent à ceux de TCMP en équilibre à 900°C environ avec SS, tandis que par refroidissement lent, ils correspondent à ceux de TCMP en équilibre à la température ambiante avec SS.

Enfin, remarquons que l'existence d'une telle discontinuité à 14% dans la variation des paramètres  $a_h$  et  $c_h$  en fonction du rapport  $Mg/(Ca + Mg)$ , ne permet pas une détermination graphique précise de la limite de solubilité de Mg dans TCMP à partir de ces courbes.

## Conclusions

Nous avons préparé une série d'échantillons de phosphate trimétallique de structure TCP contenant différentes proportions d'ions calcium et d'ions magnésium. La substitution d'ions calcium par des ions magnésium dans le réseau cristallin de l'orthophosphate tricalcique s'effectue jusqu'à la limite de solubilité de 14% selon un mécanisme qui correspond vraisemblable-

ment à l'occupation consécutive des sites Ca(5) puis des sites Ca(4).

Une estimation radiocristallographique convenable de la teneur en ions  $Mg^{2+}$  de TCMP seul ne peut pas être obtenue graphiquement à partir de la variation du volume molaire seul, mais doit faire intervenir  $a_h$  et  $c_h$ ; dans le cas où le solide est constitué de TCMP seul, la vitesse de refroidissement n'influe pas sur la valeur des paramètres cristallographiques.

Lorsque le rapport  $Mg/(Ca + Mg)$  du système est supérieur à 14%, la teneur en ions magnésium de TCMP chute brutalement, et se stabilise à une valeur d'équilibre, ce qui est thermodynamiquement prévisible. Cette brusque variation de la composition de TCMP se traduit par une discontinuité dans la variation des paramètres cristallographiques qui ne permet pas la détermination graphique précise de la limite de solubilité à partir de ces variations.

De même, la détermination de la limite de solubilité par extrapolation de la courbe représentant la variation de l'intensité relative des raies de diffraction de la phase SS en fonction du rapport  $Mg/(Ca + Mg)$  est très délicate: en effet, la valeur obtenue concerne alors TCMP en équilibre avec SS, et ne concerne pas TCMP seul.

L'ensemble de ces résultats montre qu'il est difficile de mettre en évidence, soit la présence de TCMP, soit la présence de whitlockite, dans la mesure où ces phosphates, pourtant différents du point de vue structural, thermodynamique, chimique, . . . présentent des paramètres cristallographiques relativement voisins:

TCMP,  $Mg/(Ca + Mg)$

$$= 9,6\%: a_h = 10,36(1) \text{ et } c_h = 37,11(1)$$

Whitlockite,  $Mg/(Ca + Mg)$

$$= 9,5\%: a_h = 10,37(1) \text{ et } c_h = 37,15(4).$$

## Bibliographie

1. J. C. HEUGHEBAERT ET G. MONTEL, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2923 (1970).
2. J. C. HEUGHEBAERT ET G. MONTEL, dans Colloque International du cnrs (n° 230): "Physico-Chimie et cristallographie des apatites d'intérêt biologique, Paris, 10-15 Sept. 1973." pp. 283-293 (1975).
3. A. G. NORD ET P. KIERKEGAARD, *Chem. Scr.* **15**, 27-39 (1980).
4. A. G. NORD, *Neues Jahrb. Miner. Monatsh.* **11**, 489 (1983).
5. R. Z. LEGEROS ET J. P. LEGEROS, in "Phosphate Minerals" (J. O. Nriague and P. B. Moore, Eds.), pp. 351-386, Springer-Verlag, Berlin (1984).
6. B. DICKENS, L. W. SCHROEDER, ET W. E. BROWN, *J. Solid State Chem.* **10**, 232 (1974).
7. L. W. SCHROEDER, B. DICKENS ET W. E. BROWN, *J. Solid State Chem.* **22**, 253 (1977).
8. J. ANDO, *Bull. Chem. Soc. Japan* **31**, 201 (1958).
9. S. S. ROMDHANE, A. LEGROURI, J. LENZI, G. BONEL, ET M. LENZI, *Rev. Chim. Miner.* **21**, 299 (1984).
10. THEODORET, J. M. LENZI, P., ROUX, G. BONEL, ET M. LENZI, *Rev. Chim. Miner.* **23**, 849 (1986).
11. L. H. FUCHS, *Science* **158**, 910 (1967).
12. B. DICKENS ET W. E. BROWN, *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **16**, 79 (1971).
13. R. A. TERPSTRA, F. C. M. DRIESSENS, H. G. SCHAEKEN, ET R. M. H. VERBEECK, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **507**, 206 (1983).
14. R. A. TERPSTRA, F. C. M. DRIESSENS, ET R. M. H. VERBEECK, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **515**, 213 (1984).
15. C. FRONDEL, *Amer. Miner.* **26**, 145 (1941).
16. E. HAYEK ET H. NEWESELY, *Monatsh. Chem.* **89**, 85 (1958).
17. S. L. ROWLES, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1797 (1968).
18. R. GOPAL, C. CALVO, J. ITO, ET K. SABINE, *Canad. J. Chem.* **52**, 1155 (1974).
19. M. HAMAD ET J. C. HEUGHEBAERT, *J. Chem. Phys.* **84**, 985 (1987).
20. M. HAMAD ET J. C. HEUGHEBAERT, *J. Cryst. Growth* **79**, 192 (1986).
21. L. H. FUCHS, *Science* **137**, 425 (1962).
22. W. L. GRIFFIN, R. AMLI ET K. S. HEILER, *Earth Planet. Sci. Lett.* **15**, 53 (1972).
23. FICHE ASTM 11-231:  $Ca_4Mg_5(PO_4)_6$ .
24. FICHE ASTM 11-234:  $Ca_3Mg_3(PO_4)_4$ .
25. FICHE ASTM 9-169:  $\beta$ - $Ca_3(PO_4)_2$ , bêta calcium orthophosphate.