



SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET AFFINEMENT STRUCTURAL DES FLUOROAPATITES MIXTES BARYUM-PLOMB

A. Aissa^a, B. Badraouia^a, N. Fattah^b, M. Debbabia^{a*}.

^a *Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux, École Nationale d'Ingénieurs de Monastir, 5019 Monastir, Tunisie*

^b *Centre de Recherches de la Compagnie de Phosphate de Gafsa, 2112 Mélaoui, Tunisie*

(Reçu le 2 Juillet 2003, accepté le 30 Avril 2004)

RESUME : Une série de solutions solides de fluoroapatites mixtes baryum-plomb de formule générale :

$Ba_{(10-x)}Pb_x(PO_4)_6F_2$ avec $0 \leq x \leq 10$, a été synthétisée par la méthode de double décomposition et caractérisée par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge et par analyse chimique. L'affinement structural par la méthode de Rietveld montre que le remplacement du baryum par le plomb entraîne une diminution des paramètres cristallins a et c , et que la substitution du plomb est préférentielle dans le site cristallographique S(1) et provoque un déplacement des ions F^- tout le long de l'axe z dans la structure de ces apatites.

La substitution du baryum par le plomb montre une diminution des fréquences de vibrations des bandes infrarouge du groupement PO_4 . En outre, la bande observée vers 300 cm^{-1} est attribuée aux élongations de la liaison M(2)-F.

Mots clés: Fluoroapatites / méthode de Rietveld / site cristallographique / spectroscopie IR

ABSTRACT: Mixed barium-lead fluoroapatites $Ba_{(10-x)}Pb_x(PO_4)_6F_2$ with $0 \leq x \leq 10$ were prepared by precipitation in aqueous medium using double decomposition method. They were investigated by X-ray powder diffraction, infrared spectroscopy and chemical analysis. The structural refinement, by X-ray powder pattern fitting using Rietveld method indicate that the progressive replacement of barium by lead in the apatitic structure, leads to a slight decrease in the crystallographic parameters a and c following the Vegard's law and a shift of F^- ions outside the center of triangle formed by M(2) atoms. The cationic repartition between the two crystallographic sites indicate a clear preference of lead for the S(1) site, in agreement with its smaller ionic radii. Through the substitution, a slight-wavenumber shift of the IR absorption bands characteristic of PO_4 internal modes toward lower frequencies is observed, in agreement with the growth of covalent character of M-O bonds. The low wavenumber bands around 300 cm^{-1} may be assigned to a " ν_3 type stretching" of the M_2 -F unit.

Keywords: Fluoroapatites / Rietveld method / crystallographic sites / IR spectroscopy

I. INTRODUCTION

Les apatites, de formule générale $M_{10}(PO_4)_6X_2$ où M est un métal bivalent et X un ion halogénure ou un groupement hydroxyle, constituent une source importante de phosphore, la matière première des engrais phosphatés et le composant principal des os et des dents [1,2].

Parmi les produits de synthèse, nombreux sont ceux que l'on utilise pour leurs propriétés physico-chimiques comme catalyseurs, détecteurs de gaz, conducteurs ioniques (anioniques et cationiques)...[3]

Du point de vue structural, ces composés dérivent de la fluoroapatite phosphocalcique $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ cristallisant dans le système hexagonal, avec le groupe d'espace $P6_3/m$ [4, 5]. Les ions Ca^{2+} sont localisés dans deux sites cristallographiques différents qui se distinguent par leur symétrie ponctuelle, C_3 pour le site S(1) et C_s pour le site S(2), et leur multiplicité, 4 pour le site S(1) et 6 pour le site S(2) [6].

* correspondant, e-mail : mongi.debbabi@enim.rnu.tn



Les Ca(1) sont situés le long de l'axe ternaire de la maille et sont entourés de neuf oxygènes, six oxygènes sont à une distance moyenne Ca-O de 2,429 Å, alors que les trois autres sont à une distance de 2,805 Å.

Les Ca(2) sont situés autour de l'axe sénaire hélicoïdal, en triangles équilatéraux décalés, aux côtes $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$, avec les ions F⁻ au centre de ces triangles, et sont entourés de six oxygènes et un fluor [7].

Les apatites sont connues pour leur capacité à accepter un grand nombre de substitutions cationiques ou anioniques dans leur réseau, conduisant à la formation de solutions solides totales ou partielles. Dans ce cadre il apparaît intéressant d'étudier l'effet de la substitution entre cations bivalents sur la structure apatitique et surtout la variation des paramètres cristallins ainsi que la répartition des substituants entre les deux sites d'accueil S(1) et S(2).

Dans cette étude, qui fait partie d'une étude globale sur les hydroxy et fluoroapatites mixtes de cations bivalents [8-12], nous présentons les résultats concernant la synthèse, les analyses chimiques, l'affinement structural par la méthode de Rietveld, ainsi que ceux de l'étude par spectroscopie d'absorption infrarouge des apatites mixtes Ba-Pb.

II. SYNTHÈSE

Les fluoroapatites baryum-plomb ont été préparées en milieu aqueux par la méthode de double décomposition [10,13]. Pour cela, une solution (notée A) contenant les deux cations métalliques en proportions variables et de concentration globale 0,2 M est ajoutée, goutte à goutte, à une solution (notée B) contenant de l'hydrogénophosphate diammonique et du fluorure d'ammonium de concentration 0,2 M en ion phosphate et 0,15 M en ion fluorure. Le mélange est porté à l'ébullition sous reflux (100°C), et ceci sous balayage d'azote pour empêcher l'introduction de CO₂ provenant de l'air. Le pH de précipitation est maintenu à environ 11 par ajouts successifs d'une solution ammoniacale (28% en masse). A la fin de l'addition le solide en suspension est laissé en maturation au contact de la solution mère pendant une heure, tout en maintenant l'ébullition. Après filtration, le précipité obtenu est séché à l'étuve à 100 °C puis calciné vers 500°C afin de favoriser son état de cristallinité.

Les diffractogrammes des RX des phases obtenues par la méthode de double décomposition montrent qu'il s'agit de solutions solides de structure apatitique, de formule générale Ba_(10-x)Pb_x(PO₄)₆F₂ avec 0 ≤ x ≤ 10.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

1. Analyses chimiques

Les résultats des dosages chimiques [8], des éléments dans l'ensemble des apatites préparées sont rapportés dans le tableau I. Le rapport (Ba+Pb/P) est voisin de 1,667 (rapport stœchiométrique théorique), ce qui permet de conclure que les phases obtenues correspondent à des fluoroapatites sensiblement stœchiométriques. En outre, les teneurs des deux cations métalliques sont très voisines de celles prévues par la synthèse.

Pour simplifier, les fluoroapatites mixtes seront désignées par la suite sous la notation Ba_(10-x)Pb_xFAp, x correspondant aux proportions de la synthèse.

2. Analyse structurale par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de diffraction des rayons X ont été obtenus au moyen d'un diffractomètre PHILIPS PW 1710. La gamme angulaire explorée est comprise entre 15 et 100° en 2-thêta, avec un pas de 0,03 degré et un temps de comptage de 15 secondes.

L'affinement structural des fluoroapatites mixtes a été réalisé par la méthode de Rietveld [14] au moyen du programme DBWS 9411[15]. Ainsi, le groupe d'espace (P63/m, n. 176) [4], les

paramètres de maille, les positions atomiques et les facteurs de Debye_Waller des atomes de la fluoroapatite $Ba_{10}FAp$ sont introduits comme modèle structural initial pour l'apatite de plus faible teneur en Pb [16]. Ensuite, ces paramètres affinés sont utilisés comme modèle initial pour l'apatite de teneur en Pb immédiatement supérieure et ainsi de suite.

Tableau I : Résultats des analyses chimiques des fluoroapatites mixtes baryum-plomb

x (Synthèse)	x (Analyse)	% Pondéral en phosphore	Rapport atomique (Ba+Pb)/P	Nombre de F par maille
0,0	0,00	9,38	1,674	2,02
1,0	0,98	9,07	1,671	1,93
2,0	2,04	8,73	1,682	1,91
3,0	2,93	8,52	1,662	1,97
4,0	3,95	8,21	1,665	1,95
5,0	4,97	7,86	1,667	2,01
6,0	6,02	7,23	1,669	2,03
7,0	7,05	7,46	1,649	1,94
8,0	7,94	7,30	1,677	1,97
9,0	9,07	7,18	1,651	1,99
10,0	10,00	6,93	1,669	1,89

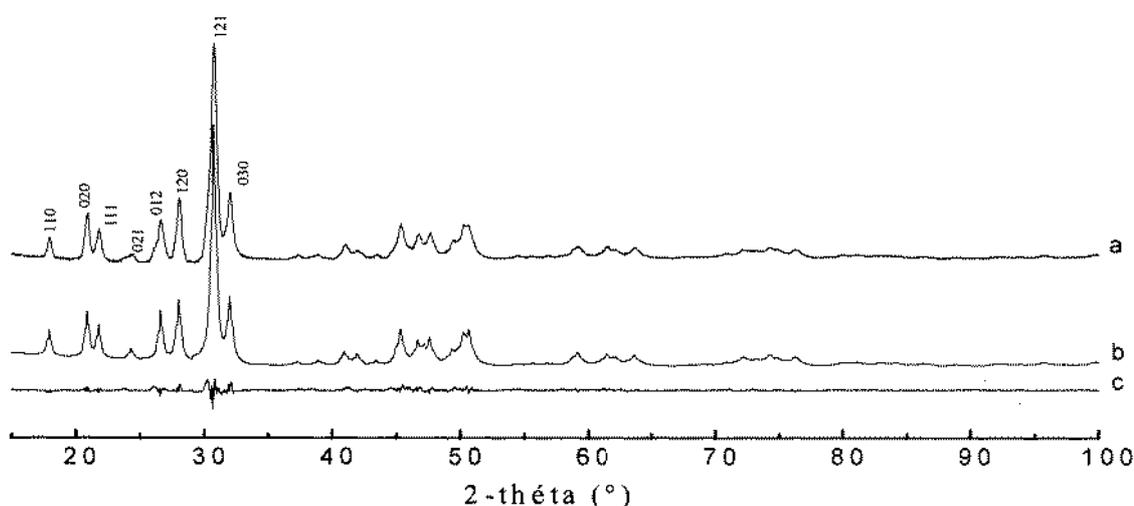


Figure 1 : Diagrammes de diffraction des rayons X de Ba_4Pb_6FAp . (a) expérimental ; (b) calculé ; (c) différence.

Parmi les paramètres pouvant être affinés certains affectent fortement le déroulement de l'affinement, il faut donc les affiner en premier (facteur d'échelle, premier terme du polynôme du fond continu, décalage du zéro et paramètres de la maille, a et c), tandis que d'autres n'y contribuent que faiblement et doivent par conséquent n'être affinés que dans les dernières étapes de l'affinement (largeur du profil des raies (U, V et W), paramètre d'asymétrie, positions atomiques et facteurs d'occupation). Dans les derniers cycles on libère tous les paramètres ajustables.

L'affinement structural, à partir des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre (figure 1), montre une diminution des paramètres cristallins de la maille, résultat du



remplacement d'un cation par un autre de rayon ionique plus faible ($rBa^{2+}=1,49\text{\AA}$ et $rPb^{2+}=1,33\text{\AA}$ pour la coordinance six) [17].

La variation de ces paramètres en fonction de la teneur en plomb est sensiblement linéaire (figure 2) et suit la loi de Végard [18] selon les équations suivantes :

$$a=(10,167-0,038x) \text{ \AA} \quad \sigma(0,007 \text{ \AA})$$

$$c=(7,719-0,045x) \text{ \AA} \quad \sigma(0,032 \text{ \AA})$$

Où $x = \frac{Pb}{(Pb + Ba)} \times 10$ et σ : déviation standard

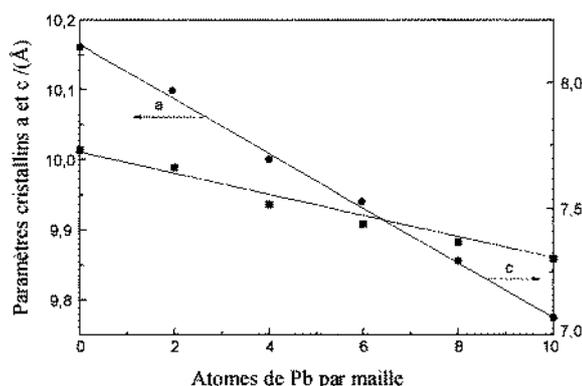


Figure 2 : Paramètres de la maille a et c en fonction du nombre d'atomes Pb par maille.

Dans le tableau II sont reportés les positions atomiques et les facteurs d'occupation de quelques phases apatitiques obtenues. L'examen de ce tableau, montre que la seule variation notable concerne les ions F^- qui s'écartent de la position $(0, 0, \frac{1}{4})$ en dehors des triangles formés par les cations de type $M(2)$.

Ce déplacement augmente régulièrement en passant de la fluoroapatite de baryum à celle de plomb, malgré l'augmentation de la teneur en cation le moins volumineux (figure 3). En effet pour la fluoroapatite de baryum $Ba_{10}FAP$ avec un rayon ionique $rBa^{2+}=1,49\text{\AA}$, l'ion fluorure est à la position $(0, 0, 0,285)$ alors qu'il est à la position $(0, 0, \frac{1}{2})$ pour la fluoroapatite du plomb $Pb_{10}FAP$ avec $rPb^{2+}=1,33\text{\AA}$. Ce même phénomène a été observé dans le cas des hydroxyapatites pour le déplacement des groupements OH^- en dehors du triangle des ions $M^{2+}(2)$, qui est plus accentué pour Pb^{2+} que Ba^{2+} [19]. Il apparaît donc que cette variation dépend essentiellement de la polarisabilité des cations, plutôt que de leur taille et s'explique par une faible affinité de F^- et OH^- (bases dures) pour Pb^{2+} (acide mou).

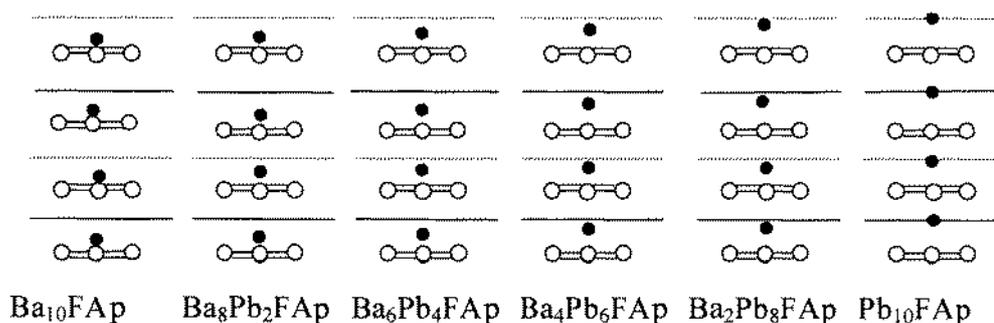


Figure 3 : Déplacement des ions F^- le long de l'axe z



Tableau II : Positions atomiques et facteurs d'occupation des fluoroapatites Ba-Pb

	x	y	z	F.O
Ba₁₀FAP R_p = 5,31 R_{wp} = 6,90				
M(1)	0,3333	0,6667	-0,0002(2)	0,3333
M(2)	0,2581(4)	0,0194(3)	0,2500	0,5000
P	0,0316(4)	0,6328(2)	0,2500	0,5000
O(1)	-0,141(2)	0,514(3)	0,2500	0,5000
O(2)	0,115(2)	0,539(5)	0,2500	0,5000
O(3)	0,071(3)	0,732(2)	0,088(4)	1,0000
F	0,0000	0,0000	0,285(3)	0,1667
Ba₈Pb₂FAP R_p = 6,52 R_{wp} = 8,64				
M(1)	0,3333	0,6667	-0,0012(1)	0,1142
M(2)	0,2567(3)	0,0183(3)	0,2500	0,0508
P	0,0419(1)	0,6326(2)	0,2500	0,5000
O(1)	-0,136(6)	0,518(3)	0,2500	0,5000
O(2)	0,121(2)	0,546(6)	0,2500	0,5000
O(3)	0,074(4)	0,730(2)	0,084(5)	1,0000
F	0,0000	0,0000	0,344(2)	0,1667
Ba₆Pb₄FAP R_p = 5,94 R_{wp} = 7,75				
M(1)	0,3333	0,6667	-0,0003(2)	0,2033
M(2)	0,2503(2)	0,0137(3)	0,2500	0,1308
P	0,0351(3)	0,6208(2)	0,2500	0,5000
O(1)	-0,141(3)	0,522(4)	0,2500	0,5000
O(2)	0,138(8)	0,545(3)	0,2500	0,5000
O(3)	0,079(5)	0,715(8)	0,081(6)	1,0000
F	0,0000	0,0000	0,419(4)	0,1667
Ba₄Pb₆FAP R_p = 7,58 R_{wp} = 9,68				
M(1)	0,3333	0,6667	0,0002(2)	0,2549
M(2)	0,2432(3)	0,0055(2)	0,2500	0,2433
P	0,0269(2)	0,6207(2)	0,2500	0,5000
O(1)	-0,135(4)	0,519(5)	0,2500	0,5000
O(2)	0,110(5)	0,532(4)	0,2500	0,5000
O(3)	0,074(6)	0,719(3)	0,079(2)	1,0000
F	0,0000	0,0000	0,458(4)	0,1667
Ba₂Pb₈FAP R_p = 9,75 R_{wp} = 11,43				
M(1)	0,3333	0,6667	0,0042(2)	0,2866
M(2)	0,2392(3)	0,0002(2)	0,2500	0,3775
P	0,0281(1)	0,6197(2)	0,2500	0,5000
O(1)	-0,143(5)	0,515(3)	0,2500	0,5000
O(2)	0,098(4)	0,527(3)	0,2500	0,5000
O(3)	0,081(5)	0,718(6)	0,078(2)	1,0000
F	0,0000	0,0000	0,479(3)	0,1667
Pb₁₀FAP R_p = 6,67 R_{wp} = 9,10				
M(1)	0,3333	0,6667	0,0016(2)	0,3333
M(2)	0,2373(3)	0,0042(3)	0,2500	0,5000
P	0,402(3)	0,3791(2)	0,2500	0,5000
O(1)	0,335(2)	0,484(3)	0,2500	0,5000
O(2)	0,581(5)	0,487(3)	0,2500	0,5000
O(3)	0,356(1)	0,276(4)	0,419(4)	1,0000
F	0,0000	0,0000	0,497(3)	0,1667

$$R_p = 100 \left\{ \frac{\sum |Y_{oi} - Y_{ci}|}{\sum Y_{oi}} \right\}$$

$$R_{wp} = 100 \left\{ \frac{\sum W_i (Y_{oi} - Y_{ci})^2}{\sum W_i (Y_{oi})^2} \right\}^{1/2}$$



L'affinement des facteurs d'occupation a porté uniquement sur les cations métalliques Ba^{2+} et Pb^{2+} en supposant initialement que ces deux cations sont susceptibles d'occuper équitablement les deux sites cationiques. Il en résulte que la répartition du plomb dans les deux sites cationiques n'est pas statistique, mais préférentielle dans le site S(1) (tableau III).

En effet, le taux d'occupation correspondant au site S(1) est toujours supérieur à celui correspondant à la répartition statistique et l'écart à la répartition statistique diminue lorsque la teneur en plomb augmente (figure 4). Ceci peut s'expliquer sur la base des rayons des deux cations, en relation avec les distances métal-métal plus courtes en site S(1) par rapport au site S(2). En outre, en site S(2) les cations sont disposés selon des triangles équilatéraux en empilement compact, alors qu'au site S(1), ils sont strictement alignés en colonnes, ce qui peut causer des fortes répulsions dans le cas des cations plus volumineux [11].

Tableau III : Distribution des ions plomb dans les deux sites S(1) et S(2)

	Distribution selon l'affinement (A)		Distribution statistique (B)		(A-B/B)	
	S(1)	S(2)	S(1)	S(2)	S(1)	S(2)
Ba_9Pb_1FAp	0,90	0,12	0,41	0,61	+1,19	-0,80
Ba_8Pb_2FAp	1,37	0,61	0,79	1,19	+0,73	-0,48
Ba_6Pb_4FAp	2,44	1,57	1,60	2,40	+0,52	-0,35
Ba_4Pb_6FAp	3,07	2,92	2,39	3,60	+0,28	-0,19
Ba_2Pb_8FAp	3,44	4,53	3,18	4,79	+0,08	-0,05
Ba_1Pb_9FAp	3,88	5,11	3,60	5,40	+0,08	-0,05

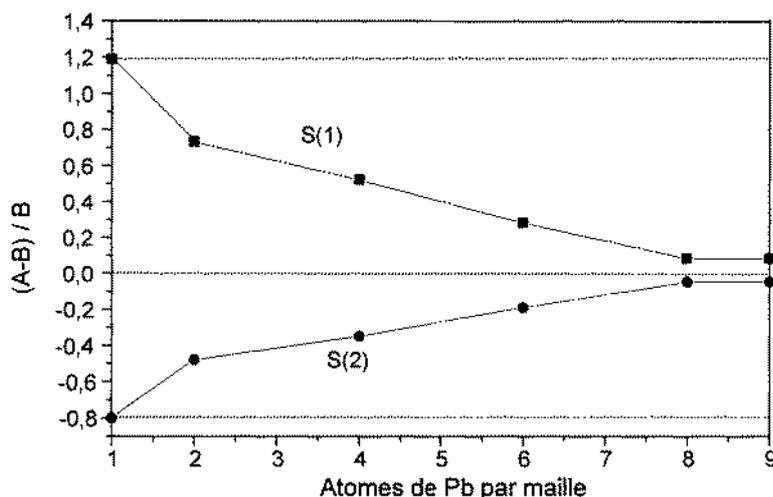


Figure 4 : Ecart à la répartition statistique des ions Pb^{2+}

Les valeurs des distances P-O, M(1)-O, M(2)-O et M-M calculées à l'aide du programme DIAMOND [20](tableau VI) diminuent quand le taux du plomb dans la fluoroapatite augmente, en accord avec la diminution des paramètres cristallins de la maille [21].

Par ailleurs, la distance M(2)-F augmente de plus en plus que l'apatite s'enrichit en Pb^{2+} , vu que les ions fluorure s'éloignent du centre du triangle formé par les cations de type M(2).

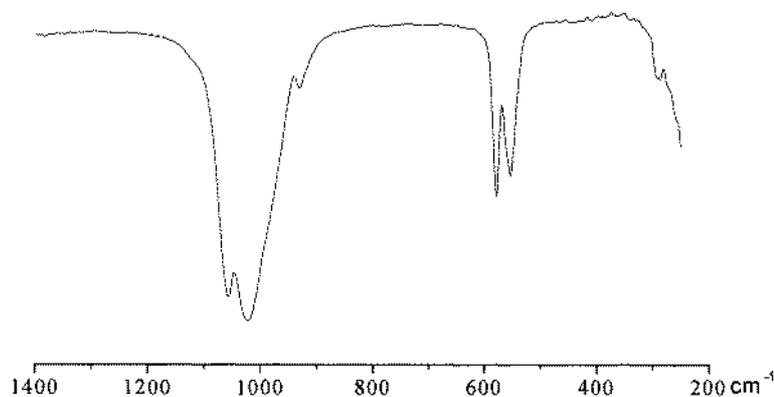
Tableau IV : Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans les fluoroapatites mixtes baryum-plomb

	Ba₁₀FAp	Ba₈Pb₂FAp	Ba₆Pb₄FAp	Ba₄Pb₆FAp	Ba₂Pb₈FAp	Pb₁₀FAp
P-O(1)	1,55(4)	1,56(2)	1,53(2)	1,41(4)	1,47(4)	1,46(2)
P-O(2)	1,56(3)	1,43(4)	1,55(4)	1,47(3)	1,40(6)	1,53(3)
P-O(3)x(2)	1,53(4)	1,53(5)	1,51(3)	1,53(2)	1,52(1)	1,51(2)
<P-O>	1,54	1,52	1,52	1,49	1,48	1,50
M(1)-O(1)	2,71(4)	2,71(1)	2,67(1)	2,66(4)	2,62(1)	2,55(2)
M(1)-O(2)	2,73(4)	2,67(1)	2,62(3)	2,68(1)	2,71(3)	2,75(1)
M(1)-O(3)	3,13(5)	3,03(2)	2,87(6)	2,92(3)	2,84(2)	2,86(3)
<M(1)-O>	2,85	2,80	2,72	2,75	2,72	2,72
M(2)-O(1)	2,93(6)	2,90(2)	2,86(3)	3,02(1)	3,01(2)	2,98(1)
M(2)-O(2)	2,64(2)	2,67(2)	2,58(5)	2,56(3)	2,51(2)	2,39(3)
M(2)-O(3)	2,71(2)	2,67(3)	2,67(2)	2,63(1)	2,64(4)	2,62(2)
M(2)-O(3)	2,85(3)	2,83(5)	2,88(4)	2,78(6)	2,73(5)	2,64(4)
<M(2)-O>	2,78	2,76	2,76	2,73	2,71	2,65
M(2)-F	2,56(7)	2,58(7)	2,75(2)	2,84(3)	2,91(1)	2,92(2)
M(2)-M(2)	4,39(6)	4,31(2)	4,22(1)	4,14(2)	4,08(2)	3,98(3)
M(1)-M(2)	4,23(1)	4,18(2)	4,21(6)	4,25(3)	4,24(3)	4,22(2)
M(1)-M(1)	3,86(4)	3,81(3)	3,75(3)	3,71(2)	3,61(2)	3,63(1)

3. Spectroscopie infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge des produits synthétisés ont été enregistrés sur un spectromètre à transformée de Fourier BIORAD (FTC 6000), dont le domaine spectral s'étend de 4000 à 250 cm⁻¹.

Ces spectres sont caractéristiques des apatites en général et plus particulièrement d'une fluoroapatite. Sur la figure 5 est représenté, comme exemple, le spectre de la phase mixte Ba₆Pb₄FAp. Les bandes généralement rencontrées dans ces phases apatitiques et leurs attributions sont regroupées dans le tableau V. On remarque en outre l'absence des bandes dues aux vibrations des ions hydroxyle (OH⁻) ainsi que celles des impuretés telle que les ions CO₃²⁻ (1410-1450 ; 860-885 cm⁻¹) et HPO₄²⁻ (1180-1200 cm⁻¹).


Figure 5 : Spectre d'absorption infrarouge de la phase mixte Ba₆Pb₄FAp



En examinant l'évolution des différentes bandes de vibration du groupement PO_4 , on constate qu'elles se déplacent vers les faibles nombres d'onde avec l'augmentation de la teneur en plomb dans la maille. Cette évolution peut s'expliquer par la plus grande polarisabilité de Pb^{2+} , conduisant à une augmentation du caractère covalent des liaisons M-O et un affaiblissement des liaisons P-O.

Outre les bandes caractéristiques du groupement PO_4 , on note l'apparition d'une bande vers 300 cm^{-1} associée aux élongations ν_3 des liaisons M(2)-F [22]. L'éclatement de cette bande pour des phases intermédiaires est dû essentiellement à l'hétérogénéité de l'environnement cationique du fluor allant de trois Ba, zéro Pb à trois Pb, zéro Ba. Toutefois, son absence pour des phases riches en Pb, trouve sa justification sur la base de l'augmentation des distances M(2)-F.

Tableau V : Attribution des bandes IR et leurs positions (cm^{-1}) dans les apatites Ba-PbFAP

	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	$\nu_3(\text{M}(2)\text{-F})$
Ba_{10}FAP	934	444	1055-1026-1005	581-563-553	293
$\text{Ba}_9\text{Pb}_1\text{FAP}$	934	444	1062-1047-1012	479-563-553	293
$\text{Ba}_8\text{Pb}_2\text{FAP}$	933	443	1059-1041-1018	580-562-554	294
$\text{Ba}_7\text{Pb}_3\text{FAP}$	932	443	1058-1033-1011	579-552	293-301
$\text{Ba}_6\text{Pb}_4\text{FAP}$	932	441	1056-1031-1013	579-550	324-301
$\text{Ba}_5\text{Pb}_5\text{FAP}$	932	439	1052-1028-1008	578-549	324-301
$\text{Ba}_4\text{Pb}_6\text{FAP}$	931	439	1050-1006	577-547	*
$\text{Ba}_3\text{Pb}_7\text{FAP}$	931	438	1046-1002	575-546	*
$\text{Ba}_2\text{Pb}_8\text{FAP}$	930	437	1041-993	573-545	*
$\text{Ba}_1\text{Pb}_9\text{FAP}$	*	435	938-992	572-544	*
Pb_{10}FAP	*	434	1033-988	569-542	*

IV. CONCLUSION

La synthèse par voie humide a permis de préparer une série de solutions solides totale des fluoroapatites baryum-plomb. L'affinement structural des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre, montre que la répartition cationique entre les deux sites cristallographiques est non statistique, mais obéit à un effet stérique. Ainsi le plomb de plus petit rayon ionique préfère l'occupations des sites S(1). En outre, la forte polarisabilité du plomb, est à l'origine d'un déplacement des ions fluorures le long de l'axe z.

Les spectres d'absorption infrarouge dénotent de la pureté de toutes les phases obtenues. Le déplacement progressif des modes internes de vibration du groupement PO_4^{3-} a été corrélé à la polarisabilité des cations et au caractère des liaisons métal-oxygène.

L'apparition de la bande à faibles fréquences est associée aux élongations des liaisons M(2)-F, sa disparition au delà de la composition $x=5$ est justifiée par l'allongement des distances M(2)-F pour les phases riches en plomb.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] K. Tusuchiya, *J. Keio, Med.* **1972**, 18, 181.
- [2] A. Yamada, *Kitakouto Igaku.* **1982**, 32, 115.
- [3] A. Laghzizil, Bouhaouss A., Ferhat M., *Journal de l'Association Marocaine des Chercheurs sur les Phosphates.* **1999**, 1, 58-61.



- [4] D. McConnel., *Apatites Applied Mineralogy Springer, New York, Vienna*. **1963**, 5.
- [5] J.C. Elliot, *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*, Elsevier, Amsterdam, **1994**.
- [6] M. I. Kay, R. A. Young, A. S. Ponsler., *Nature*. **1964**, 204, 1050-1052.
- [7] A. Bigi, G. Falini, E. Foresti, M. Gazzano, A. Ripamonti, N. Roveri, *Acta Cryst.* **1996**, B52, 87.
- [8] A. Hamad., B. Badraoui, M. Debbabi, *J. Soc. Chim. Tunisi.*, **2003**, 5, 115-124.
- [9] A. Aissa. Hamad, B. Badraoui, M. Debbabi, *J. Soc. Alger. Chim.*, **2003**, 13(1), 131-140.
- [10] B. Badraoui, R. Thouvenot, M. Debbabi, *C. R. Hebd. Acad. Sc. Serie IIC*. **2000**, 31, 7-12.
- [11] B. Badraoui, A. Bigi, M. Debbabi, M. Gazzano, N. Roveri, Touvenot R., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 5, 1261-1267.
- [12] B. Badraoui, A. Bigi, M. Debbabi, M. Gazzano, N. Roveri, Touvenot R., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 5, 1864-1870.
- [13] A. Bigi, M. Gazzano, A. Ripamonti, E. Foresti, N. Roveri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 241.
- [14] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, **1969**, 2, 65-71.
- [15] R. A. Young, A. Sakthivel, T. S. Moss, C. O. Pavia-Santos, *J. Appl. Cryst.*, **1995**, 28, 366-367.
- [16] M. Mathew, I. Mayer, B. Dickens, L. W. Schroeder, *J. Solid. State. Chem.*, **1979**, 28, 79-95.
- [17] D. Shannon, C. T. Prewitt., *Acta Cryst.*, **1969**, B25, 295 et **1970**, B26, 1046.
- [18] L. Végard, *Z. Physik.*, **1922**, 9, 395-410.
- [19] B. Badraoui, *Thèse de Doctorat Faculté des Sciences de Monastir-Tunisie* **2001**.
- [20] Diamond Visual Crystal Structure Information System©**1995-1997** Klaus Brandenburg.
- [21] J. L. Lacout, A. Nounah, M. Ferhat, *Ann. Chim. Sci. Mat.* **1998**, 23, 57-60.
- [22] B. O. Fowler., *Inorg Chem.* **1974**, 13, 207-214.