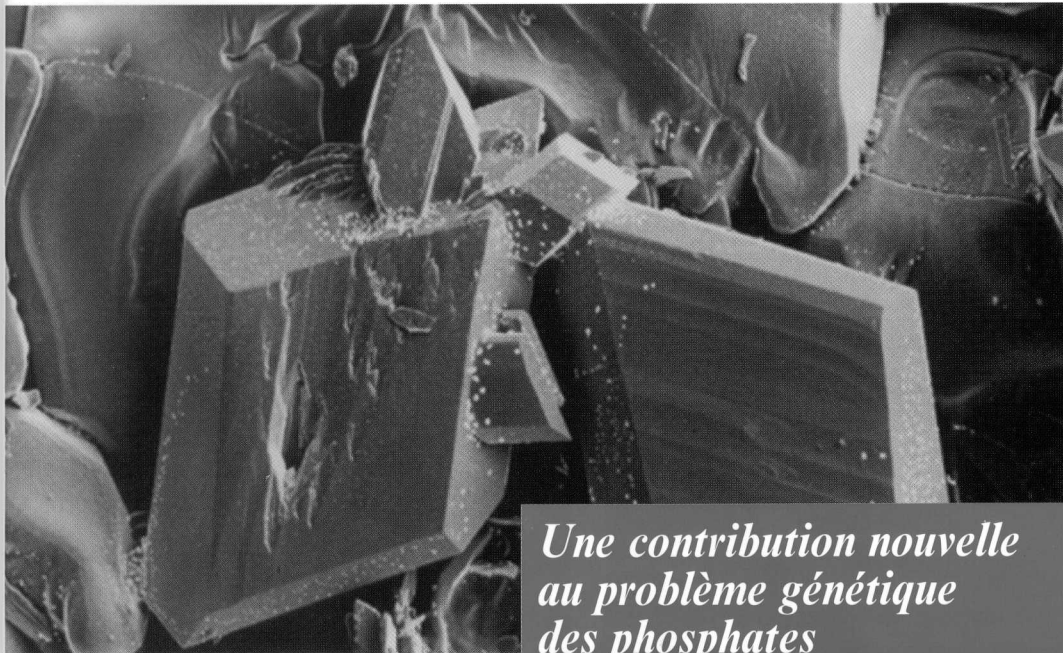


Étude Frédéric Hatert cristallochimique et synthèse hydrothermale des alluaudites



Classe des Sciences
Académie royale de Belgique

*Une contribution nouvelle
au problème génétique
des phosphates
de fer et de manganèse
dans les pegmatites granitiques
et, partant, à celui de
l'évolution de ces gisements*

Frédéric Hatert

Étude cristallographique
et synthèse hydrothermale
des alluaudites

Une contribution nouvelle au problème génétique
des phosphates de fer et de manganèse
dans les pegmatites granitiques et, partant,
à celui de l'évolution de ces gisements



CLASSE DES SCIENCES

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

Impression décidée le 8 novembre 2003
Mémoire de la Classe des Sciences
Collection in-8°, 3^e série
Tome XXI
2004

© 2004, Académie royale de Belgique

Toutes reproductions ou adaptations totales ou partielles de ce livre,
par quelque procédé que ce soit et notamment par photocopie ou microfilm,
réservées pour tous pays.

N° 2021 Dépôt légal 2004/0092/12

ISSN 0365-0936
ISBN 2-8031-0205-6

Communications s.p.r.l.,
imprimeur de l'Académie royale de Belgique, Louvain-la-Neuve

Diffuseur : Académie royale de Belgique
Palais des Académies
rue Ducale, 1, 1000 Bruxelles
Tél. 32/2/550.22.06 - 32/2/550.22.21
Fax 32/2/550.22.05
e.mail : arb@cfwb.be

L'alluaudite est un pho
dans de nombreuses p
lecture atomique compl
niques distincts dont ce
interprétation des analy
contiennent en outre
teneurs. De plus, l'app
étape importante dans
Fe-Mn des pegmatites
nant la stabilité de cett

Le premier objectif
la cristalochimie de la s
tions chimiques plus pr
men du système Na-Mn
dites très oxydées, cou
triangulaire Na-Mn-Fe
grâce à la méthode de R
NaMnFe³⁺₂(PO₄)₃, et s
en évidence la présence
l'alluaudite naturelle de
Mössbauer a égalemen
tés de Fe²⁺ dans l'allu
Na₂Mn₂Fe³⁺(PO₄)₃ ne c
de comportement indic
pas seulement contrôl
influencé par des facteu

Résumé

L'alluaudite est un phosphate sodique de fer et de manganèse, observé dans de nombreuses pegmatites granitiques à éléments rares. L'architecture atomique complexe de ce minéral, comprenant quatre sites cationiques distincts dont certains peuvent être lacunaires, rend difficile l'interprétation des analyses chimiques des alluaudites naturelles, qui contiennent en outre de nombreux éléments chimiques en faibles teneurs. De plus, l'apparition de l'alluaudite est identifiée comme une étape importante dans l'évolution génétique affectant les phosphates Fe-Mn des pegmatites granitiques, alors qu'aucune information concernant la stabilité de cette structure n'est disponible actuellement.

Le premier objectif de ce travail est de poursuivre l'exploration de la cristalochimie de la structure alluaudite et de l'étendre à des compositions chimiques plus proches de celles rencontrées dans la nature. L'examen du système Na-Mn-Fe³⁺-P-O a ainsi permis de synthétiser des alluaudites très oxydées, couvrant près de 25 % de la surface du digramme triangulaire Na-Mn-Fe³⁺. Des affinements structuraux sur monocristal et grâce à la méthode de Rietveld, réalisés notamment sur l'alluaudite-Na□, NaMnFe³⁺₂(PO₄)₃, et sur la varulite-NaNa, Na₂Mn₂Fe³⁺(PO₄)₃, ont mis en évidence la présence de sodium sur un site différent de ceux décrits dans l'alluaudite naturelle de Buranga, Rwanda. Une étude par spectroscopie Mössbauer a également permis de détecter la présence de faibles quantités de Fe²⁺ dans l'alluaudite NaMnFe³⁺₂(PO₄)₃, alors que le composé Na₂Mn₂Fe³⁺(PO₄)₃ ne contient aucune trace de ce cation. Cette différence de comportement indique que le rapport Fe²⁺/Fe³⁺ des alluaudites n'est pas seulement contrôlé par la fugacité d'oxygène, mais est également influencé par des facteurs structuraux, à savoir la taille du site M(2).

Le second objectif de ce mémoire est d'obtenir des informations sur la stabilité de la structure alluaudite, à l'aide des techniques de synthèse hydrothermale. L'examen de la solution solide $\text{Na}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}^{2+}_x)_2\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3$ a montré qu'à 1 kbar et sous une fugacité d'oxygène contrôlée par le tampon NNO, les alluaudites $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{MnFe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Na}_2\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3$ sont monophasées en-dessous de 350-400, 450-500 et 550-600°C, respectivement. Au-dessus de ces températures, une association alluaudite + maricite est observée. La limite entre ces deux domaines définit les températures maximales atteintes par les alluaudites dans les pegmatites granitiques, puisque la maricite n'a jamais été observée dans un tel contexte géologique. La stabilité de l'alluaudite jusqu'à une température de 600°C, sans maricite, confirmerait par conséquent l'existence d'alluaudites primaires. Les données obtenues sur les alluaudites, les fillowites et les composés appelés « phase X », indiquent que les températures élevées favorisent la cristallisation des termes enrichis en fer, alors que les températures plus basses provoquent plutôt l'apparition de termes manganésifères. Cette observation est en bon accord avec celles réalisées sur de nombreux minéraux pegmatitiques, comme par exemple sur les phosphates de la série triphylite-lithiophilite.

Finalement, quelques essais préliminaires ont été réalisés dans le système Na-Li-Mn-Fe²⁺-Fe³⁺-P-O, en utilisant les compositions chimiques des alluaudites et des triphylites des pegmatites de Buranga, Kibingo (Rwanda) et Hagendorf-Süd (Allemagne) comme compositions de départ. Une association alluaudite + triphylite a été obtenue à 400 et 500°C (1 kbar, NNO), alors que la maricite apparaît comme phase supplémentaire à 600°C. La paragenèse alluaudite + triphylite, observée dans certaines pegmatites granitiques, s'est par conséquent mise en place à des températures inférieures à 600°C.

Mots-clés : alluaudite, phosphate sodique de Fe et Mn, cristallochimie, stabilité, pegmatites granitiques.

Abstract

Alluaudite designates a Na-Mn-Fe-bearing phosphate mineral which is known to occur in rare-element granitic pegmatites. Because the crystal structure of this mineral is very complex, and because it always contains small amounts of cations such as Li, K, Ca, Zn or Al, it is very difficult to make an accurate interpretation of the chemical analyses of natural alluaudites. Moreover, no data are available on the stability of the alluaudite structure, whereas the crystallisation of this mineral constitutes an important step in the genetic processes affecting the granitic pegmatites.

The first goal of the investigation of the alluaudite structure in the Na-Mn-Fe³⁺-P-O system, with 25% of the Na-Mn-Fe³⁺ Rietveld structure $\text{NaMnFe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_3$, indicate the occurrence of this structure from those described by Mössbauer spectral studies. The presence of small amounts of $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3$ in the alluaudite behaviour demonstrates that the oxygen fugacity is controlled by the oxygen potential of the $M(2)$ crystallographic sites.

The second goal of the study is the stability of the alluaudite structure under hydrothermal techniques. The study has shown that alluaudite is stable with maricite, when the oxygen fugacity in the domains is localised in the alluaudite. For the composition $\text{Na}_2\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3$ observed in granitic pegmatites at minimum temperatures, alluaudite crystallises preferentially with synthetic alluaudites, for the other compounds crystallised with maricite. This observation is in agreement with the behaviour of maricite minerals, like maricite.

Finally, a few preliminary experiments in the Fe³⁺-P-O system, with compositions of alluaudite and triphylite from Hagendorf-Süd (Germany) as starting compositions, observed at 400 and 500°C, show a supplementary phase, maricite, during paragenesis, observed in the alluaudite crystallised at temperatures above 600°C.

Key-words : alluaudite, crystal chemistry, stability, granitic pegmatites.

air des informations
 e des techniques de
 solution solide
 r et sous une fuga-
 IO, les alluaudites
 $\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3$ sont
 550-600°C, respecti-
 ciation alluaudite +
 domaines définit les
 tes dans les pegma-
 é observée dans un
 jusqu'à une tempé-
 nséquent l'existence
 les alluaudites, les
 uent que les tempé-
 mes enrichis en fer,
 plutôt l'apparition
 en bon accord avec
 itiques, comme par
 thiophilite.

réalisés dans le sys-
 positions chimiques
 e Buranga, Kibingo
 e compositions de
 té obtenue à 400 et
 t comme phase sup-
 triphylite, observée
 conséquent mise en

Mn, cristallographie,

te mineral which is
 Because the crystal
 se it always contains
 Al, it is very difficult
 analyses of natural
 stability of the allu-
 mineral constitutes an
 granitic pegmatites.

The first goal of this work is to continue the crystallochemical investigation of the alluaudite structure. The synthesis of phosphates in the Na-Mn-Fe³⁺-P-O system has shown that alluaudite-like compounds cover 25% of the Na-Mn-Fe³⁺ ternary diagram. Single-crystal and X-ray Rietveld structure refinements were performed on alluaudite-Na□, NaMnFe³⁺₂(PO₄)₃, and on varulite-NaNa, Na₂Mn₂Fe³⁺(PO₄)₃. They indicate the occurrence of Na on a crystallographic site which is different from those described in the natural sample from Buranga, Rwanda. A Mössbauer spectral study of synthetic alluaudites shows the presence of small amounts of Fe²⁺ in the compound NaMnFe³⁺₂(PO₄)₃, whereas Na₂Mn₂Fe³⁺(PO₄)₃ does not contain any trace of this cation. This behaviour demonstrates that the Fe²⁺/Fe³⁺ ratio in alluaudites is not only controlled by the oxygen fugacity, but is also influenced by the size of the M(2) crystallographic site.

The second goal of this work is to obtain preliminary data on the stability of the alluaudite structure, with the help of the hydrothermal techniques. The study of the Na₂(Mn_{1-x}Fe²⁺_x)₂Fe³⁺(PO₄)₃ solid solution has shown that alluaudite transforms to a paragenesis alluaudite + maricite, when the temperature increases. The limit between these two domains is localised at 350-400, 450-500, and 550-600°C (1 kbar, NNO), for the compositions Na₂Mn₂Fe³⁺(PO₄)₃, Na₂MnFe²⁺Fe³⁺(PO₄)₃, and Na₂Fe²⁺₂Fe³⁺(PO₄)₃, respectively. Because maricite has never been observed in granitic pegmatite, these temperatures correspond to the maximum temperatures reached by alluaudite in granitic pegmatites. Consequently, alluaudite can occur as a primary phosphate. The data on synthetic alluaudites, fillowites, and « X-phase », indicate that the Mn-rich compounds crystallise at lower temperatures than the Fe-rich compounds. This observation is in good agreement with those realised on other pegmatite minerals, like the phosphates of the triphylite-lithiophilite series.

Finally, a few preliminary runs were performed in the Na-Li-Mn-Fe²⁺-Fe³⁺-P-O system, starting from chemical compositions corresponding to those of alluaudite and triphylite from Buranga, Kibingo (Rwanda), and Hagedorf-Süd (Germany). A paragenesis alluaudite + triphylite was observed at 400 and 500°C (1 kbar, NNO), whereas maricite appears as a supplementary phase at 600°C. Consequently, the alluaudite + triphylite paragenesis, observed in some granitic pegmatites, has probably crystallised at temperatures lower than 600°C

Key-words: alluaudite, Na-Mn-Fe-bearing phosphate mineral, crystal chemistry, stability, granitic pegmatites.