

Etude, par spectroscopie Mössbauer, du comportement du fer dans des alluaudites synthétiques

Frédéric HATERT¹, Raphaël P. HERMANN², Gary J. LONG³, André-Mathieu FRANSOLET¹ & Fernande GRANDJEAN²

¹Laboratoire de Minéralogie, B18, Université de Liège, B-4000 Sart-Tilman, Belgique

²Institut de Physique, B5, Université de Liège, B-4000 Sart-Tilman, Belgique

³Department of Chemistry, University of Missouri-Rolla, MO 65409-010, USA

L'alluaudite est un phosphate sodique de manganèse et de fer que l'on rencontre dans certaines pegmatites granitiques. La structure cristalline de ce minéral, déterminée par Moore (1971) sur un échantillon naturel provenant de la pegmatite de Buranga, Rwanda, révèle une architecture atomique complexe, comprenant quatre sites cationiques distincts dont certains peuvent être lacunaires. De plus, la composition chimique des alluaudites naturelles n'est pas simple, car de nombreux cations sont susceptibles d'occuper les différents sites cristallographiques (Moore & Ito, 1979).

Au cours des dix dernières années, de nombreux composés à structure alluaudite ont été synthétisés. Ces études ont démontré la flexibilité de la structure alluaudite, dans laquelle des cations exotiques tels Cd, In, Cr et Ga ont été introduits (Antenucci, 1992 ; Antenucci *et al.*, 1993 et 1995). Toutefois, les problèmes relatifs à la cristallographie des alluaudites naturelles restaient en suspens.

Pour cette raison, Hatert (2002) a envisagé la synthèse d'alluaudites aux compositions plus proches des minéraux naturels. L'examen du système Na-Mn-Fe³⁺-P-O a permis d'obtenir les composés NaMnFe³⁺₂(PO₄)₃, Na_{1,5}Mn_{1,5}Fe³⁺_{1,5}(PO₄)₃ et Na₂Mn₂Fe³⁺(PO₄)₃, et a mis en évidence un vaste domaine compositionnel couvert par les alluaudites. Pour continuer à tester la flexibilité de la structure de type alluaudite et mieux comprendre les modifications qu'elle pourrait subir, des cations monovalents (Li), bivalents (Zn, Cd) et trivalents (Ga, In) ont également été introduits progressivement dans ces composés.

L'étude des alluaudites synthétiques par spectroscopie Mössbauer a tout d'abord permis de mettre en évidence la présence de Fe²⁺ dans le composé NaMnFe³⁺₂(PO₄)₃, alors que l'alluaudite Na₂Mn₂Fe³⁺(PO₄)₃ ne contient aucune trace de ce cation. Puisque ces phases ont été synthétisées dans des conditions similaires, cette différence de comportement ne peut s'expliquer que par des facteurs structuraux. Le site M(2) ne peut être comblé par Fe³⁺, car ce cation est trop petit par rapport à la taille du site cristallographique. Par conséquent, il est nécessaire d'incorporer des cations de plus grande taille sur ce site. Dans le cas du composé NaMnFe³⁺₂(PO₄)₃, une faible quantité de Fe²⁺ occupe M(2). En revanche, ce site est déjà comblé par 0,50 Mn²⁺ dans l'alluaudite Na₂Mn₂Fe³⁺(PO₄)₃, ce qui rend inutile l'incorporation supplémentaire de Fe²⁺.

Les spectres Mössbauer des composés NaMnFe³⁺₂(PO₄)₃ et Na₂Mn₂Fe³⁺(PO₄)₃ montrent également des doublets dont les raies présentent une largeur relativement importante ($\approx 0,45$ mm/s). Cet élargissement s'explique par l'existence de plusieurs configurations locales, conduisant à des environnements légèrement différents autour des atomes de fer localisés sur le site octaédrique M(2) de la structure. Un modèle a par conséquent été développé, basé sur une distribution statistique des atomes au sein de la chaîne d'octaèdres M(1)-M(2). Ce modèle a été appliqué de manière satisfaisante aux alluaudites synthétisées dans le système Na-Mn-Fe³⁺-P-O, mais également aux solutions solides (Na_{1-x}Li_x)MnFe³⁺₂(PO₄)₃ (Hermann *et al.*, 2002) et NaMn(Fe³⁺_{1-x}In_x)₂(PO₄)₃ (Hatert *et al.*, 2003).

- Antenucci, D. (1992): Synthèse et cristallographie de composés à structure alluaudite. Incidences dans les processus d'altération des phosphates Fe-Mn des pegmatites granitiques. Thèse de Doctorat, Université de Liège, 259 p.
- Antenucci, D., Miehe, G., Tarte, P., Schmahl, W.W., Fransolet, A.-M. (1993): Combined X-ray Rietveld, infrared and Raman study of a new synthetic variety of alluaudite, $\text{NaCdIn}_2(\text{PO}_4)_3$. *European Journal of Mineralogy*, **5**, 207-213.
- Antenucci, D., Fransolet, A.-M., Miehe, G., Tarte, P. (1995): Synthèse et cristallographie de $\text{NaCaCdMg}_2(\text{PO}_4)_3$, phosphate nouveau à structure alluaudite sans cation trivalent. *European Journal of Mineralogy*, **7**, 175-181.
- Hatert, F. (2002): Cristallographie et synthèse hydrothermale d'alluaudites dans le système Na-Mn-Fe-P-O: contribution au problème de la genèse de ces phosphates dans les pegmatites granitiques. Thèse de Doctorat, Université de Liège, 247 p.
- Hatert, F., Hermann, R.P., Long, G.J., Fransolet, A.-M., Grandjean, F. (2003) : An X-ray Rietveld, infrared, and Mössbauer spectral study of the $\text{NaMn}(\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x)_2(\text{PO}_4)_3$ alluaudite-like solid solution. *American Mineralogist*, **88**, 211-222.
- Hermann, R.P., Hatert, F., Fransolet, A.-M., Long, G.J., Grandjean, F. (2002) : Mössbauer spectral evidence for next-nearest neighbor interactions within the alluaudite structure of $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$. *Solid State Sciences*, **4**, 507-513.
- Moore, P.B. (1971): Crystal chemistry of the alluaudite structure type: Contribution to the paragenesis of pegmatite phosphate giant crystals. *American Mineralogist*, **56**, 1955-1975.
- Moore, P.B. & Ito, J. (1979): Alluaudites, wyllieites, arrojadites: crystal chemistry and nomenclature. *Mineralogical Magazine*, **43**, 227-235.