

Université de Liège
Faculté des Sciences
Département de Géologie
Laboratoire de Minéralogie



Les phosphates de fer et de manganèse: Une aventure humaine, une aventure scientifique...

Prof. Frédéric Hatert

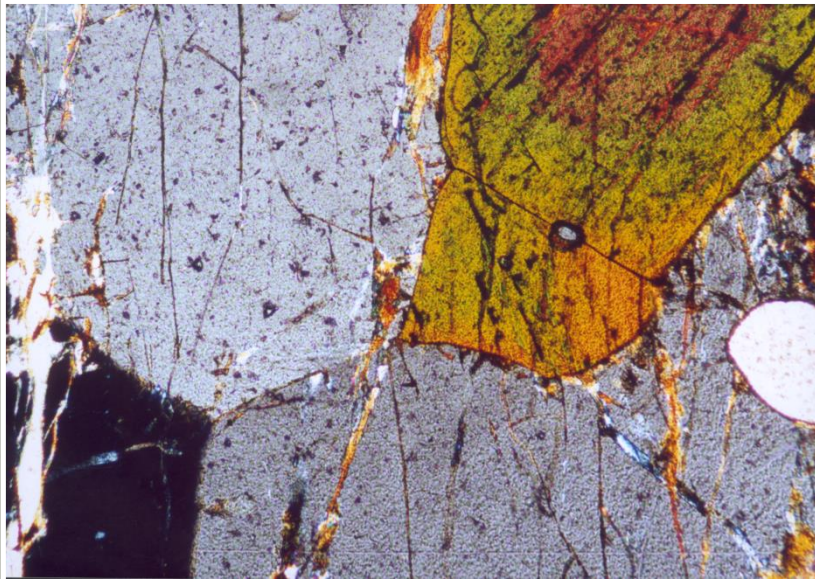
Luxembourg, le 19 mars 2016

Plan de l'exposé

1. Introduction
2. Triphylite et lithiophilite
3. L'alluaudite
4. La synthèse de phosphates en laboratoire
5. Nouvelle génération, nouvelles collaborations

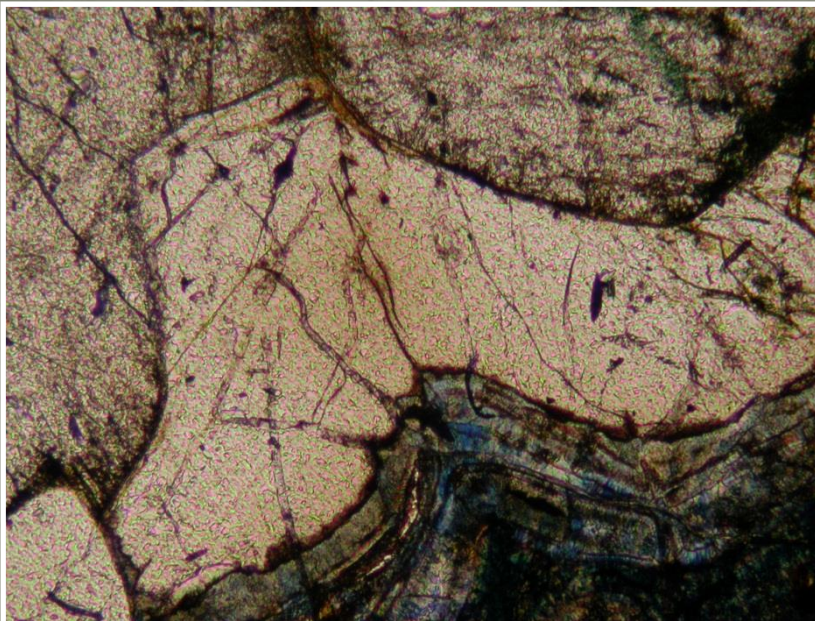
Gisements

- Pegmatites granitiques
- Roches métamorphiques
- Météorites

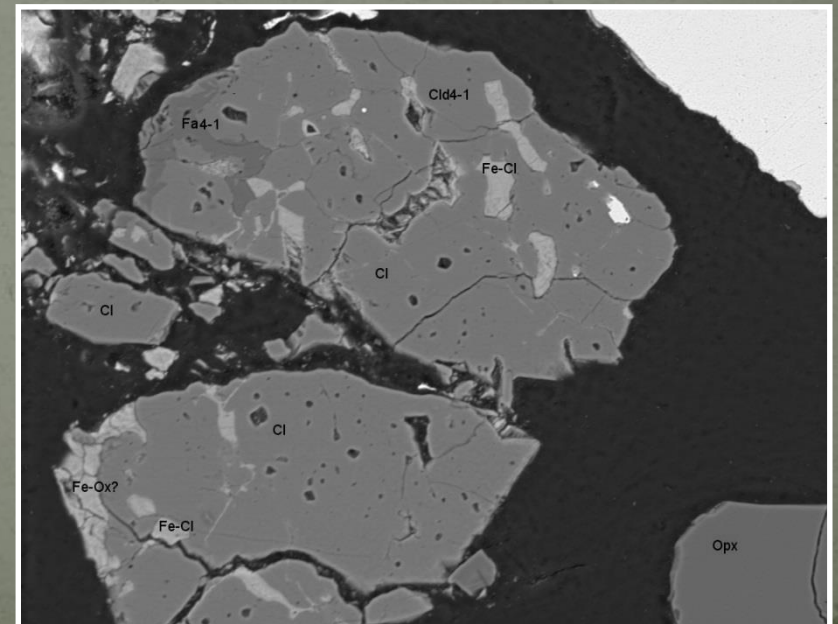


Fillowite + alluaudite, pegmatite de Kabira, Ouganda

Chladniite, meteorite GRA 95209



Johnsomervilleite, Loch Quoich, Ecosse



Les phosphates Fe-Mn des pegmatites

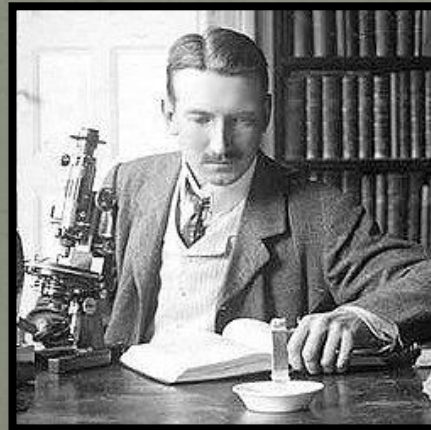
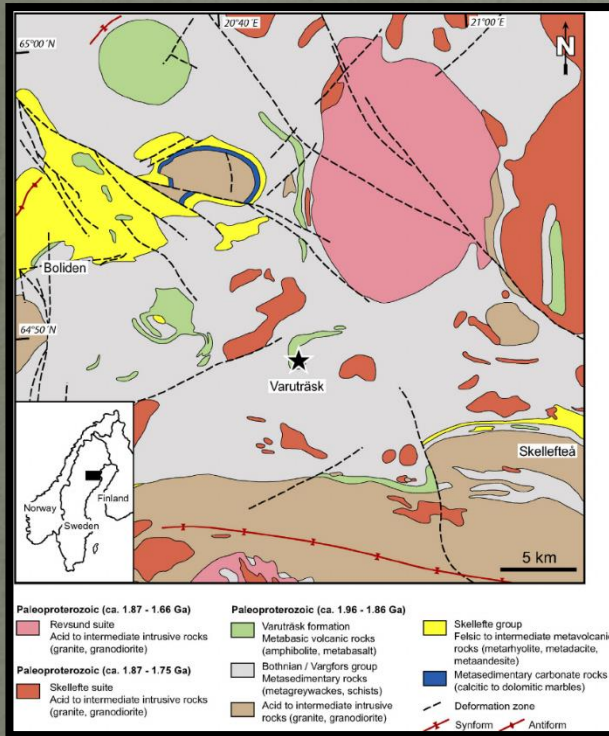


Pegmatite de Buranga, Rwanda

Pegmatite de Sapucaia, Brésil



La pegmatite de Varuträsk

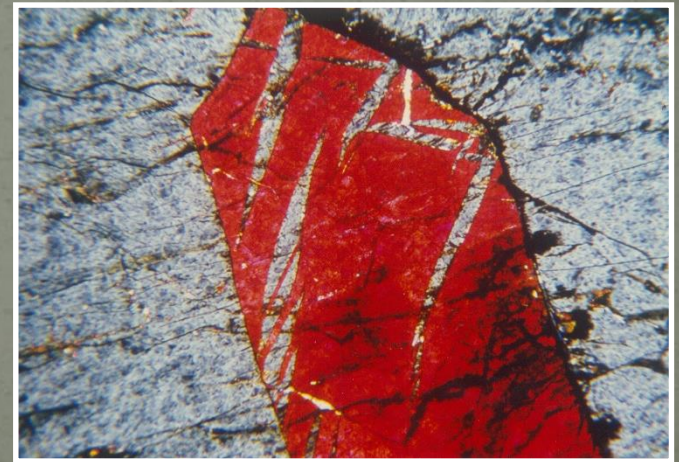
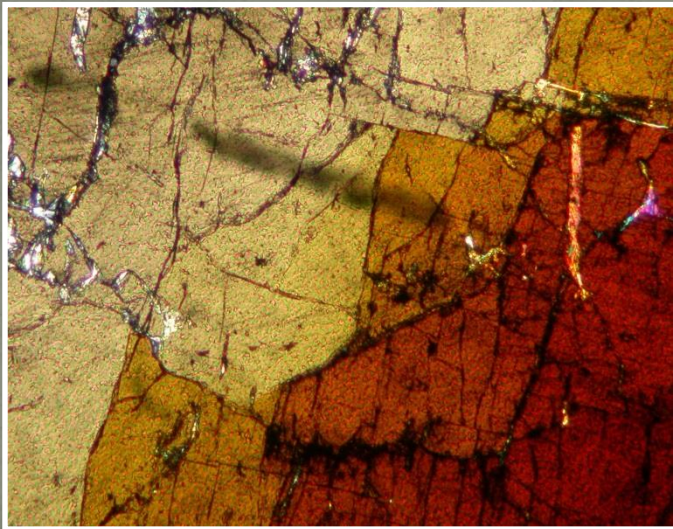
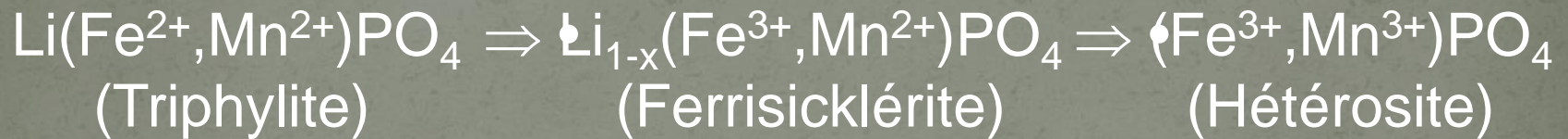
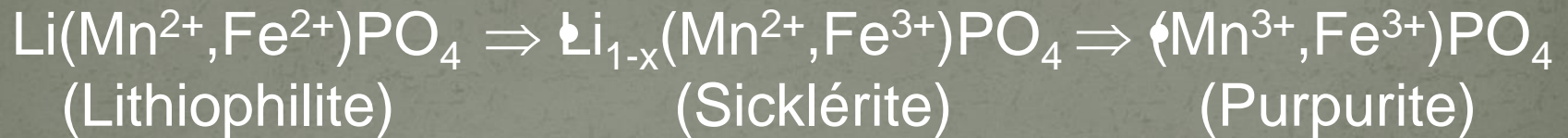


Percy Quensel (1881-1966)

Brian Mason (1917-2009)

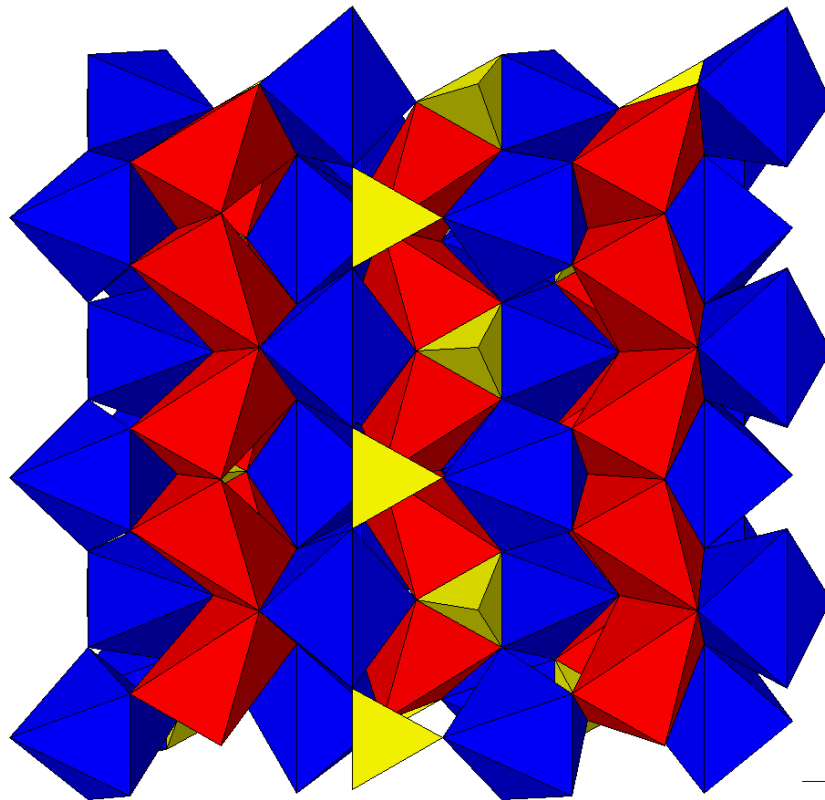


Triphylite et lithiophilite



Séquence d'oxydation de « Quensel-Mason »

La structure olivine



- Triphylite, $\text{LiFe}^{2+}(\text{PO}_4)$
- Lithiophilite, $\text{LiMn}(\text{PO}_4)$
- Natrophilite, $\text{NaMn}(\text{PO}_4)$
- Karenwebberite, $\text{NaFe}^{2+}(\text{PO}_4)$

Octaèdres rouges: M1 (Li, Na)
Octaèdres bleus: M2 (Fe, Mn)

Groupe spatial
Pmnb

$a = 6,092 \text{ \AA}$
 $b = 10,429 \text{ \AA}$
 $c = 4,738 \text{ \AA}$

Oxidation de la série triphylite-lithiophilite

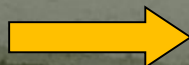
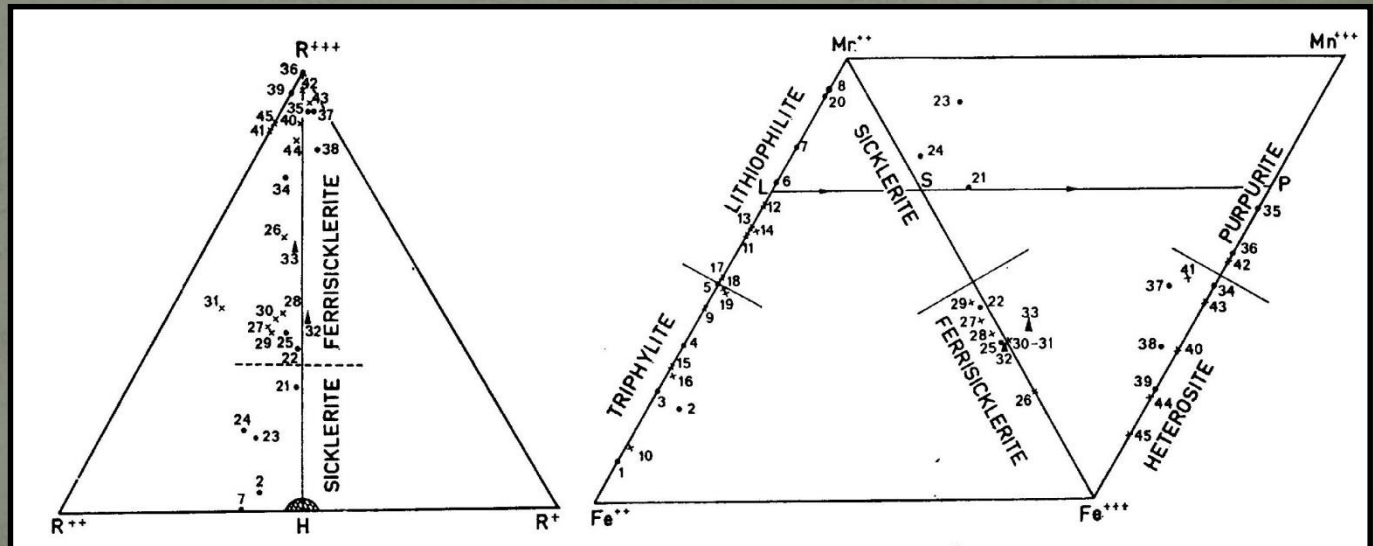
La ferrisicklérite des pegmatites de Sidi Bou Othmane (Jebilet, Maroc) et le groupe des minéraux à structure de triphylite

par FRANÇOIS FONTAN *, PAUL HUVELIN **, MARCEL ORLIAC * et FRANÇOIS PERMINGEAT *.

1976



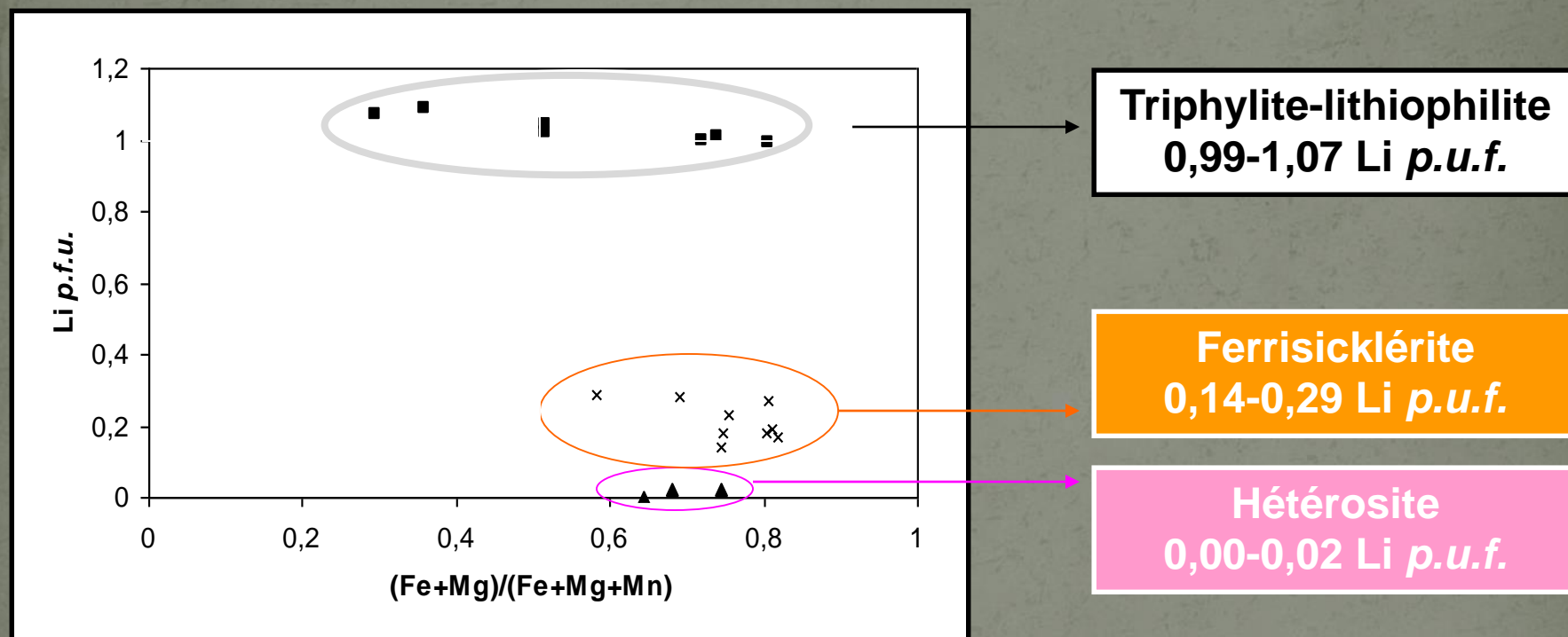
François Fontan
(1942-2007)



Le processus d'oxydation n'est pas continu!

Analyses d'échantillons naturels

Analyses à la microsonde électronique, SIMS et déterminations structurales sur 19 échantillons

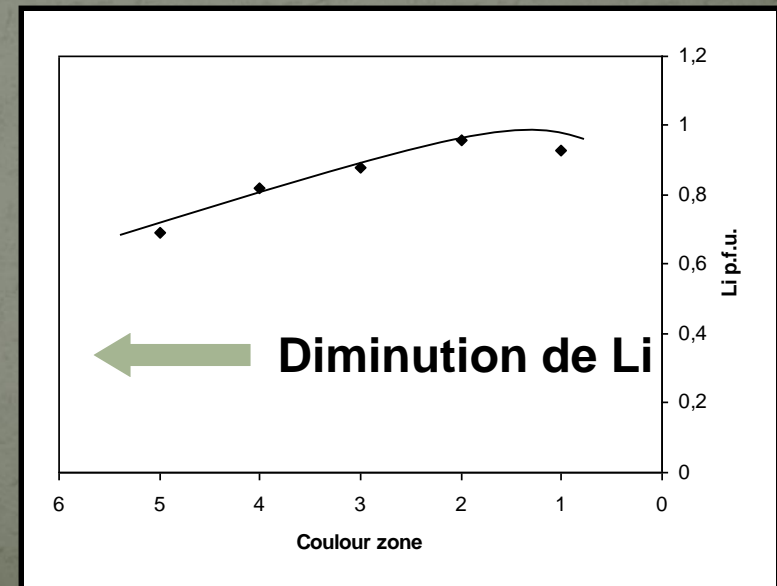
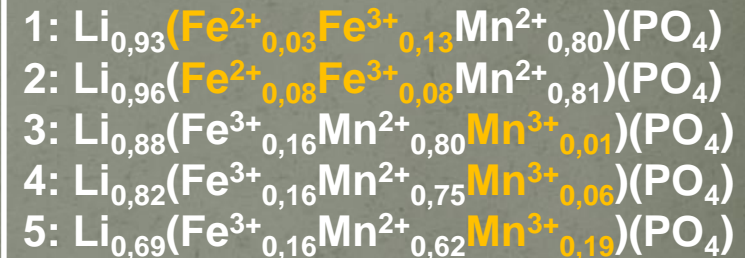
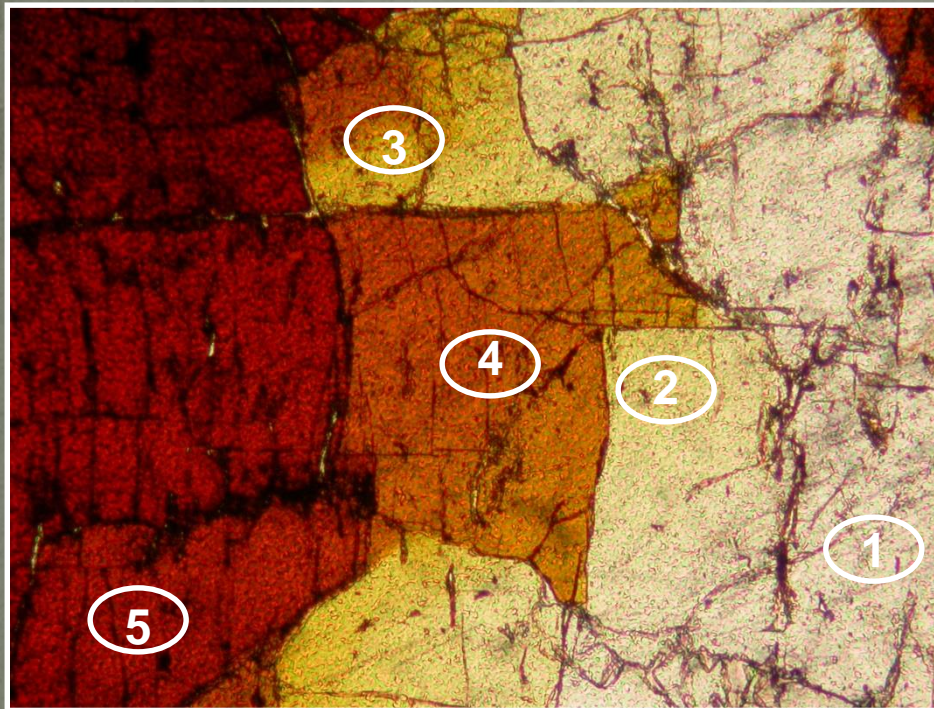


L'hétérosite peut contenir jusqu'à 0,21 % en poids de Li_2O , et la ferrisicklérinite peut contenir seulement 1,31 % en poids de Li_2O

Contenus en Li proches!

La série lithiophilite-sicklérîte

Echantillon de l'Altaï, Chine



- La transition de la lithiophilite en sicklérîte est progressive
- Le changement de couleur est lié à la présence de Mn^{3+}

Stabilité de la ferrisicklérinite

Phosphate paragenesis

Primary Crystallization
~ 600°C - 500°C



High Temperature Metasomatic Alteration
Hydroxylation and cation exchange
~ 500°C - 300°C



Low Temperature Metasomatic Alteration
Hydration, hydroxylation and cation exchange
~ 300°C - 100°C

- Température de cristallisation de la ferrisicklérinite?
- Degré d'oxydation nécessaire?

High Temperature Metasomatic Alteration

Triphylite-lithiophilite
 $\text{Li}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})\text{PO}_4$

~ 500°C - 300°C

Non-oxidizing conditions

Leaching of Li^+
Addition of OH^-
Wolfeite-triploidite

Addition of Al^{3+}
Graphite, Scorzalite

Addition of Ca^{2+}
Whitlockite

Addition of Na^+
Natrophilite

Oxidizing conditions

Oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+}
Ferrisicklerite-sicklerite

Leaching of Li^+
Heterosite-purpurite

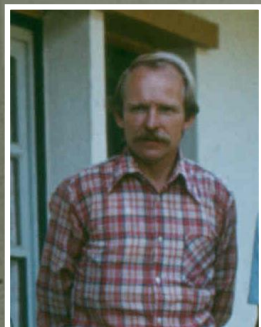
Addition of Na^+ and Ca^{2+}
Alluaudite group

Simmons *et al.* 2003

Expériences préliminaires

- 200-600°C, 1-3 kbar
- Basse $f\text{O}_2$: triphylite
- Haute $f\text{O}_2$: $\text{LiFe}^{3+}\text{PO}_4(\text{OH})$

Stabilité de la ferrisicklérite

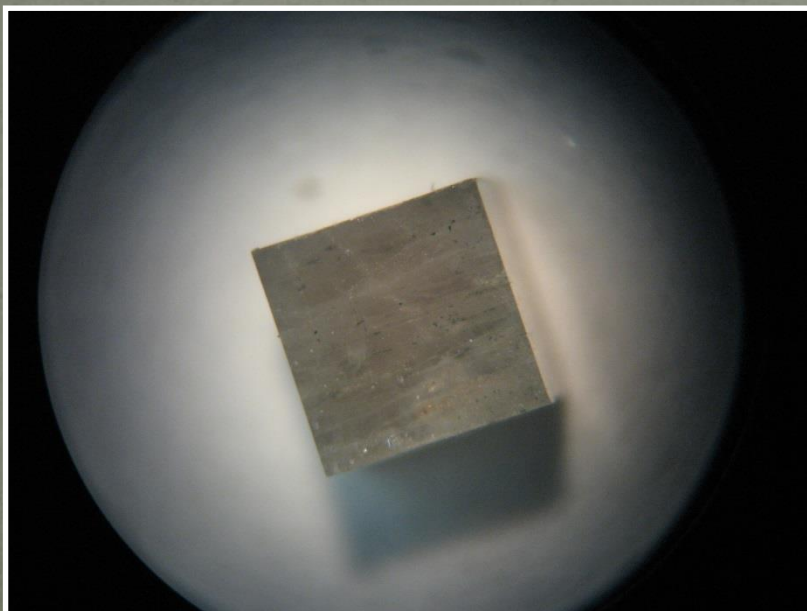


Echantillon 9706.41, Palermo, USA
Collection Paul Keller, Stuttgart

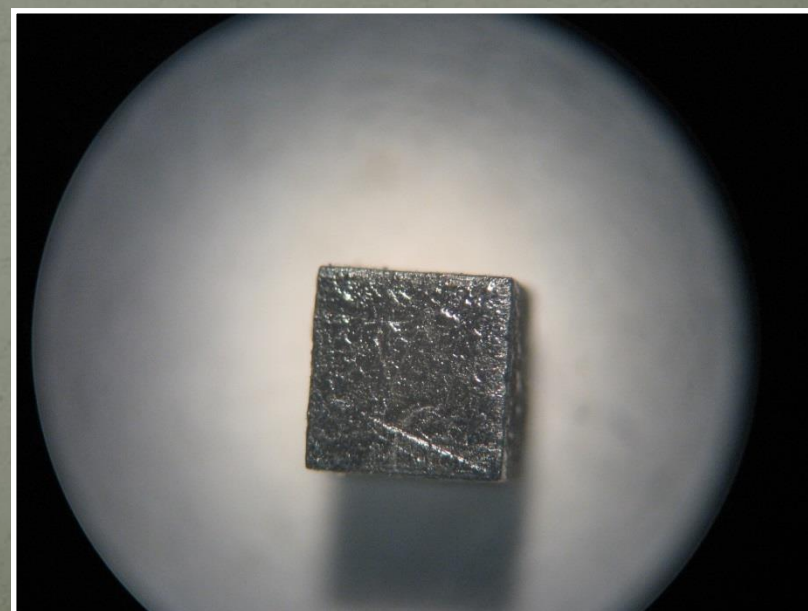
$X \text{LiFePO}_4 = 0,74(1)$ $100\% \text{Fe}^{2+}$
 $X \text{LiMnPO}_4 = 0,21(1)$
 $X \text{LiMgPO}_4 = 0,05(1)$

0,1n HCl, 21mg KMnO_4 , 120°C , 28 jours

Avant expérience

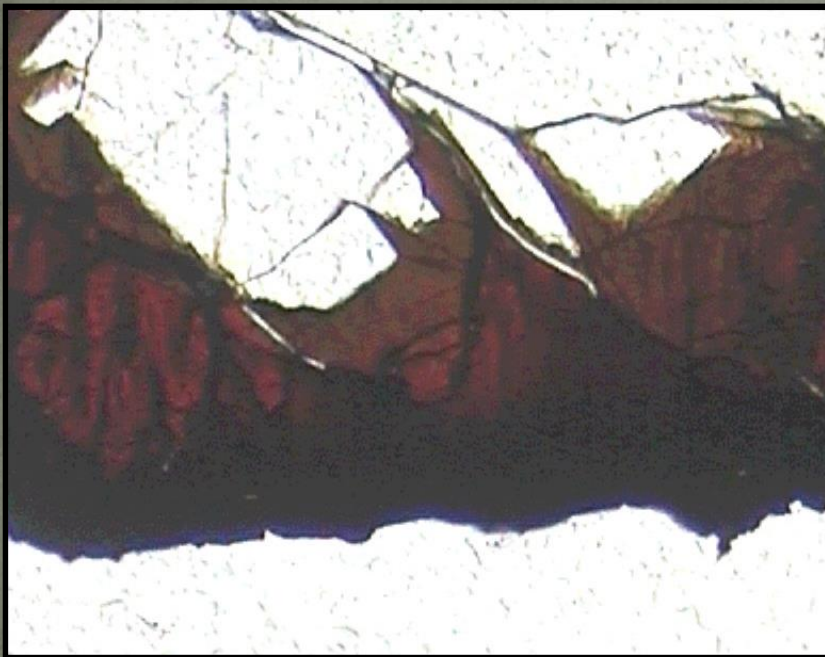


Après expérience



Stabilité de la ferrisicklérite

- Première synthèse hydrothermale de ferrisicklérite
- Très basse température
- Très haute fO_2



La ferrisicklérite est un minéral d'altération de basse température ?

La varulite et l'alluaudite

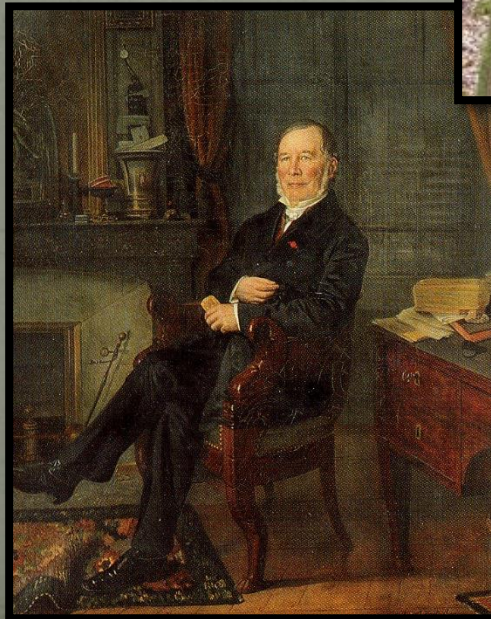


Varulite, $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3$
Varuträsk, Suède

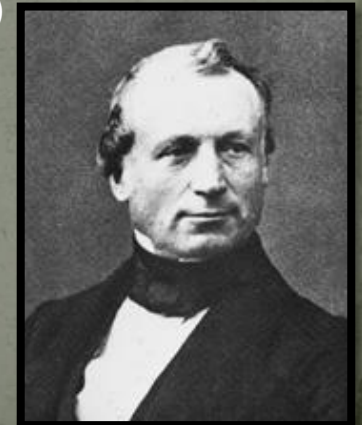
Pegmatite de Chanteloube
Alluaudite, $\text{NaMnFe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_3$



Augustin-Alexis Damour
(1808-1902)

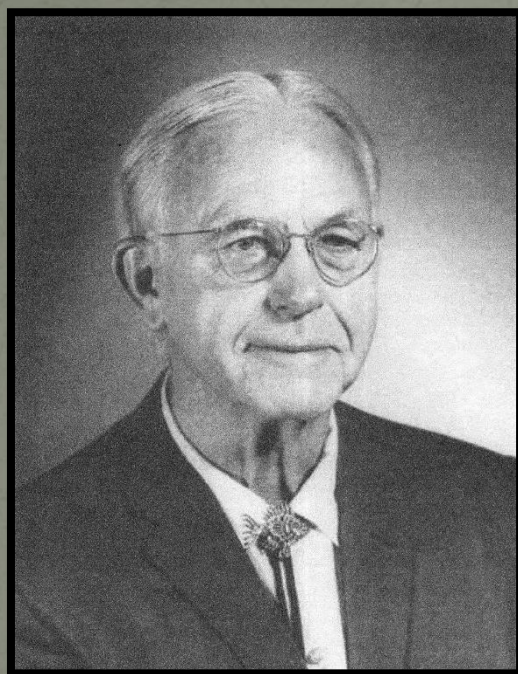


François II Alluaud (1778-1866)
Maire de Limoges et minéralogiste

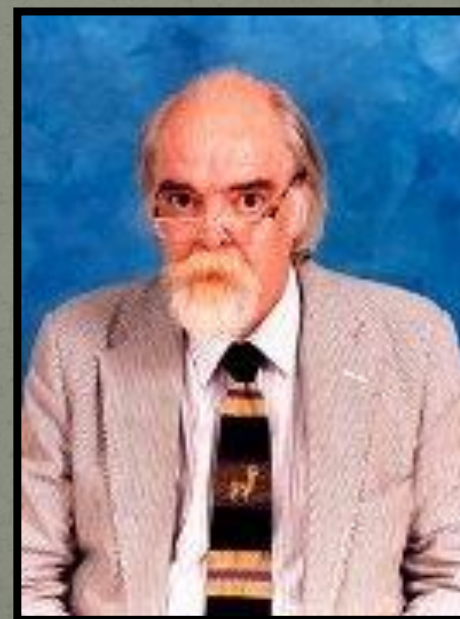
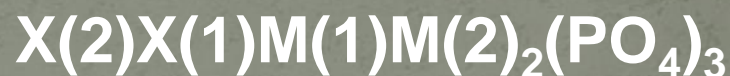


Premières études cristallographiques

D. Jerome Fisher
(1896-1988)



Formule cristallographique de l'alluaudite (1971)



- Alluaudites and varulites (1957)
- Pegmatite phosphates and their problems (1958)

Paul Brian Moore
(1940-)

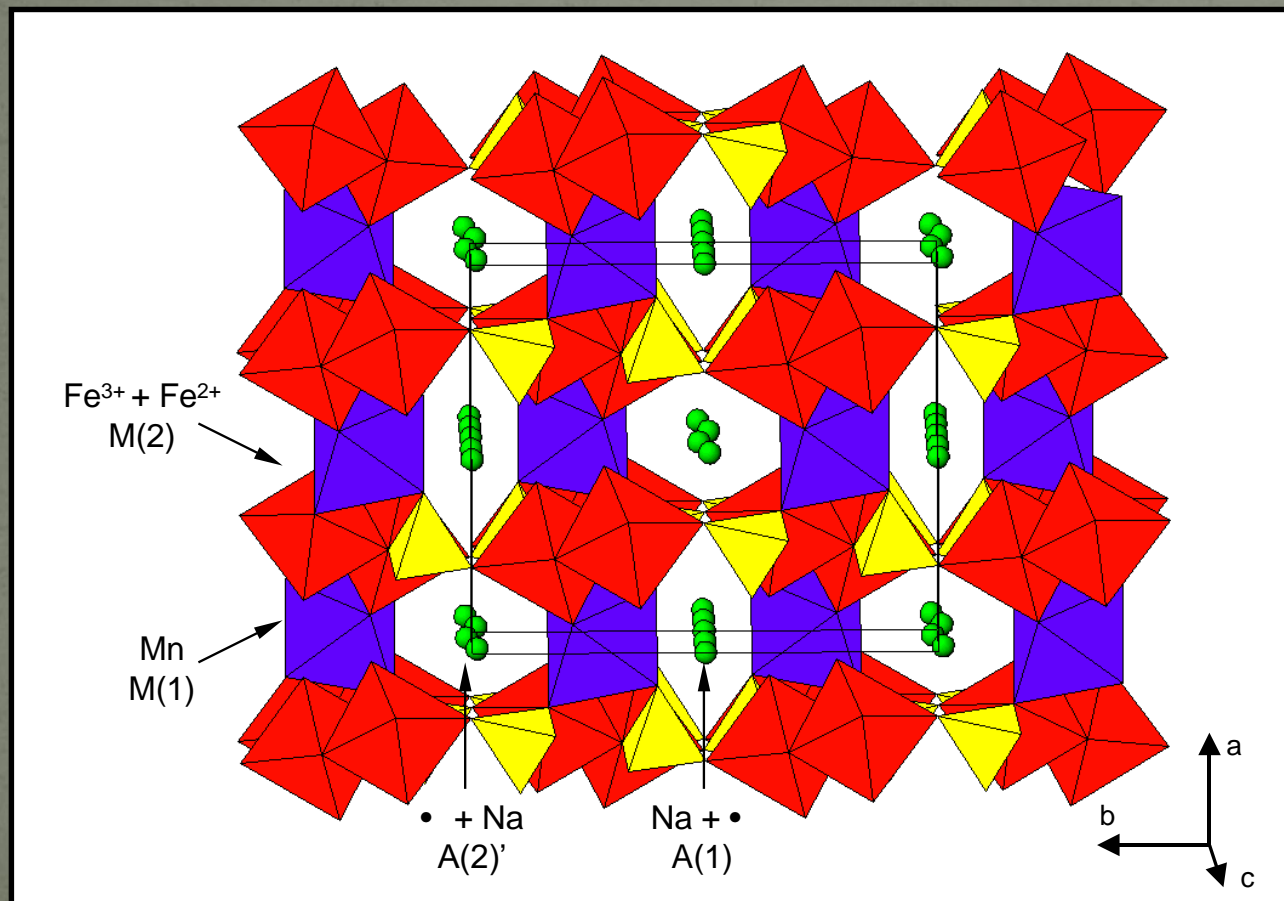
La structure alluaudite

A(2)': Disphénoèdre déformé

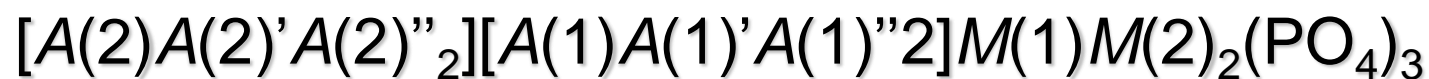
A(1): Cube déformé

M(1): Octaèdre très déformé

M(2): Octaèdre déformé

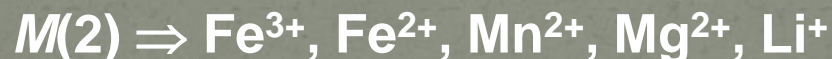


$C2/c, Z = 4$



Cristallochimie des alluaudites

• Moore & Ito (1979)



• Hatert et al.

Crystal chemistry of the divalent cation in alluaudite-type phosphates:
A structural and infrared spectral study of the $\text{Na}_{1.5}(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x^{2+})_{1.5}\text{Fe}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$
solid solutions ($x = 0$ to 1 , $\text{M}^{2+} = \text{Cd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$)

Frédéric Hatert *

Laboratoire de Minéralogie, Université de Liège, Bâtiment B18, B-4000 Liège, Belgium

American Mineralogist, Volume 90, pages 653–662, 2005

Crystal chemistry of the hydrothermally synthesized $\text{Na}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x^{2+})_2\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3$
alluaudite-type solid solution

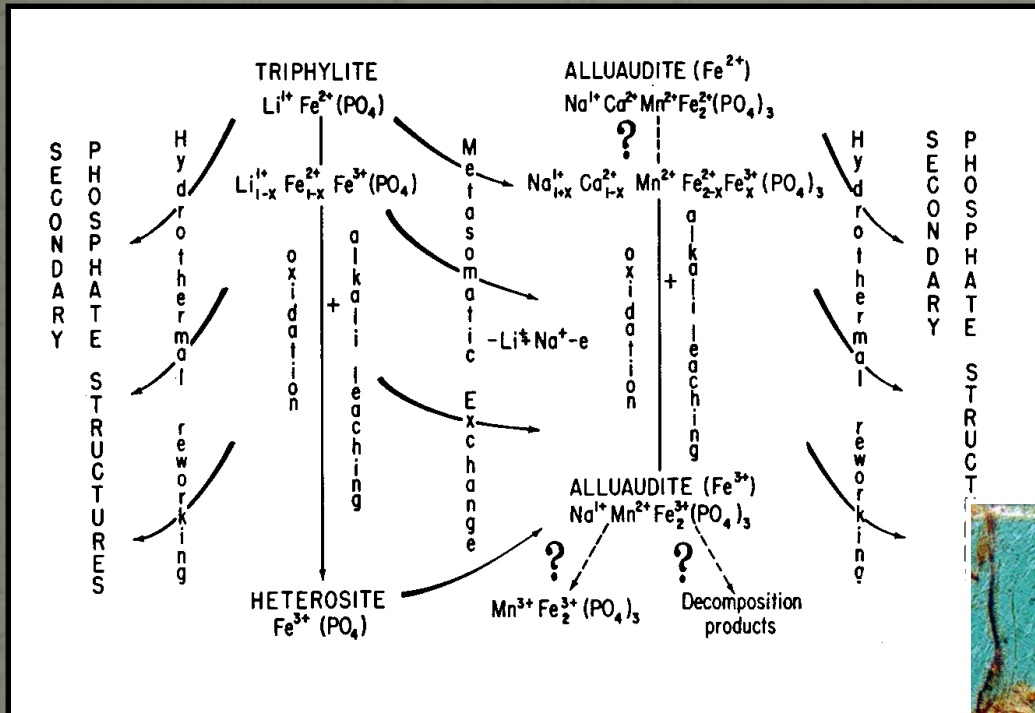
FRÉDÉRIC HATERT,^{1,2,*} LEILA REBBOUH,³ RAPHAËL P. HERMANN,³ ANDRÉ-MATHIEU FRANSOLET,¹
GARY J. LONG,⁴ AND FERNANDE GRANDJEAN³

Cation	Ionic radius (Å)		Site			
	[VI]	[VIII]	A(2)'	A(1)	M(1)	M(2)
Ag ⁺	1.15	1.28	X	X		
Na ⁺	1.02	1.18	X	X	X	
Cu ⁺	0.77	-	p	p		
Li ⁺	0.76	0.92	p	p		
Ca ²⁺	1.00	1.12	p	p	p	
Cd ²⁺	0.95	1.10		p	X	p
Mn ²⁺	0.830	0.96	p	p	X	X
Fe ²⁺	0.780	0.92			X	X
Co ²⁺	0.745	0.90			X	X
Zn ²⁺	0.740	0.90			X	P
Cu ²⁺	0.73	-		p		
Mg ²⁺	0.720	0.89			X	X
In ³⁺	0.800	0.92			p	X
Fe ³⁺	0.645	0.78		p		X
Ga ³⁺	0.620	-				p
Cr ³⁺	0.615	-				p
Al ³⁺	0.535	-				p

X : Complete occupancy of the site

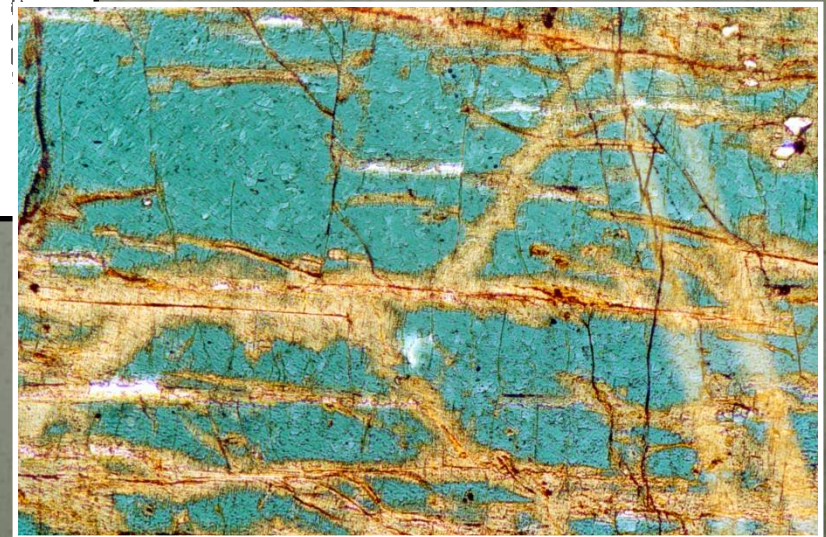
p : Partial occupancy of the site

Stabilité des alluaudites?



- Origine secondaire
- Origine primaire

Mécanisme d'oxidation



Alluaudite, pegmatite de Kibingo, Rwanda

Premières expériences

C. R. Acad. Sc. Paris, t. 274, p. 2613-2615 (8 mai 1972)

Série D

MINÉRALOGIE. — *Transformation, par voie thermique, de la grafonite en alluaudite.* Note (*) de MM. François Fontan et François Permingeat, présentée par M. Jean Wyart.

La grafonite chauffée à 1 000 °C ne subit aucun changement de structure en atmosphère inerte alors que, dans l'air, elle se transforme en alluaudite avec séparation d'hématite. La composition chimique de cette alluaudite artificielle est calculée : exempte de sodium et riche en calcium, elle présente de nombreuses lacunes dans sa structure, et ne correspond à aucune des alluaudites connues. Ces résultats suggèrent de nouvelles expériences et des applications aux problèmes des pegmatites granitiques.

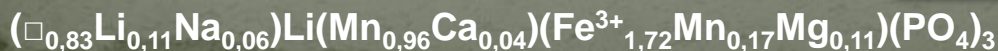


C. R. Acad. Sc. Paris, t. 276 (5 février 1973)

Série D — 877

MINÉRALOGIE. — *Transformation, par voie thermique, d'une ferrisicklérinite en une alluaudite lithique.* Note (*) de MM. François Fontan, Marcel Orliac et François Permingeat, présentée par M. Jean Wyart.

La ferrisicklérinite de Sidi bou Othmane, chauffée dans l'air ou dans l'azote, se transforme, dès 620 °C, en une ferri-alluaudite lithique de formule simplifiée $\text{Fe}_2^{++}\text{LiMn}^{++}/(\text{PO}_4)_3$. Presque exempte de sodium et de calcium cette alluaudite ne correspond à aucune des alluaudites connues. Son existence contribue à mettre en lumière la grande diversité de compositions chimiques de la série des alluaudites ; les conditions de sa formation montrent, en outre, que le domaine de stabilité de la structure du type alluaudite s'étend, tout au moins à la pression atmosphérique, de la température ordinaire jusqu'à 1 000 °C au moins. La ferrisicklérinite, si elle est primaire, peut servir de thermomètre géologique.



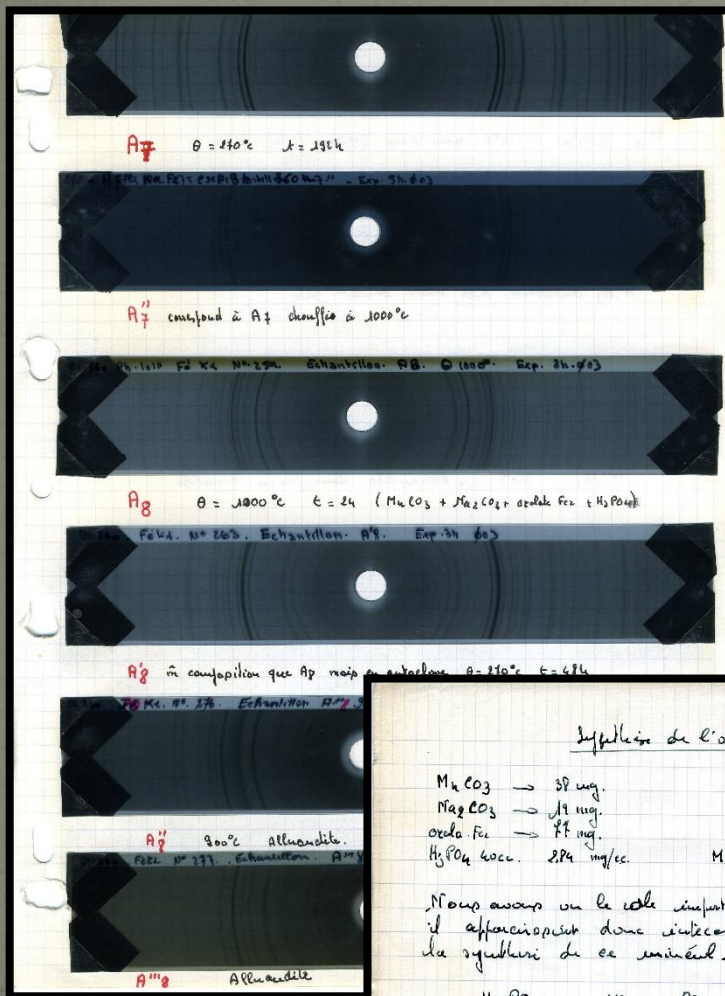
Fontan (1978)

4/ Conclusion - Stabilité de la structure alluaudite.

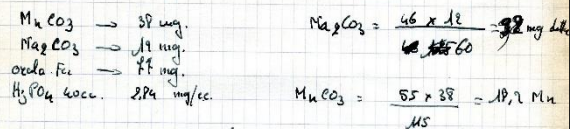
Ces expériences, associées à celles réalisées sur la grafonite, montre que la structure alluaudite admet de très larges variations de composition chimique.

Cette structure, stable à haute température, est stable également à basse température. En effet, dans certaines pegmatites contenant des phosphates de fer et de manganèse, on observe fréquemment un remplacement métasomatique de phosphates des séries de la sicklérinite, de la triphylite et de l'hétérosite par de l'alluaudite, ce remplacement se faisant essentiellement par apport, sans doute hydrothermal, de sodium et de calcium et départ de lithium ; en outre, au cours de l'altération météorique supergène, les sicklérinites et triphylites résiduelles perdent facilement leur lithium, tandis que l'alluaudite sodocalcique reste inaltérée. Notons d'ailleurs, que les alluaudites sodocalciques, paraissent plus stables que les alluaudites lithiques puisque celles-ci n'ont jamais été rencontrées dans la nature. A Sidi Bou Othmane, par exemple, il s'est formé à partir des solutions pegmatitiques, une triphylite qui s'est transformée en ferrisicklérinite et non une alluaudite lithique. Le fait que l'on obtienne de l'alluaudite par simple chauffage à 620 °C de la ferrisicklérinite, montre que les phosphates de Sidi Bou Othmane ont cristallisé à une température inférieure à 620 °C. L'étude de la transformation thermique de la grafonite en alluaudite nous avait déjà permis d'estimer à 700 °C la température maximale de cette cristallisation.

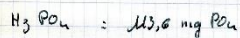
Premières expériences



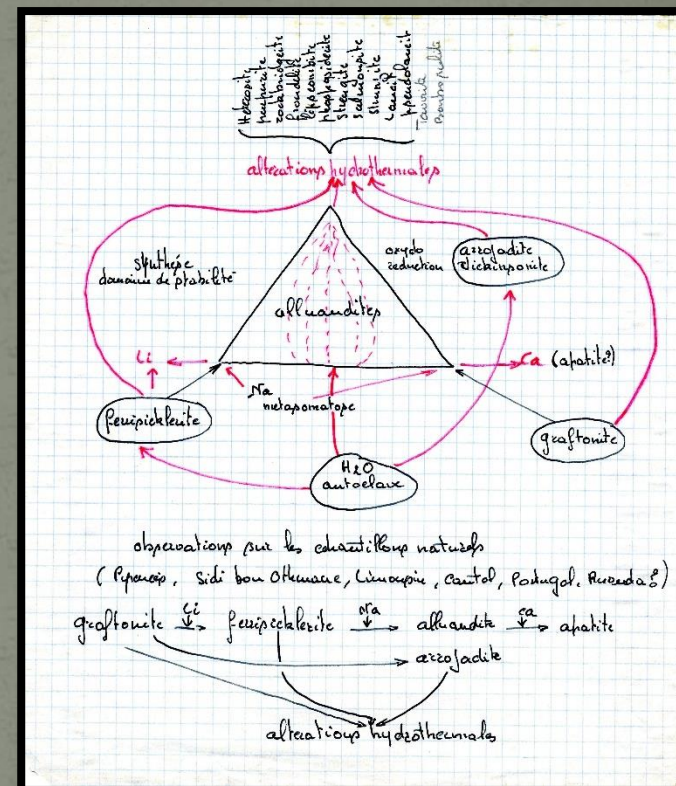
Synthèse de l'alluaudite



Nous avons vu le rôle important pour la formation de l'alluaudite il apparemment donc intéressant de tenter la synthèse de ce minéral.



$$Fe_2O_3 \cdot 2H_2O = \frac{56 \times 17}{146} = 29,9 \text{ Fe}$$

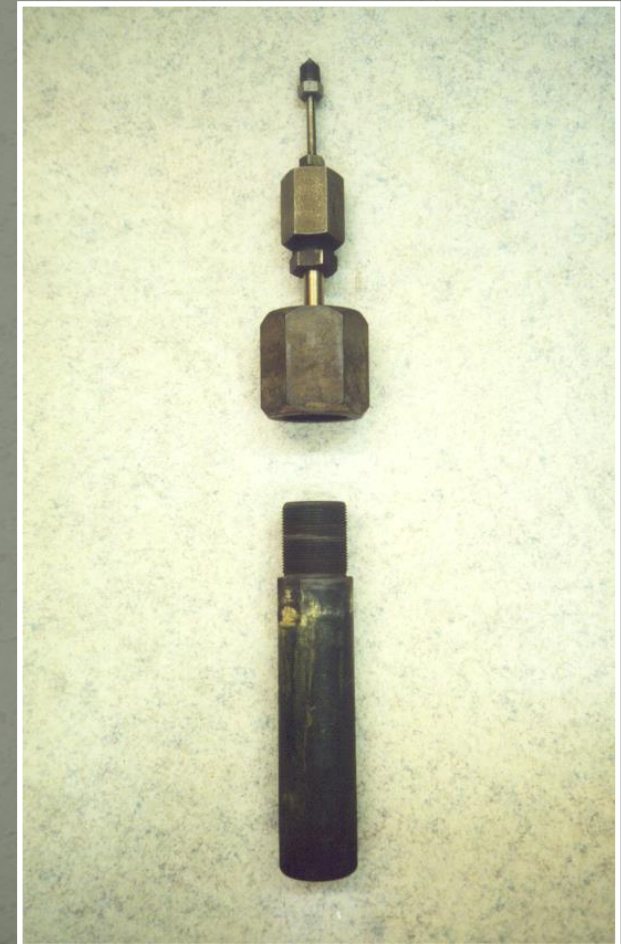


F. Fontan (après 1978)

Synthèses hydrothermales

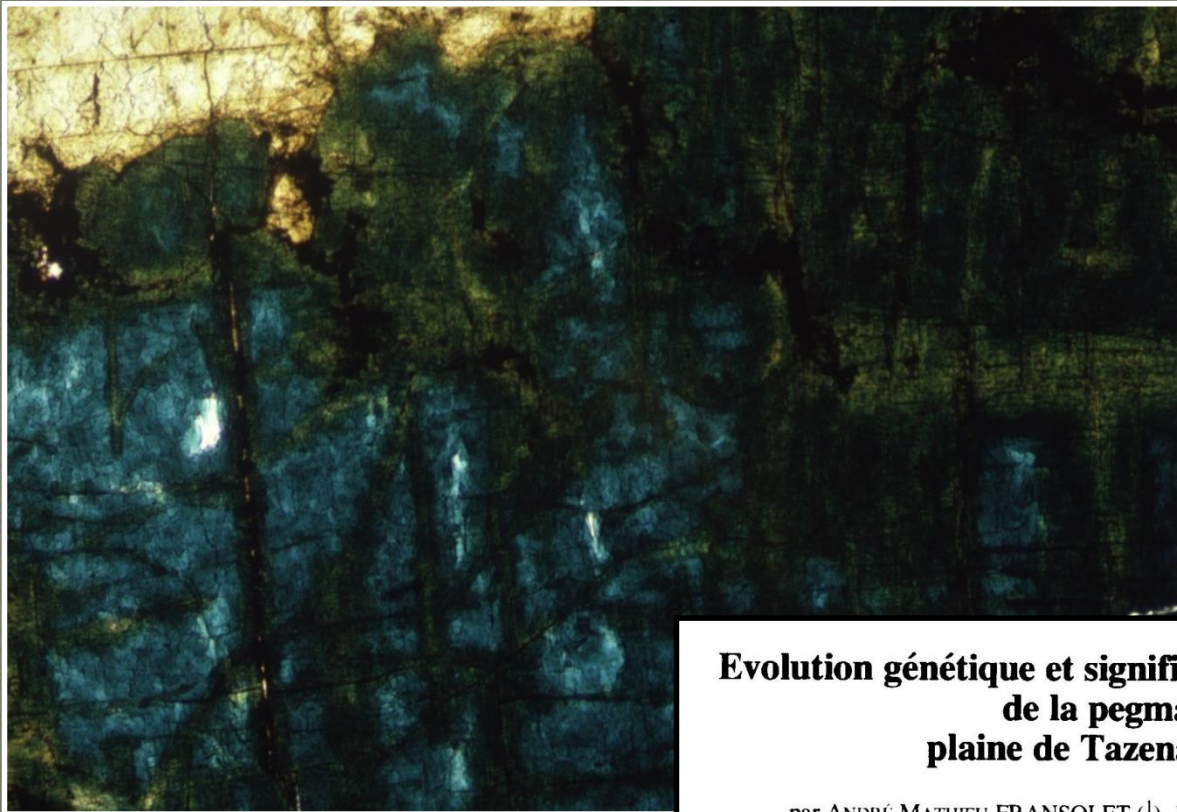


- Bombes de type Tuttle (1949)
- $T = 400-700 \text{ } ^\circ\text{C}$
- $P = 1 \text{ kbar}$



Stabilité des alluaudites riches en Fe

Ferroalluaudite, $\text{NaFe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_3$, Angarf-sud, Maroc



Evolution génétique et signification des associations de phosphates de la pegmatite d'Angarf-Sud, plaine de Tazenakht, Anti-Atlas, Maroc

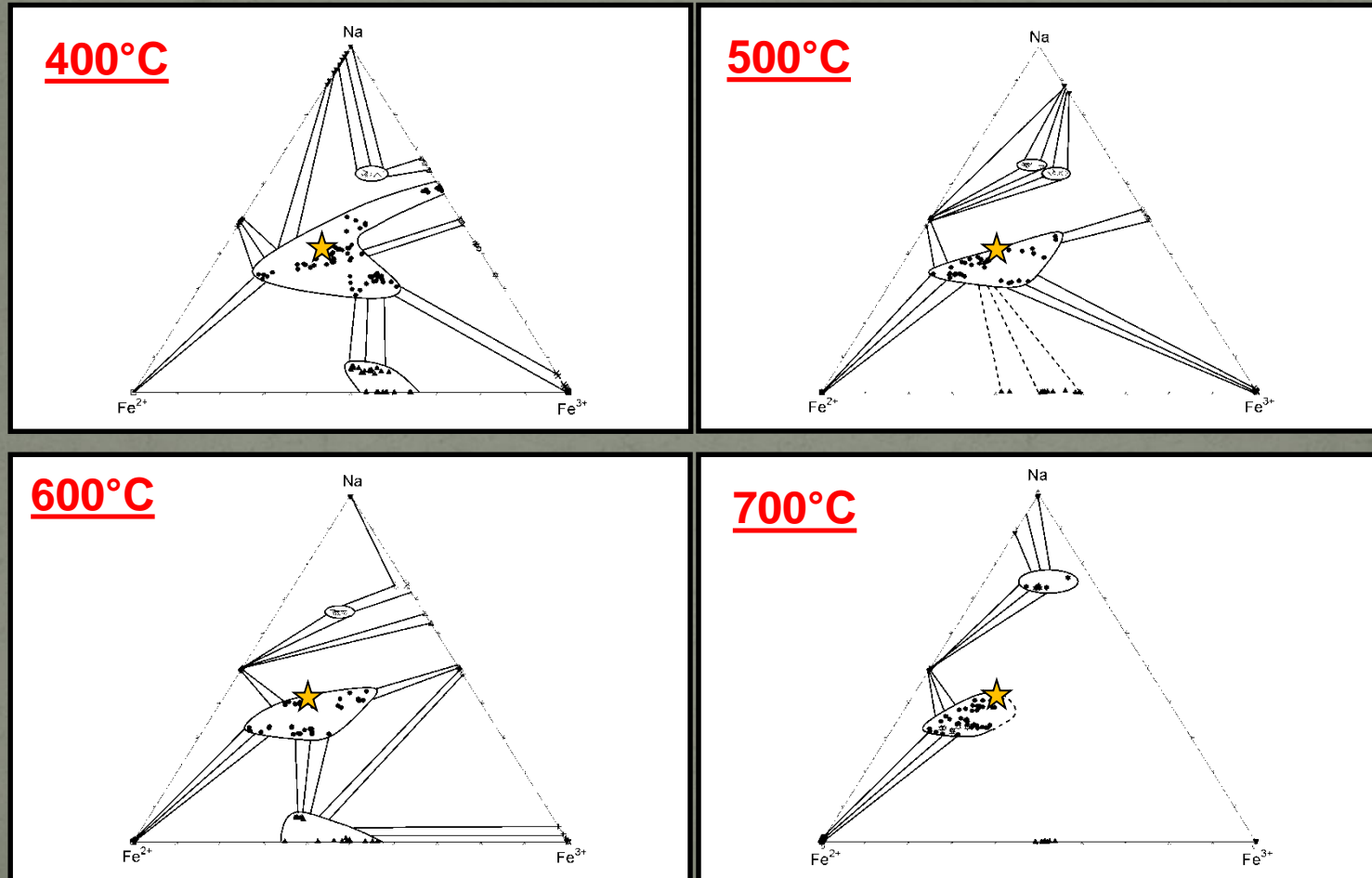
par ANDRÉ-MATHIEU FRANSOLET ⁽¹⁾, KURT ABRAHAM ⁽²⁾ et JEAN-MARIE SPEETJENS ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Institut de Minéralogie, Université de Liège, Place du Vingt-Août, 9, B-4000 Liège (Belgique).

⁽²⁾ Institut für Mineralogie, Ruhr-Universität Bochum,
Universitätsstrasse 150, Postfach 10 21 48, D-4630 Bochum-1 (Westdeutschland).

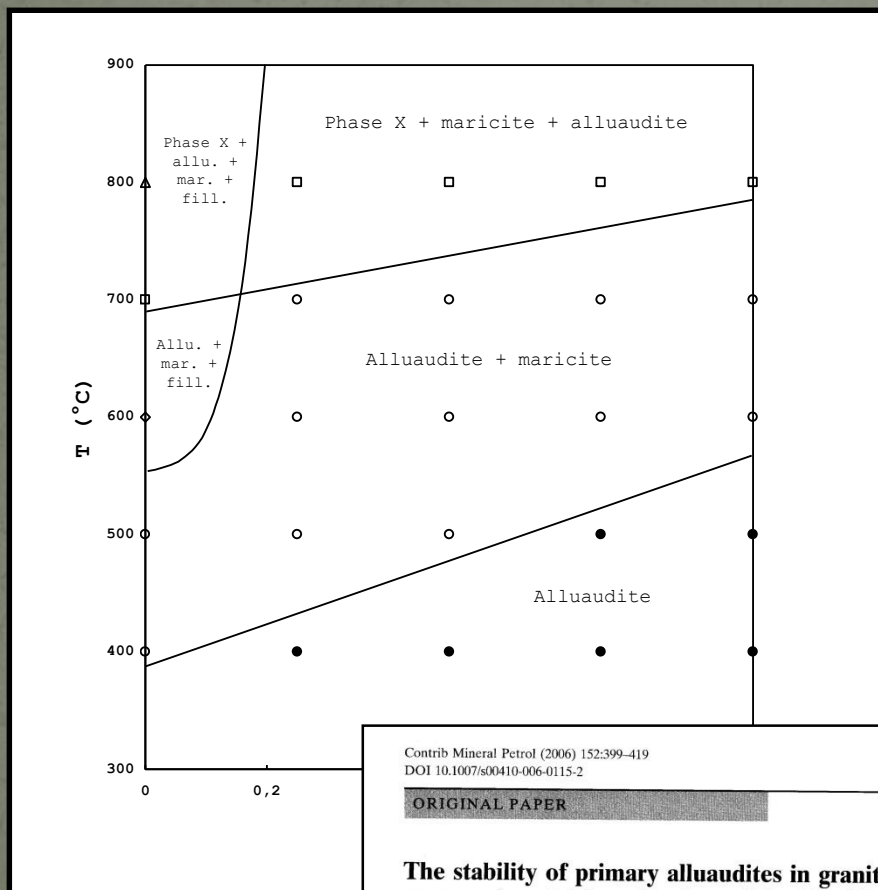
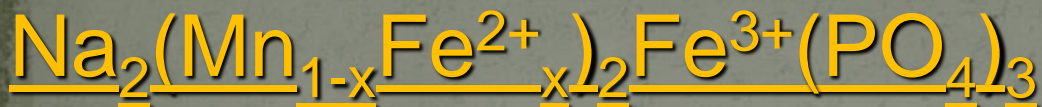
Le système Na-Fe²⁺-Fe³⁺ (+ PO₄)

★ = Ferroalluaudite, Angarf-sud, Maroc



Cristallisation entre 400 et 700°C → origine primaire

La solution solide



Contrib Mineral Petrol (2006) 152:399–419
DOI 10.1007/s00410-006-0115-2

ORIGINAL PAPER

**The stability of primary alluaudites in granitic pegmatites:
an experimental investigation of the $\text{Na}_2(\text{Mn}_{2-2x}\text{Fe}_{1+2x})(\text{PO}_4)_3$
system**

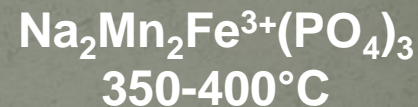
Frédéric Hatert · André-Mathieu Franolet ·
Walter V. Maresch

- Basse T \Rightarrow alluaudite
- Haute T \Rightarrow “Phase X”
- Mn \Rightarrow fillowite $[\text{NaMn}_4(\text{PO}_4)_3]$

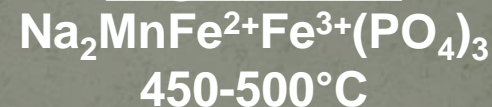
Pas de maricite $[\text{NaFePO}_4]$
dans les pegmatites



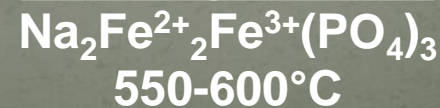
Varulite



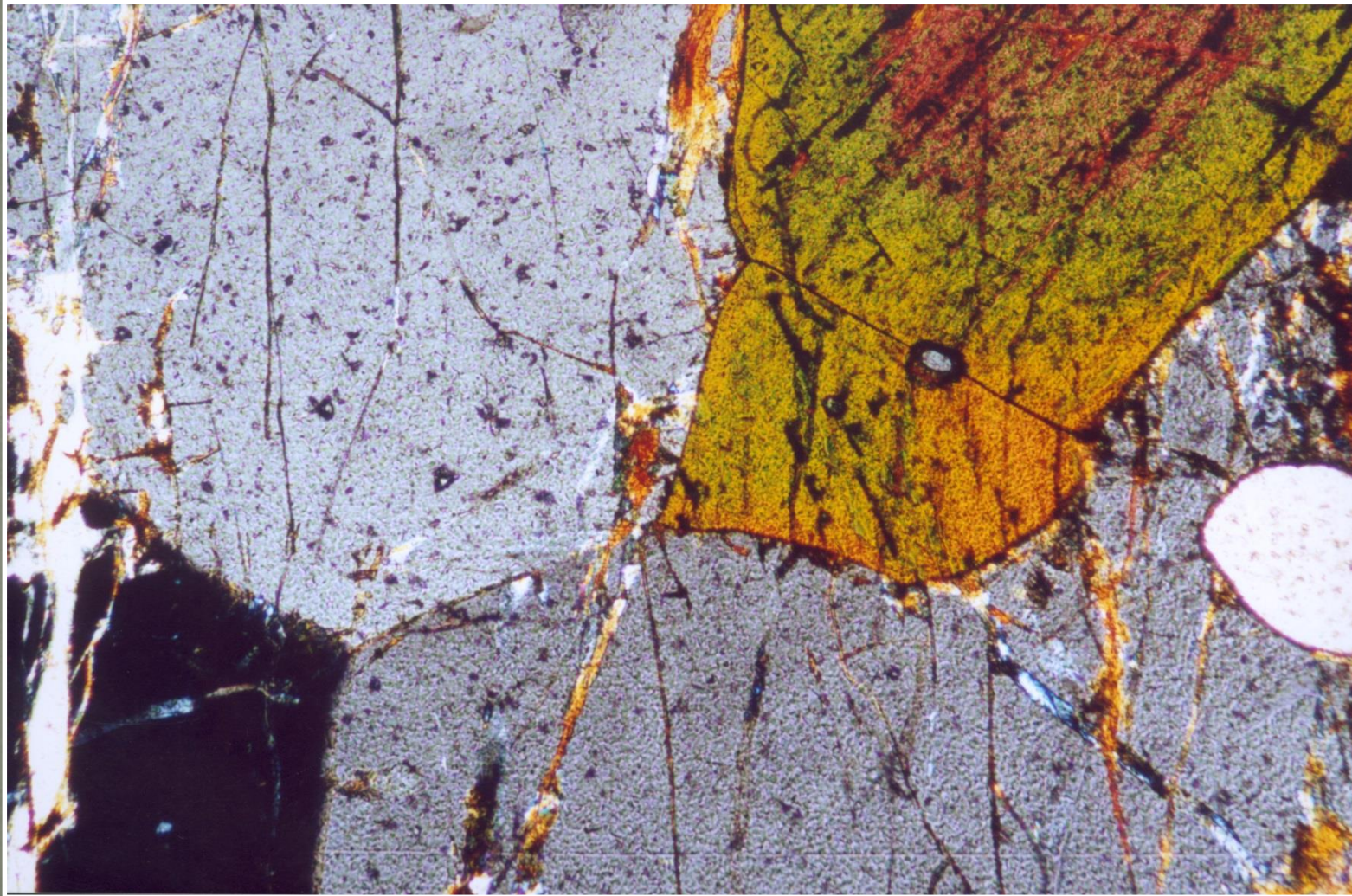
Hagendorfite



Ferrohagendorfite



L'association alluaudite + fillowite



L'association triphylite + alluaudite

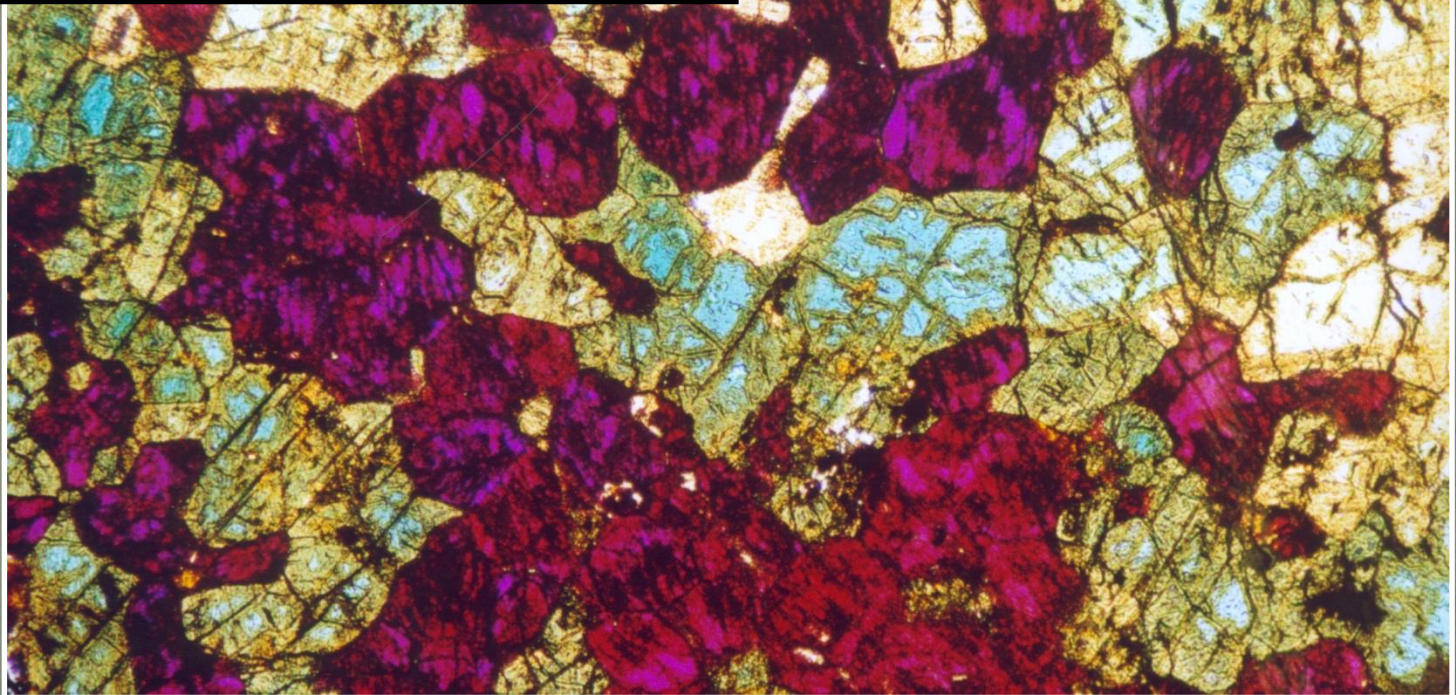
**PETROGRAPHIC EVIDENCE FOR PRIMARY HAGENDORFITE
IN AN UNUSUAL ASSEMBLAGE OF PHOSPHATE MINERALS,
KIBINGO GRANITIC PEGMATITE, RWANDA**

ANDRÉ-MATHIEU FRANSOLET AND FRÉDÉRIC HATERT

*Laboratoire de Minéralogie, Département de Géologie, Université de Liège, Bâtiment B18,
Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique*

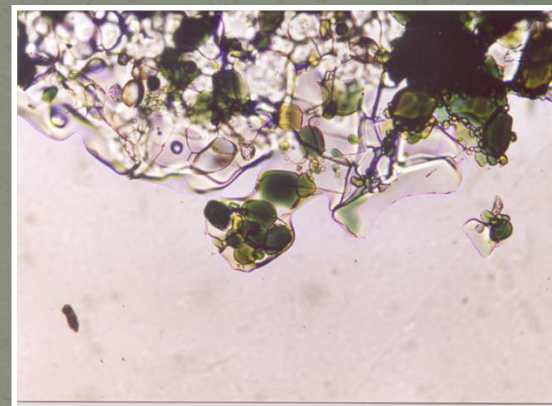
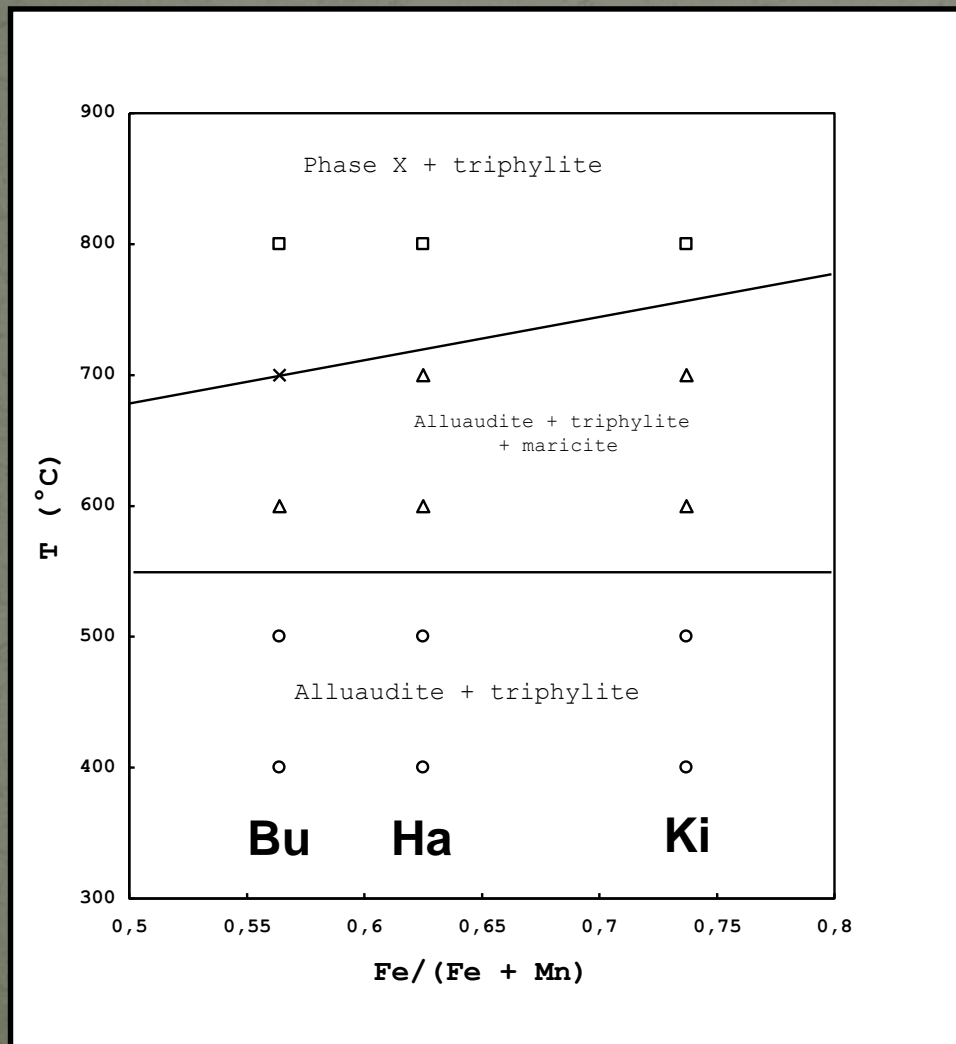
FRANÇOIS FONTAN

Laboratoire de Minéralogie, Université Paul-Sabatier de Toulouse, 39, Allées Jules-Guesde, F-31000 Toulouse, France



Hagendorfite, alluaudite et hétérosite, Kibingo, Rwanda

Stabilité de l'association triphylite + alluaudite



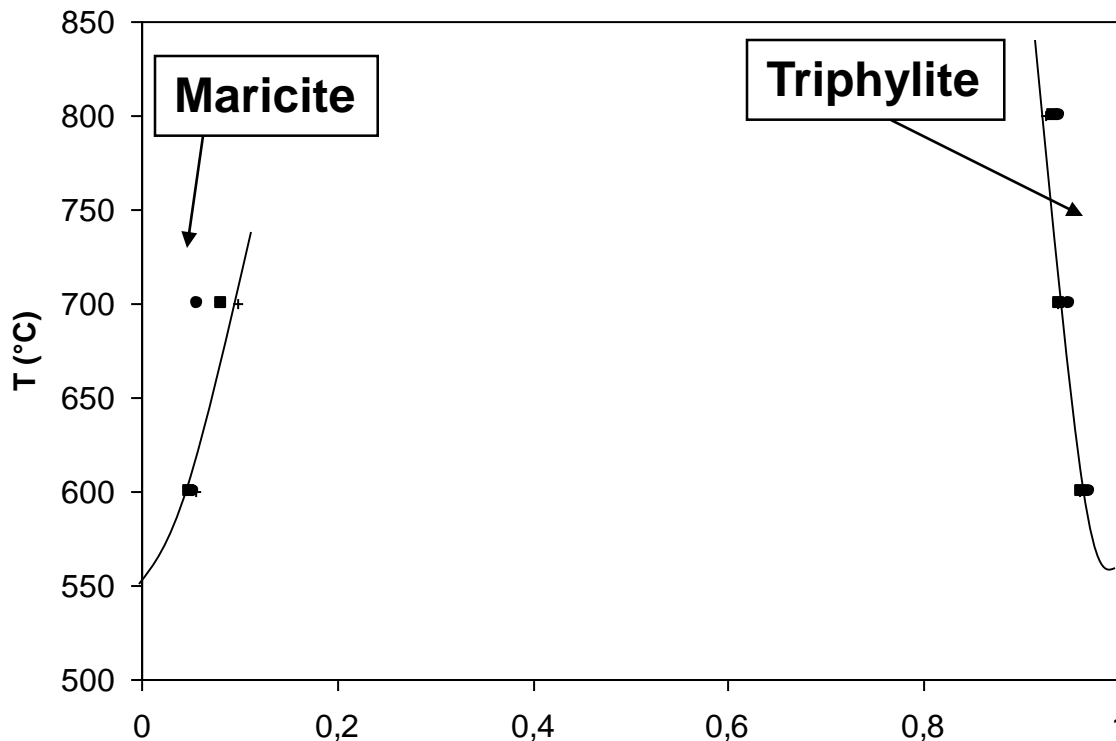
Pas de maricite dans les
pegmatites



L'association alluaudite +
triphylite est stable en-
dessous de 500-600°C

Bu = Buranga, Rwanda
Ha = Hagendorf-Süd, Allemagne
Ki = Kibingo, Rwanda

Le géothermomètre « Na-in-triphylite »



- Dans la triphylite, Na peut atteindre 0,08 *a.p.u.f.* à 800°C
- Dans la maricite, Li peut atteindre 0,10 *a.p.u.f.* à 700°C

Experimental investigation of the alluaudite + triphylite assemblage, and development of the Na-in-triphylite geothermometer: applications to natural pegmatite phosphates

Frederic Hatert · Luisa Ottolini ·
Peter Schmid-Beurmann

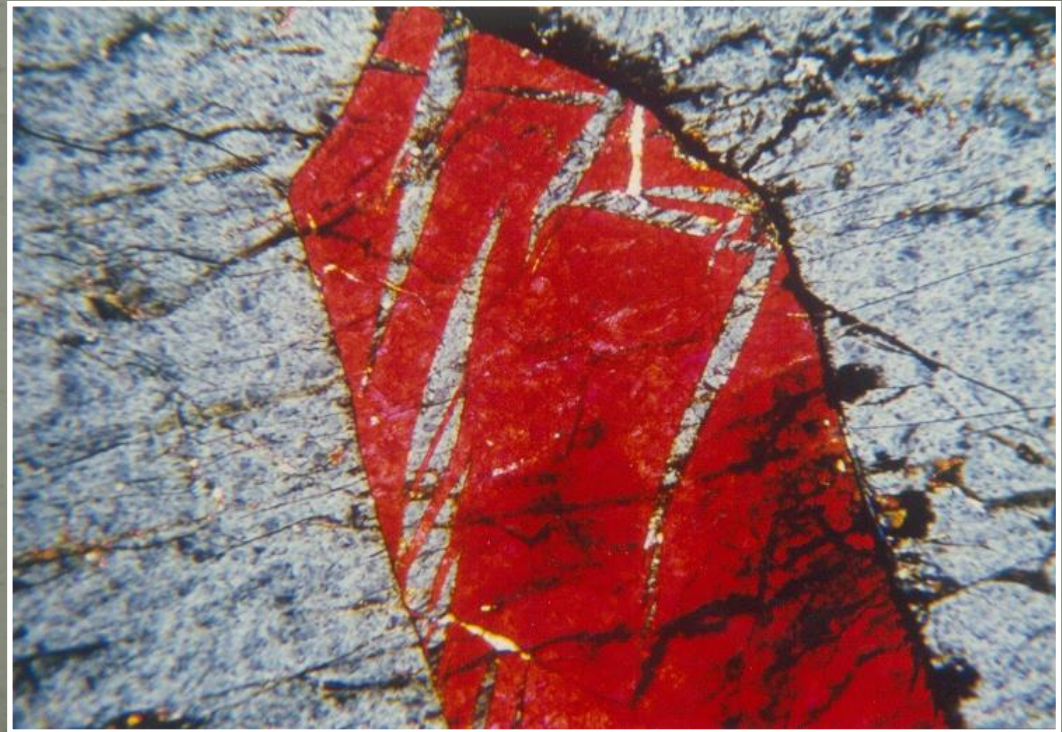
➔ **Géothermomètre!**

L'association triphylite + sarcopside

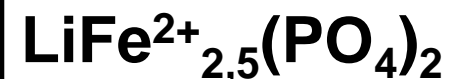
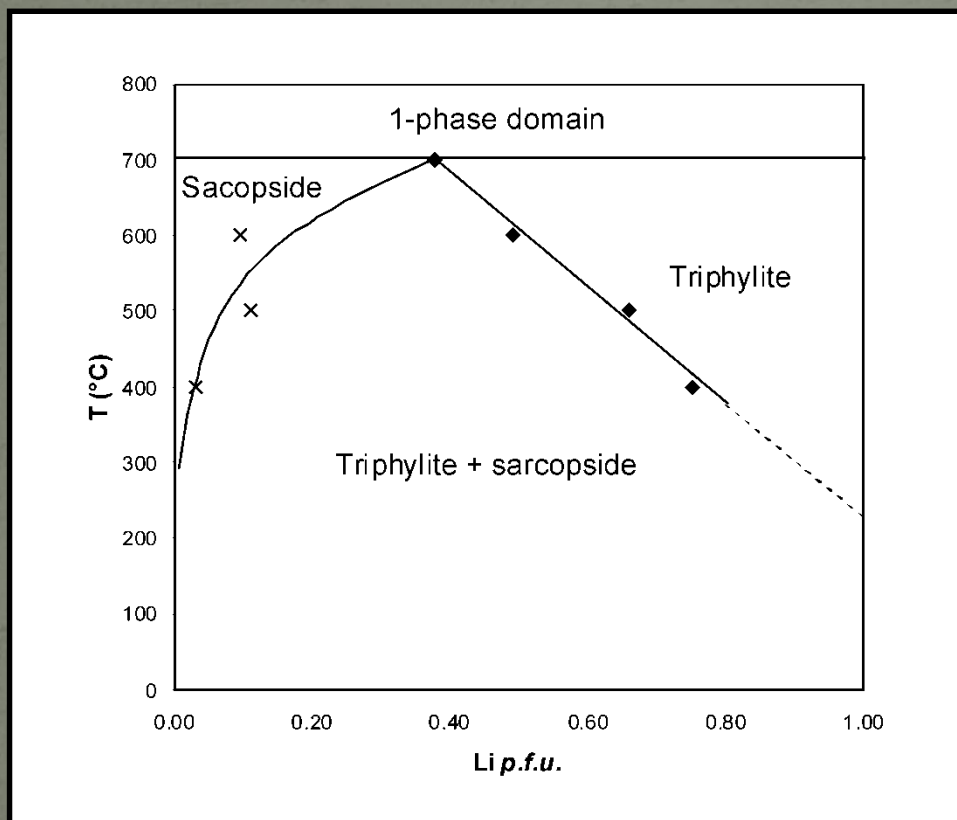
Intercroissances et inclusions dans les associations grafftonite-sarcopside-triphylite

par ANDRÉ-MATHIEU FRANSOLET,
Institut de Minéralogie, Université de Liège (1).

Fransolet, 1977

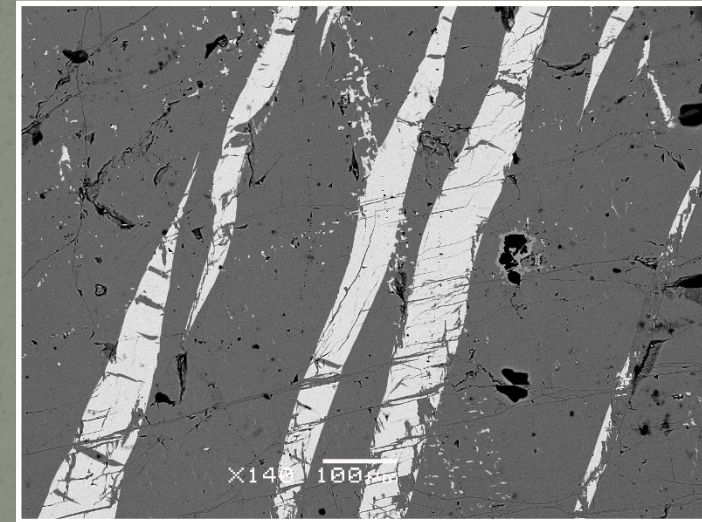
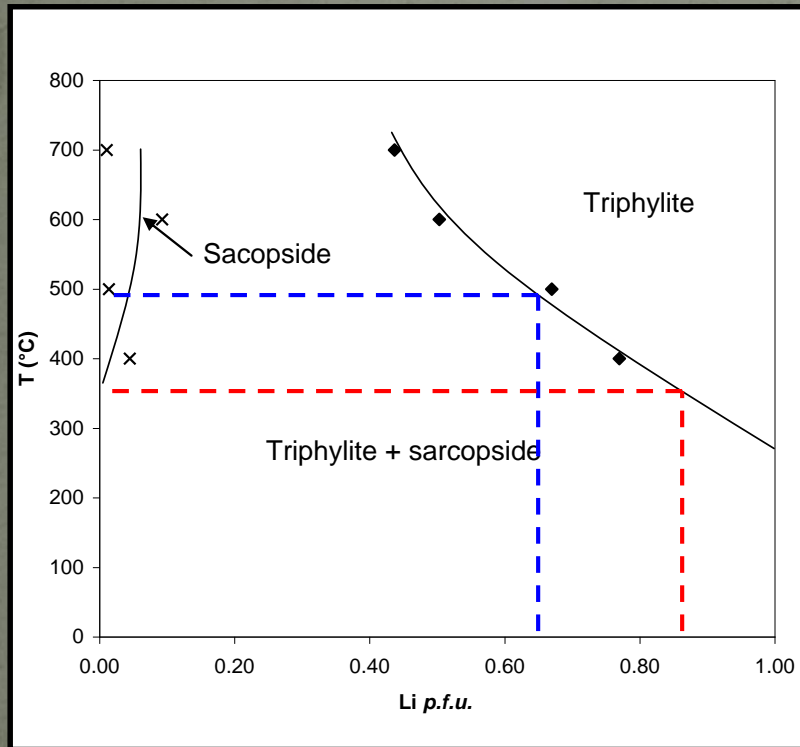


Stabilité de l'association triphylite + sarcopside



- Diminution du contenu en Li de la triphylite, de 0,72 *a.p.u.f.* à 400 $^{\circ}\text{C}$, à 0,48 *a.p.u.f.* à 600 $^{\circ}\text{C}$
- Augmentation du contenu en Li du sarcopside, de 0,01 *a.p.u.f.* à 400 $^{\circ}\text{C}$, à 0,05 *a.p.u.f.* à 600 $^{\circ}\text{C}$
- 1 seule phase au-dessus de 700 $^{\circ}\text{C}$

Estimation des températures de cristallisation



Cañada

35 % sarcopside et 65 % triphylite
T ~ 500°C

Tsoabismund

15 % sarcopside et 85 % triphylite
T ~ 350°C

Nouvelles collaborations

Brésil



Simon Philippo (MHNL)
Maxime Baijot (Ulg)
Jacques Cassedanne (Rio)

Encar Roda-Robles (Bilbao)
Miguel Galliski (Mendoza)

Argentine



Italie

Pietro Vignola
(Milan)

La pegmatite de Sapucaia (Brésil)

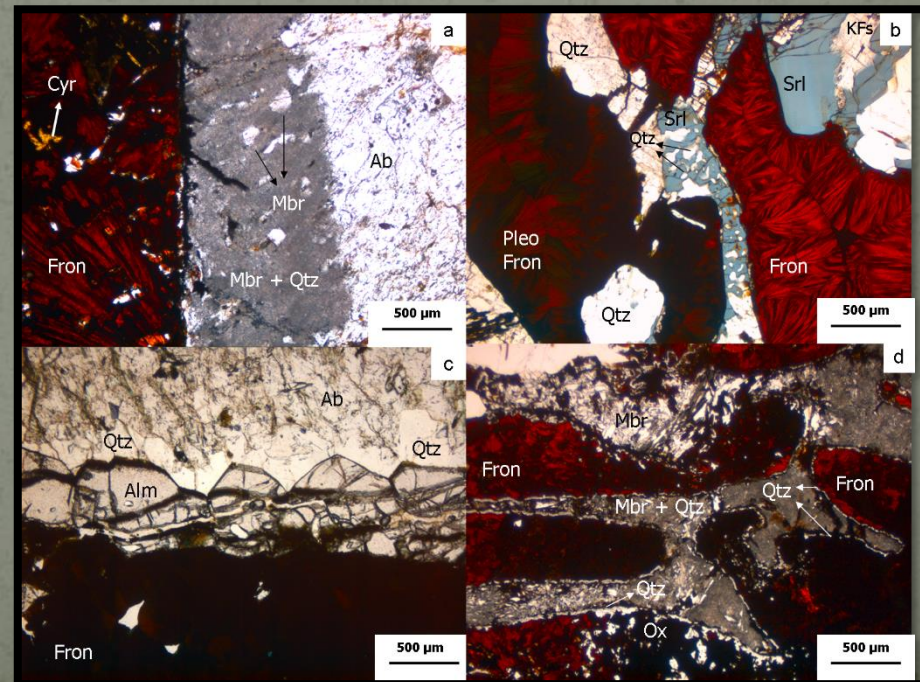
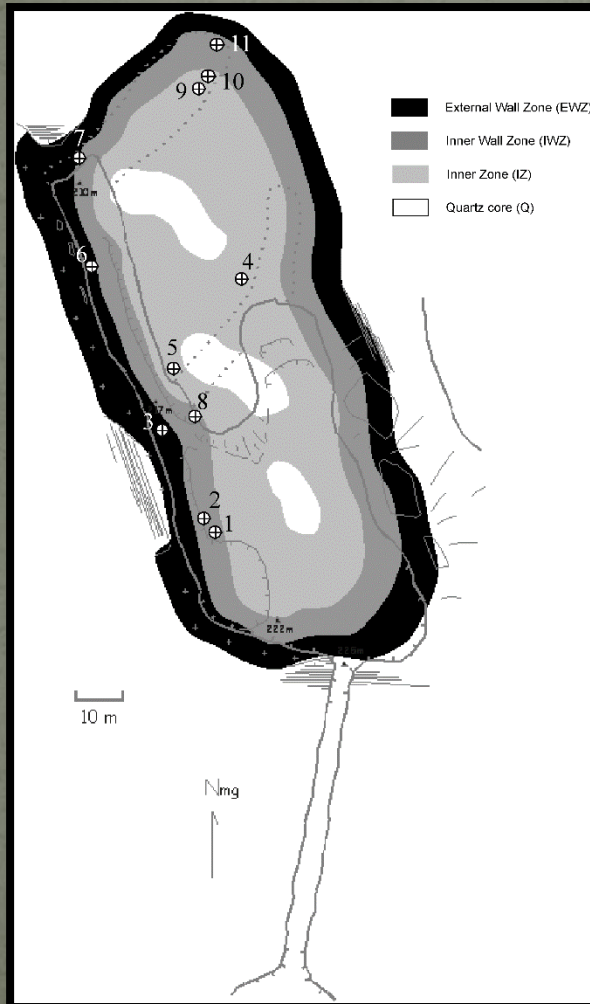
MINERALOGY AND GEOCHEMISTRY OF PHOSPHATES AND SILICATES IN THE SAPUCAIA PEGMATITE, MINAS GERAIS, BRAZIL: GENETIC IMPLICATIONS

MAXIME BAIJOT AND FRÉDÉRIC HATERT[§]

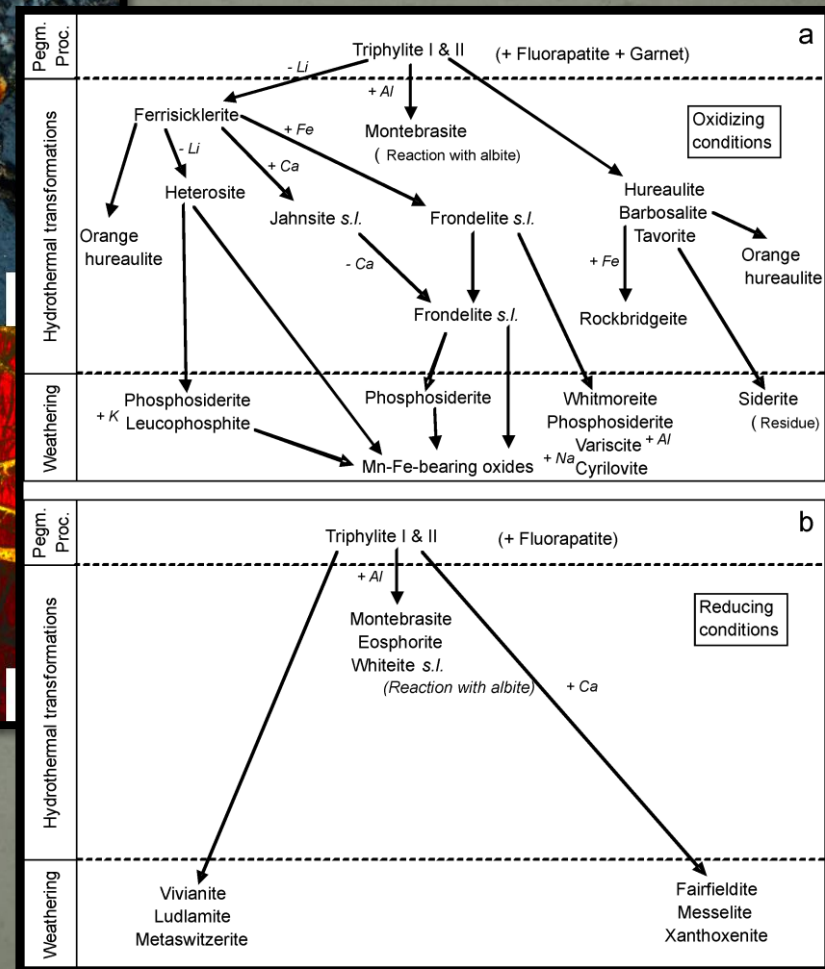
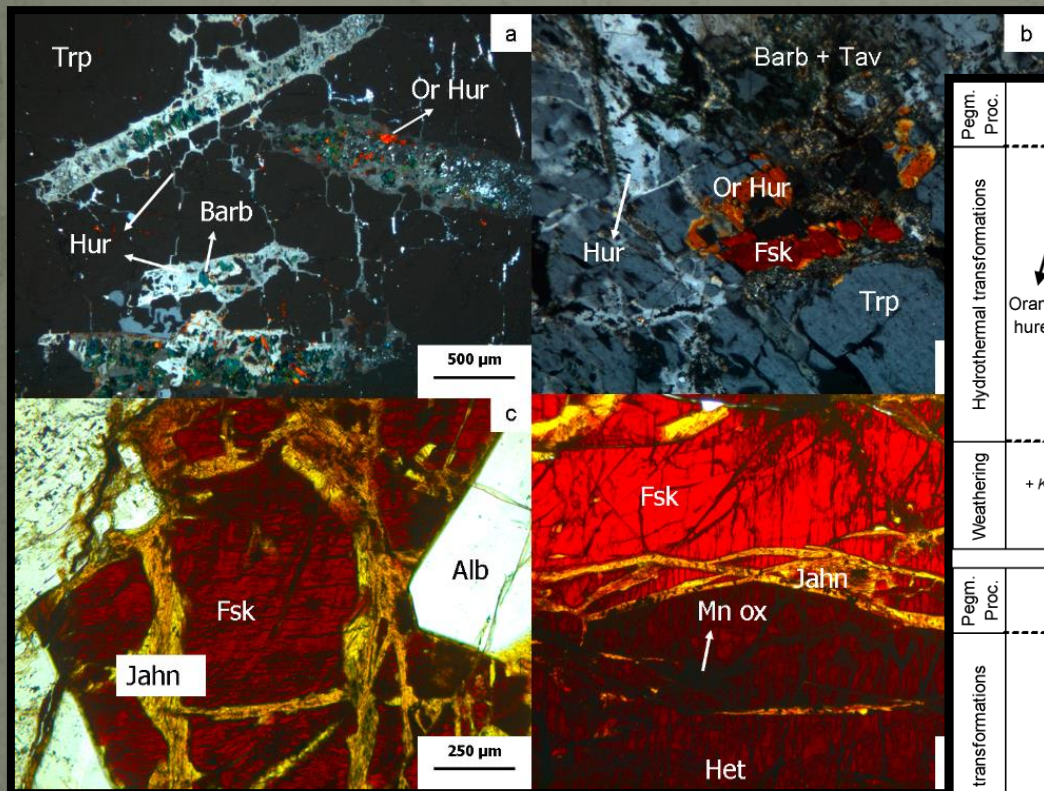
Laboratoire de Minéralogie, B18, Université de Liège, B-4000 Liège, Belgium

SIMON PHILIPPO

*Section Minéralogie, Musée national d'histoire naturelle, Rue Münster 25, L-2160 Luxembourg,
Grand-Duché de Luxembourg*



Pétrographie des phosphates Fe-Mn



Nouvelle espèce: la qingheite-(Fe²⁺)

Qingheite-(Fe²⁺), Na₂Fe²⁺MgAl(PO₄)₃, a new phosphate mineral from the Sebastião Cristino pegmatite, Minas Gerais, Brazil

FRÉDÉRIC HATERT^{1,*}, MAXIME BAIJOT¹, SIMON PHILIPPO² and JOHAN WOUTERS³

Groupe de la wyllieite (P2₁/n)

Wyllieite: Na₂MnFe²⁺Al(PO₄)₃

Rosemaryite: [NaMnFe³⁺Al(PO₄)₃

Ferrowyllieite: Na₂Fe²⁺₂Al(PO₄)₃

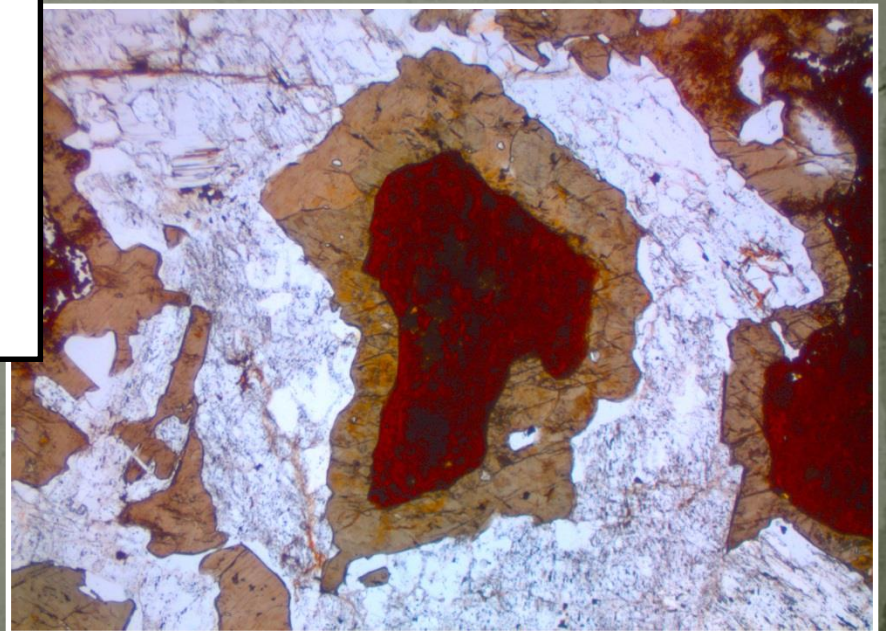
Ferroserosemaryite: [NaFe²⁺Fe³⁺Al(PO₄)₃

Qingheite: Na₂MnMgAl(PO₄)₃

Qingheite-(Fe²⁺): Na₂Fe²⁺MgAl(PO₄)₃

- Réaction entre l'albite et la triphylite
- Conditions hydrothermales de haute température

Brésil



La zavalíaite, un nouveau minéral...

ZAVALÍAITE, $(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$, A NEW MEMBER OF THE SARCOPSIDE GROUP FROM THE LA EMPLEADA PEGMATITE, SAN LUIS PROVINCE, ARGENTINA

FRÉDÉRIC HATERT[§]

Laboratoire de Minéralogie, Département de Géologie, Université de Liège, Bâtiment B18, Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgium

ENCARNACIÓN RODA-ROBLES

Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco/EHU, Apdo. 644, E-48080 Bilbao, Spain

$a = 6,088(1) \text{ \AA}$
 $b = 4,814(1) \text{ \AA}$
 $c = 10,484(2) \text{ \AA}$
 $\beta = 89,42(3)^\circ$
 G.S. $P2_1/c$

Argentina

$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$



Florencia Márquez Zavalía



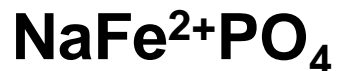
Et la karenwebberite aussi...

American Mineralogist, Volume 98, pages 767–772, 2013

Karenwebberite, $\text{Na}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})\text{PO}_4$, a new member of the triphylite group from the Malpensata pegmatite, Lecco Province, Italy

**PIETRO VIGNOLA,¹ FRÉDÉRIC HATERT,^{2,*} ANDRÉ-MATHIEU FRANSOLET,² OLAF MEDENBACH,³
VALERIA DIELLA,¹ AND SERGIO ANDÒ⁴**

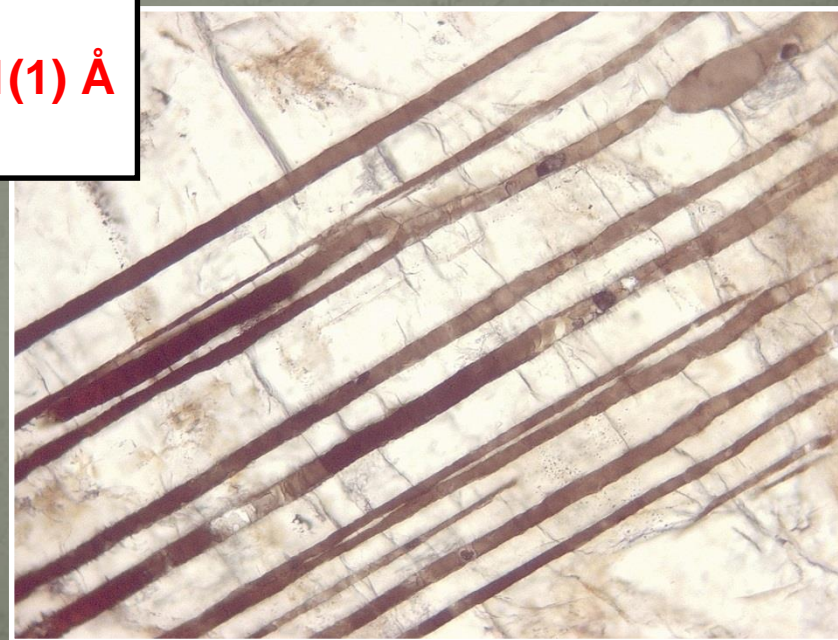
Italie



$a = 4,882(1), b = 10,387(2), c = 6,091(1) \text{ \AA}$
Pbnm



Karen Louise Webber



Malpensata pegmatite, Italy

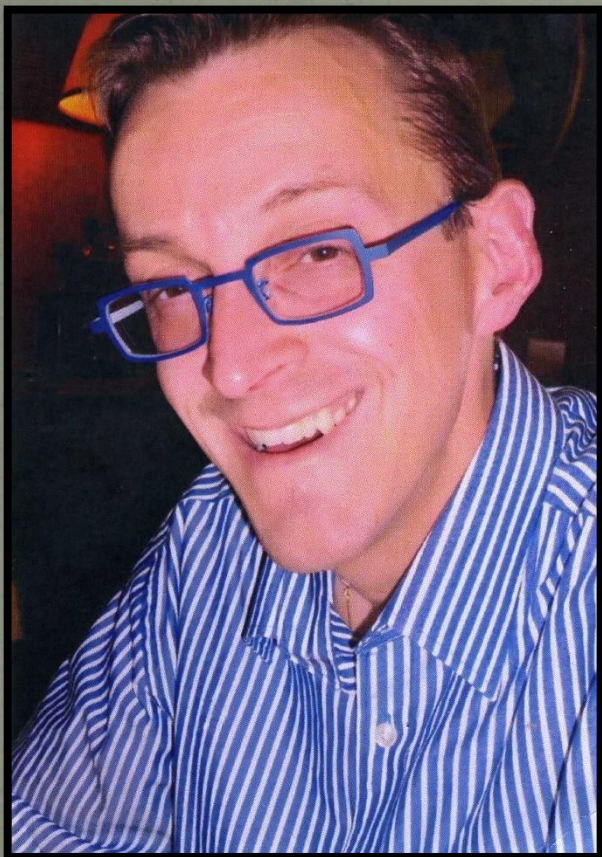
Conclusion

La Minéralogie des
phosphates n'a pas encore
dit son dernier mot.....



Namibie, 2015

In Memoriam



Olivier Closset
11.07.1971-01.03.2016

**Amateur de la Vie,
amateur de minéraux...**

**Membre fondateur du club de
minéralogie de Bastogne « Pamica »**