



UNIVERSITÉ DE LIÈGE
FACULTÉ DES SCIENCES
Département de Géologie
Laboratoire de Minéralogie et de Cristallogénie



Etude expérimentale de la cristallogénie et de la stabilité des phosphates à structure fillopite

Thèse présentée par

Rondeux Mélanie

En vue de l'obtention du grade
de Docteur en Sciences
Année académique **2010 - 2011**

J'aimerais débiter ce travail en remerciant du fond du coeur Monsieur le professeur A.-M. Fransolet, promoteur de cette thèse et directeur du laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de l'Université de Liège, pour son soutien, son aide, et surtout sa très grande patience. Merci également pour sa disponibilité ainsi que pour tout le temps consacré aux lectures très minutieuses de ce manuscrit. Merci surtout d'avoir toujours trouvé les mots nécessaires afin de m'encourager, de me motiver et de m'aider à repousser mes limites lors de mes moments de découragement. S'il est vrai qu' « il faut connaître ses limites, pas pour s'arrêter, mais pour tenter l'impossible dans les meilleurs conditions », c'est sa présence et ses nombreux encouragements qui m'ont permis d'y parvenir. Merci aussi de toute l'aide offerte tout au long de ces six années d'assistanat ainsi que de tous ses conseils prodigués.

Merci également à Frédéric Hatert pour son aide, sa présence et également, ses encouragements tout au long de mon parcours.

Mon entière reconnaissance va aussi à Messieurs T. Theye (Universität Stuttgart, Allemagne) et H.-J. Bernhardt (Ruhr-Universität de Bochum, Allemagne), pour leurs nombreuses explications ainsi que leur aide sur les analyses réalisées à la microsonde électronique.

Merci également à Bernard Belot, pour ses explications et sa patience à mes nombreux : « C'est quoi ? A quoi ça sert ? Comment ça fonctionne ? ... », concernant les différents appareils se trouvant dans le laboratoire.

Toute ma gratitude va également à Madame Anceau pour son aide précieuse lors de mes recherches bibliographiques.

Merci aussi à Jacqueline Mossoux pour sa présence et tous ses petits mots de soutiens, de compréhensions et aussi d'encouragements.

Je termine en remerciant tout particulièrement mes parents et mes grands-parents, Benjamin, Marina et surtout leurs deux petits monstres (Mimie et Doudou Axel) qui ont toujours su mettre du soleil dans un ciel qui parfois pouvait être gris. Mais aussi pour leur soutien moral et leur présence à mes cotés dans tous les moments importants de ma vie. Merci également à mes amies Lorraine, Sandrine, Elodie, Pagnol et Pascale qui m'ont toujours supportées et encouragées.

Résumé

Les minéraux du groupe de la fillowite sont des phosphates sodiques de manganèse, de fer, de magnésium et de calcium. On rencontre ces phosphates essentiellement dans les pegmatites granitiques, en contextes métamorphiques, mais aussi dans certaines météorites. A l'heure actuelle, on compte cinq minéraux appartenant à ce groupe ; la fillowite *sensu stricto* $[\text{Na}_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6]$, la chladniite $[\text{Na}_2\text{CaMg}_7(\text{PO}_4)_6]$, la galileiite $[\text{Na}_2\text{Fe}^{2+}_8(\text{PO}_4)_6]$, la johnsomervilleite $[\text{Na}_2\text{CaFe}^{2+}_7(\text{PO}_4)_6]$ et la stornesite-(Y) $[(\text{Y},\text{Ca})\square_2\text{Na}_6(\text{Ca},\text{Na})_8(\text{Mg},\text{Fe})_{43}(\text{PO}_4)_{36}]$. Ces minéraux cristallisent dans le système rhomboédrique (groupe spatial $R\bar{3}$) et présentent une maille cristalline de très grande taille ($a = 15,28 \text{ \AA}$, $c = 43,51 \text{ \AA}$, $Z = 18$) contenant 756 atomes dont 45 sont non équivalents.

Le premier but de ce travail a été d'obtenir de nouvelles données sur la cristallographie des minéraux du groupe de la fillowite, et de déterminer les limites d'incorporation de différents cations dans cette structure. La synthèse par voie sèche a été utilisée, à diverses températures (entre 650 et 970°C), lors des essais d'insertion des cations monovalents (Li^+ , Ag^+ et K^+), des cations bivalents (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} et Cd^{2+}) et des cations trivalents (Fe^{3+} , Al^{3+} , Y^{3+} , Cr^{3+} et Sc^{3+}).

Les cations monovalents sont toujours présents dans les minéraux du groupe de la fillowite. Nos résultats confirment cette observation et indiquent que, à l'exception de Ag^+ qui peut totalement se substituer à Na^+ , les autres cations monovalents (Li^+ et K^+) ne rentrent que très difficilement dans la structure fillowite.

Concernant les cations bivalents, les résultats de nos recherches montrent que c'est le manganèse qui s'incorpore le plus facilement dans la structure fillowite. En effet, la synthèse des phosphates de compositions $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ ou encore $\text{Na}_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$, isotypes à la fillowite, est très commode. De plus, les analyses chimiques à la microsonde électronique des fillowites, obtenues par voie hydrothermale dans les systèmes $\text{Na-Mn-Fe}^{2+}\text{-Mg-(PO}_4)$ et $\text{Na-Ca-Mn-Fe}^{2+}\text{-Mg-(PO}_4)$, se localisent essentiellement dans la partie riche en Mn des diagrammes Mn-Fe-Mg. Nous avons également prouvé expérimentalement que d'autres cations bivalents comme le magnésium, le calcium et le cadmium peuvent également s'y introduire assez aisément, à l'opposé du zinc et du nickel qui forment préférentiellement des phases orthorhombiques ou de l'alluaudite. Finalement nos données montrent que le fer ferreux se substitue au manganèse, jusqu'à la composition $\text{Na}_{2,244}(\text{Fe}^{2+}_{3,791}\text{Mn}_{3,172}\text{Fe}^{3+}_{0,610})(\text{PO}_4)_6$ obtenue à 600°C / 1 kbar.

La structure fillowite ne semble pas affectionner les cations trivalents. Nos données corroborent cette observation car il est plus aisé d'insérer des cations bivalents que des cations trivalents, à l'exception de Sc. En effet, le scandium, dont le rayon ionique est le plus proche de celui de Mg^{2+} , s'incorpore bien dans la structure fillowite. L'insertion de Al^{3+} dans cette structure se révèle également assez facile, comme en témoigne la détection de composés à structure fillowite obtenus sans impuretés dans les échantillons de compositions de départ : $\text{Na}_2(\text{Mn}_{7,4}\text{Al}_{0,4})(\text{PO}_4)_6$ et $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn}_{6,25}\text{Al}_{0,5})(\text{PO}_4)_6$. Enfin, ce sont Fe^{3+} , Cr^{3+} et Y^{3+} qui entrent le plus difficilement dans cette structure. La substitution de Mn^{2+} par Fe^{3+} ou Cr^{3+} dans les systèmes étudiés en voie sèche induit immédiatement l'apparition de composés à structure alluaudite en association avec les phosphates à structure fillowite. Des analyses chimiques à la microsonde électronique indiquent toutefois que Fe^{3+} s'incorpore en faible teneur dans la structure fillowite.

Le second objectif de ce travail a été d'appliquer les techniques de synthèse hydrothermale afin de mieux cerner la stabilité des minéraux du groupe de la fillowite. Dans ce but, les systèmes $\text{Na-Mn-Fe}^{2+}\text{-Mg-(PO}_4)$ et $\text{Na-Ca-Mn-Fe}^{2+}\text{-Mg-(PO}_4)$ ont été investigués, à des températures comprises entre 400 et 700°C (1 kbar). Des phosphates à structure fillowite sont formés, sans impureté, à toutes les températures étudiées, à partir des mélanges initiaux dépourvus de fer. L'incorporation du fer implique immédiatement l'apparition d'alluaudite et de sarcopside, alors que la mariçite cristallise

comme phase supplémentaire pour les compositions très riches en fer. Le contenu de ce dernier dans les composés à structure fillowite augmente entre 400 et 600°C, puis diminue légèrement entre 600 et 700°C (1 kbar). La composition de ces phosphates, obtenus à 600°C / 1 kbar, est très proche de celles des johnsomervilleites naturelles de Loch Quoich (Ecosse) et de Kiluli (Rwanda) indiquant que ceux-ci auraient pu se former dans des conditions similaires. Pour le mélange initial $\text{Na}_2\text{Fe}^{2+}_8(\text{PO}_4)_6$, les phosphates à structure fillowite sont absents à 1 kbar, alors qu'ils apparaissent timidement lors des synthèses réalisées à 3 kbar. Ces résultats démontrent le rôle essentiel joué par la pression sur l'incorporation du fer dans la structure fillowite.

Abstract

The fillowite-group is made up of phosphate minerals that may contain sodium, calcium, manganese, iron and magnesium. They mostly occur in granitic pegmatites, in metamorphic rocks, and have also been described in some meteorite samples. Up to date, 5 minerals have been identified in the fillowite group : fillowite *sensu stricto* $[\text{Na}_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6]$, johnsomervilleite $[\text{Na}_2\text{CaFe}^{2+}_7(\text{PO}_4)_6]$, chladniite $[\text{Na}_2\text{CaMg}_7(\text{PO}_4)_6]$, galileiite $[\text{Na}_2\text{Fe}^{2+}_8(\text{PO}_4)_6]$ and stornesite-(Y) $[(\text{Y,Ca})\square_2\text{Na}_6(\text{Ca,Na})_8(\text{Mg,Fe})_{43}(\text{PO}_4)_{36}]$. These minerals crystallize in the rhombohedral system (space group $R\bar{3}$) and are characterized by a very large unit-cell ($a = 15,28 \text{ \AA}$, $c = 43,51 \text{ \AA}$, $Z = 18$) with 756 atoms, 45 of them being non-equivalent.

The first part of this work was mainly aimed at acquiring new data concerning the crystallochemistry of the fillowite group minerals in order to accurately determine what are the limits of incorporation of some cations in the fillowite structure. The solid state reaction has been used to try incorporating some monovalent cations (Li^+ , Ag^+ et K^+), bivalent cations (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} et Cd^{2+}) and trivalent cations (Fe^{3+} , Al^{3+} , Y^{3+} , Cr^{3+} et Sc^{3+}), in a temperature range between 650 and 970°C.

Monovalent cations have been observed in all natural mineral samples from the fillowite group. Our experimental results confirm this observation and indicate that except for Ag^+ that might completely substitute for Na^+ , other monovalent cations (Li^+ , K^+) only enter the fillowite structure to very low extent.

For divalent cations, results of this work indicate that manganese easily enters into the fillowite structure. This is illustrated by the easy synthesis of the following Mn-rich components $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ and $\text{Na}_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$. Moreover, for fillowite-type minerals having been synthesized in the Na-Mn- Fe^{2+} -Mg-(PO_4) and Na-Ca-Mn- Fe^{2+} -Mg-(PO_4) systems, in situ geochemical analyses indicated that most of the experimentally-produced components are located in the Mn-rich part of the Mn-Fe-Mg diagrams, thus confirming the easy incorporation of Mn in this structure. It was also experimentally shown that other divalent cations such as Mg, Ca and Cd may easily be incorporated into the fillowite structure. In contrast, Zn and Ni do not enter into fillowite minerals and produce orthorhombic phosphates or alluaudites. Finally our data show that Fe^{2+} substitute easily for Mn in the fillowite structure until the following critical composition is reached $\text{Na}_{2,244}(\text{Fe}^{2+}_{3,791}\text{Mn}_{3,172}\text{Fe}^{3+}_{0,610})(\text{PO}_4)_6$ (600°C/1 kbar).

For trivalent cations, the potential extent of incorporation of Sc, Al, Fe, Cr and Y has been investigated. Scandium enters quite easily into the fillowite-structure owing to its ionic radius, which is relatively close to that of Mg, the latter cation having previously been shown to easily enter the fillowite structure. This insertion of Al^{3+} was also shown to be relatively simple, as suggested by the high Al-content observed in some of our experimental products $[\text{Na}_2(\text{Mn}_{7,4}\text{Al}_{0,4})(\text{PO}_4)_6]$ and $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn}_{6,25}\text{Al}_{0,5})(\text{PO}_4)_6$. In contrast, Fe^{3+} , Cr^{3+} and Y^{3+} are much more difficult to incorporate into the fillowite structure. In consequence, experiments realized in systems involving Fe^{3+} and Cr^{3+} are characterized by the presence of minerals with alluaudite-structure that more easily concentrates these cations.

The second part of this study was dedicated to try accurately determining fillowite stability fields using conventional hydrothermal techniques. The Na-Mn- Fe^{2+} -Mg-(PO_4) and Na-Ca-Mn- Fe^{2+} -Mg-(PO_4) systems have been investigated at different temperatures (from 400 to 700°C / 1 kbar). When experiments are performed with a Fe-free starting composition, pure fillowite-type phosphates have been observed at all the investigated temperatures. Iron addition to the starting material results in the appearance of alluaudite and sarcopside, and even maricite for the iron-richest starting compositions. The Fe-content of experimental fillowites was shown to significantly increase between 400 and 600°C,

whereas it slightly decreases from between 600 and 700°C (1 kbar). Compositions observed at 600°C are close to those described for natural occurrences of johnsomervilleites from Loch Quoich (Scotland) and from Kiluli (Rwanda). This would suggest that natural johnsomervilleites probably crystallize under similar temperature conditions. The nature of crystallized minerals as a function of pressure has been investigated for the $\text{Na}_2\text{Fe}^{2+}_8(\text{PO}_4)_6$ initial mix. It was shown that fillowite-type phosphates are absent at 1 kbar, although they have crystallized for pressure conditions of 3 kbar. This indicates that pressure exerts a role in the incorporation of iron into the fillowite structure.

Table des matières

Première partie : Généralités

| | |
|--|----|
| 1. Introduction..... | 1 |
| 2. Méthodes expérimentales..... | 3 |
| 2.1 Synthèses par voie sèche..... | 3 |
| 2.2 Synthèses par voie hydrothermale..... | 3 |
| 2.2.1 Choix des substances de départ..... | 4 |
| 2.2.2 Mise en capsule..... | 4 |
| 2.2.3 Autoclave à joint froid..... | 4 |
| 2.3 Diffraction des rayons X..... | 6 |
| 2.3.1 Méthode des poudres..... | 6 |
| 2.3.2 Calcul des paramètres cristallographiques..... | 6 |
| 2.3.3 Affinement structural par la méthode de Rietveld..... | 6 |
| 2.4 Analyses chimiques..... | 8 |
| 3. Structure, cristallographie et nomenclature des fillowites..... | 9 |
| 3.1 La structure..... | 9 |
| <i>Structure de la fillowite</i> | 9 |
| <i>Structure de $Na_4Ca_4Mg_{21}(PO_4)_{18}$ (Domanskii et al, 1983)</i> | 11 |
| <i>Structure de la chladniite (Steele, 1994)</i> | 11 |
| <i>Structure de $Na_2Ca(Mn_4Mg_2Fe)(PO_4)_6$ (Ma et al., 2005)</i> | 11 |
| <i>Structure de $Na(Na,Mn)_7Mn_{22}(PO_4)_{18} \cdot 0,5H_2O$ (Keller et al., 2006)</i> | 11 |
| <i>Structure de la stornesite-(Y) (Grew et al., 2006)</i> | 12 |
| <i>Structure de $Na_2Mn_8(PO_4)_6$ (Rondeux, 2006)</i> | 13 |
| <i>Structure de $Na_{10}(Na,Mn)_7Mn_{43}(PO_4)_{36}$ (Hatert et al., 2009)</i> | 13 |
| <i>Structure de $Na_{2,5}Y_{0,5}Mg_7(PO_4)_6$ (Jerbi et al., 2010)</i> | 13 |
| <i>Comparaison des neuf structures</i> | 14 |
| 3.2 Cristallographie des fillowites..... | 17 |
| <i>Formule cristallographique des fillowites naturelles</i> | 17 |
| <i>Le rôle du calcium</i> | 17 |
| <i>Le rôle des cations bivalents</i> | 18 |
| <i>Le rôle du fer et des cations trivalents</i> | 19 |
| <i>Le rôle de l'eau</i> | 20 |
| <i>Les substitutions</i> | 20 |
| 3.3 Nomenclature des fillowites et évolution de la formule chimique..... | 21 |
| 4. Genèse et stabilité des fillowites..... | 23 |
| 4.1 Les pegmatites granitiques..... | 23 |
| 4.2 Le contexte métamorphique..... | 24 |
| 4.3 Les météorites..... | 24 |
| Les météorites pierreuses..... | 25 |
| Les météorites métalliques..... | 26 |
| 4.4 Etudes expérimentales..... | 27 |
| 5. Caractérisation des autres phosphates..... | 29 |
| 5.1 $AB_4(PO_4)_3$ | 29 |
| 5.2 $A_2P_2O_7$ | 31 |
| 5.3 La structure whitlockite..... | 33 |
| 5.4 La structure alluaudite..... | 35 |
| 5.5 La structure sarcopside..... | 39 |

Deuxième partie : Synthèses par voie sèche

| | |
|--|-----|
| 6. Synthèse par voie sèche et cristallographie des phosphates | |
| dans le système Na-Mn-Ca-Mg-(PO ₄)..... | 41 |
| 6.1 Le système Na-Mn-Ca-Mg-(PO ₄)..... | 41 |
| 6.1.1 La solution solide Na ₂ (Mn _{1-x} Mg _x) ₈ (PO ₄) ₆ | 43 |
| 6.1.2 La solution solide Na ₂ (Mn _{1-x} Ca _x) ₈ (PO ₄) ₆ | 45 |
| 6.1.3 La solution solide Na ₂ Ca(Mn _{1-x} Mg _x) ₇ (PO ₄) ₆ | 49 |
| 6.1.4 La solution solide Na ₂ Ca ₂ (Mn _{1-x} Mg _x) ₆ (PO ₄) ₆ | 54 |
| 6.1.5 La solution solide Na ₂ Ca ₄ (Mn _{1-x} Mg _x) ₄ (PO ₄) ₆ | 55 |
| 6.2 Affinement de la structure des composés à structure fillowite | |
| par la méthode de Rietveld..... | 57 |
| 6.2.1 Généralités..... | 57 |
| 6.2.2 Na ₂ Mn ₈ (PO ₄) ₆ | 58 |
| 6.3 Discussion..... | 66 |
| 6.3.1 Rôle du calcium..... | 66 |
| 6.3.2 Rôle du magnésium..... | 67 |
| 7. Synthèse par voie sèche et cristallographie des phosphates | |
| dans le système Na-Mn-Cd-Mg-(PO ₄)..... | 69 |
| 7.1 Le système Na-Mn-Cd-Mg-(PO ₄)..... | 69 |
| 7.1.1 La solution solide Na ₂ (Mn _{1-x} Cd _x) ₈ (PO ₄) ₆ | 70 |
| 7.1.2 La solution solide Na ₂ Cd(Mn _{1-x} Mg _x) ₇ (PO ₄) ₆ | 73 |
| 7.1.3 La solution solide Na ₂ Cd ₂ (Mn _{1-x} Mg _x) ₆ (PO ₄) ₆ | 78 |
| 7.1.4 La solution solide Na ₂ Cd ₄ (Mn _{1-x} Mg _x) ₄ (PO ₄) ₆ | 82 |
| 7.2 Affinement de la structure des composés à structure fillowite | |
| de la solution solide Na ₂ (Mn _{1-x} Cd _x) ₈ (PO ₄) ₆ (x = 0,125 ; 0,250 et 0,375) | |
| par la méthode de Rietveld..... | 83 |
| 7.3 Relation <i>fillowite/alluaudite</i> | 95 |
| 7.4 Discussion..... | 98 |
| 7.4.1 Le système Na-Mn-Cd-Mg-(PO ₄)..... | 98 |
| 7.4.2 Comparaison des systèmes Na-Mn-Cd-Mg-(PO ₄) | |
| et Na-Mn-Ca-Mg-(PO ₄)..... | 98 |
| 8. Rôle du cation monovalent..... | 101 |
| 8.1 (Na _{1-x} M ⁺) ₂ Mn ₈ (PO ₄) ₆ avec M ⁺ = Li, Ag, K..... | 101 |
| 8.2 (Na _{1-x} M ⁺) ₂ CaMn ₇ (PO ₄) ₆ (M ⁺ = Li, Ag, K)..... | 103 |
| 9. Rôle des cations bivalents Zn et Ni..... | 107 |
| 9.1 Na ₂ (Mn _{1-x} M ²⁺) ₈ (PO ₄) ₆ (M ²⁺ = Zn, Ni)..... | 107 |
| 9.2 Na ₂ Ca ₂ (Mn _{1-x} M ²⁺) ₆ (PO ₄) ₆ (M ²⁺ = Zn et Ni)..... | 110 |
| 9.3 Discussion..... | 112 |
| 10. Rôle du cation trivalent..... | 113 |
| 10.1 Na ₂ (Mn _{8-3x} M ³⁺) _{2x} (PO ₄) ₆ (M ³⁺ = Al, Fe, Y, Cr et Sc)..... | 113 |
| <i>Le problème de Fe³⁺ dans les composés à structure fillowite</i> | 117 |
| 10.2 Na _{2+2x} (Mn _{8-4x} M ³⁺) _{2x} (PO ₄) ₆ (M ³⁺ = Al, Fe, Y, Cr et Sc)..... | 119 |
| 10.3 Na ₂ Ca(Mn _{7-3x} M ³⁺) _{2x} (PO ₄) ₆ (M ³⁺ = Al, Fe, Y, Cr et Sc)..... | 121 |
| 10.4 Na _{2+2x} Mn _{8-8x} Cd _{4x} Sc _{2x} (PO ₄) ₆ | 122 |
| 10.5 Discussion..... | 124 |

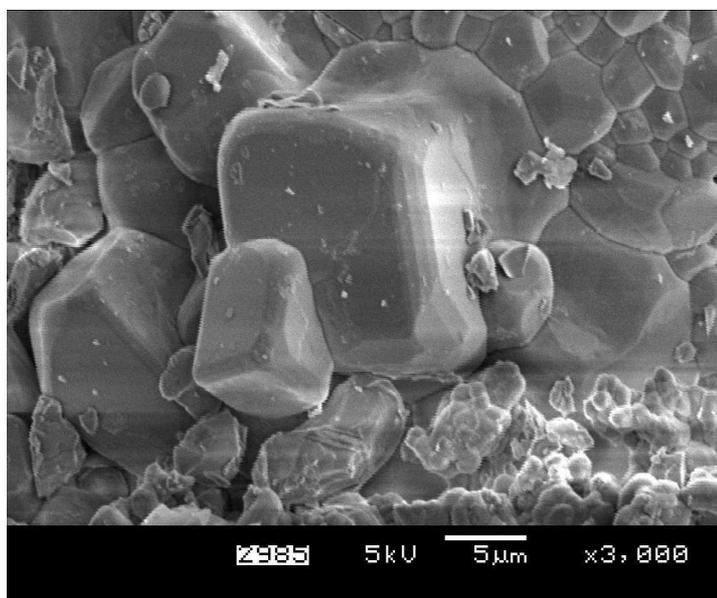
Troisième partie : Synthèses par voie hydrothermale

| | |
|--|-----|
| 11. Synthèses hydrothermales et stabilité des phosphates | |
| dans le système Na-Mn-Fe-Mg-(PO ₄)..... | 127 |
| 11.1 Caractérisations minéralogiques..... | 128 |
| 11.2 Variation des paramètres cristallographiques des composés | |
| à structure fillowite et alluaudite..... | 138 |
| <i>Les fillowites</i> | 140 |
| <i>Les alluaudites</i> | 144 |
| 11.3 Stabilité et variation de la composition chimique | |
| des phosphates en fonction de la température..... | 145 |
| <i>Les fillowites</i> | 154 |
| <i>Les alluaudites</i> | 157 |
| <i>Les sarcopsides</i> | 158 |
| 11.4 Stabilité de la solution solide Na ₂ (Mn _{1-x} Fe ²⁺ _x) ₈ (PO ₄) ₆ à 500°C (3 kbar)..... | 160 |
| 11.6 Discussion..... | 161 |
| 12. Synthèses hydrothermales et stabilité des phosphates | |
| dans le système Na-Ca-Mn-Fe-Mg-(PO ₄)..... | 177 |
| 12.1 Caractérisations minéralogiques..... | 178 |
| 12.2 Stabilité et variation de la composition chimique | |
| des phosphates en fonction de la température..... | 182 |
| <i>Les fillowites</i> | 188 |
| <i>Les alluaudites</i> | 191 |
| 12.3 Substitution dans les <i>fillowites</i> du système Na-Ca-Mn-Fe-Mg-(PO ₄)..... | 193 |
| 12.4 Discussion..... | 196 |

Quatrième partie : Discussions

| | |
|---|-----|
| 13. Cristalochimie des composés à structure fillowite..... | 205 |
| 13.1 Le rôle du cation monovalent..... | 207 |
| 13.2 Le rôle du cation bivalent..... | 208 |
| <i>Le manganèse</i> | 208 |
| <i>Le fer ferreux</i> | 208 |
| <i>Le magnésium</i> | 209 |
| <i>Le calcium</i> | 210 |
| <i>Le cadmium</i> | 212 |
| <i>Le nickel et le zinc</i> | 212 |
| 13.3 Le rôle du cation trivalent..... | 213 |
| <i>Le fer ferrique</i> | 213 |
| <i>Le manganèse trivalent</i> | 213 |
| <i>L'aluminium et le chrome</i> | 213 |
| <i>Le scandium, l'yttrium et l'ytterbium</i> | 214 |
| 13.4 Les lacunes..... | 214 |
| 14. Stabilité des composés à structure fillowite..... | 225 |
| 14.1 Stabilité du composé $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ | 225 |
| 14.2 Stabilité des fillowites..... | 225 |
| 14.3 Stabilité des johnsomervilleites et galileiites..... | 226 |
| 14.4 Stabilité des chladniites et stornesites-(Y)..... | 227 |
| 15. Perspectives..... | 231 |
| Bibliographie | 233 |

Annexes



PARTIE 1

GENERALITES

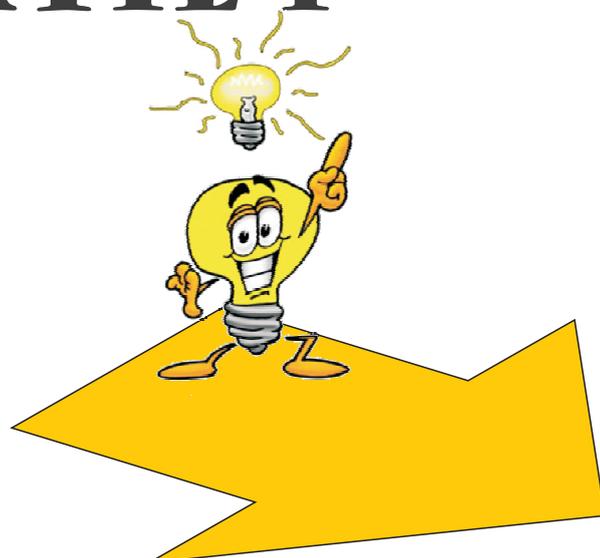


Photo de la Partie I. Cristaux automorphes du composé à structure fillowite $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$, synthétisé par voie hydrothermale (600°C / 1 kbar). Microscope électronique à balayage.

Première partie : Généralités

| | |
|--|----|
| 1. Introduction..... | 1 |
| 2. Méthodes expérimentales..... | 3 |
| 2.1 Synthèses par voie sèche..... | 3 |
| 2.2 Synthèses par voie hydrothermale..... | 3 |
| 2.2.1 Choix des substances de départ..... | 4 |
| 2.2.2 Mise en capsule..... | 4 |
| 2.2.3 Autoclave à joint froid..... | 4 |
| 2.3 Diffraction des rayons X..... | 6 |
| 2.3.1 Méthode des poudres..... | 6 |
| 2.3.2 Calcul des paramètres cristallographiques..... | 6 |
| 2.3.3 Affinement structural par la méthode de Rietveld..... | 6 |
| 2.4 Analyses chimiques..... | 8 |
| 3. Structure, cristallographie et nomenclature des fillowites..... | 9 |
| 3.1 La structure..... | 9 |
| <i>Structure de la fillowite</i> | 9 |
| <i>Structure de $Na_4Ca_4Mg_{21}(PO_4)_{18}$ (Domanskii et al, 1983)</i> | 11 |
| <i>Structure de la chladniite (Steele, 1994)</i> | 11 |
| <i>Structure de $Na_2Ca(Mn_4Mg_2Fe)(PO_4)_6$ (Ma et al., 2005)</i> | 11 |
| <i>Structure de $Na(Na,Mn)_7Mn_{22}(PO_4)_{18} \cdot 0,5H_2O$ (Keller et al., 2006)</i> | 11 |
| <i>Structure de la stornesite-(Y) (Grew et al., 2006)</i> | 12 |
| <i>Structure de $Na_2Mn_8(PO_4)_6$ (Rondeux, 2006)</i> | 13 |
| <i>Structure de $Na_{10}(Na,Mn)_7Mn_{43}(PO_4)_{36}$ (Hatert et al., 2009)</i> | 13 |
| <i>Structure de $Na_{2,5}Y_{0,5}Mg_7(PO_4)_6$ (Jerbi et al., 2010)</i> | 13 |
| <i>Comparaison des neuf structures</i> | 14 |
| 3.2 Cristallographie des fillowites..... | 17 |
| <i>Formule cristallographique des fillowites naturelles</i> | 17 |
| <i>Le rôle du calcium</i> | 17 |
| <i>Le rôle des cations bivalents</i> | 18 |
| <i>Le rôle du fer et des cations trivalents</i> | 19 |
| <i>Le rôle de l'eau</i> | 20 |
| <i>Les substitutions</i> | 20 |
| 3.3 Nomenclature des fillowites et évolution de la formule chimique..... | 21 |
| 4. Genèse et stabilité des fillowites..... | 23 |
| 4.1 Les pegmatites granitiques..... | 23 |
| 4.2 Le contexte métamorphique..... | 24 |
| 4.3 Les météorites..... | 24 |
| Les météorites pierreuses..... | 25 |
| Les météorites métalliques..... | 26 |
| 4.4 Etudes expérimentales..... | 27 |
| 5. Caractérisation des autres phosphates..... | 29 |
| 5.1 $AB_4(PO_4)_3$ | 29 |
| 5.2 $A_2P_2O_7$ | 31 |
| 5.3 La structure whitlockite..... | 33 |
| 5.4 La structure alluaudite..... | 35 |
| 5.5 La structure sarcopside..... | 39 |

1. Introduction

Alors que le phosphore est le onzième élément chimique le plus abondant dans la croûte terrestre (Greenwood & Earnshaw, 1986), les phosphates ont une masse négligeable par rapport à celle des silicates. En effet, la majorité de ces minéraux se rencontre dans les pegmatites granitiques à éléments rares, du sous-type à béryl, columbite et phosphates, qui ne représentent qu'un volume dérisoire de la lithosphère (Černý, 1991). Malgré cette faible abondance, les phosphates forment plus de 440 espèces minérales, ce qui équivaut à plus d'un dixième du nombre des minéraux décrits à ce jour (Gaines *et al.*, 1997). Cette étonnante diversité est due à l'existence de phosphates secondaires générés par une grande variété de processus d'altération (Černý, 1982).

Les phosphates cristallisent aussi bien comme minéraux primaires que comme minéraux secondaires. Comme leur structure subit des modifications importantes en réponse aux variations des conditions physico-chimiques qu'ont subies les pegmatites granitiques tout au long de leur évolution (Hawthorne, 1998), les phosphates sont essentiels dans l'étude de ces gisements. De plus, depuis que l'importance pétrogénétique des phosphates accessoires a été démontrée dans les roches de très haute pression du massif de Dora Maira (Province de Cuneo, Piedmont, Alpes italiennes) (Brunet *et al.*, 1998), il apparaît que les études expérimentales sur ces minéraux rares sont nécessaires, afin de mieux comprendre la genèse des pegmatites granitiques (London *et al.*, 1999 et 2001).

La fillowite est un phosphate sodique de manganèse et de fer, décrit pour la première fois par Brush & Dana (1878) dans la pegmatite de Branchville (Connecticut). Cinq minéraux appartiennent au groupe de la fillowite : la fillowite, la chladniite, le galileite, la johnsomervilleite et la stornesite-(Y). On rencontre ces minéraux essentiellement dans les pegmatites granitiques (Araki & Moore, 1981 ; Fransolet *et al.*, 1998), ainsi qu'en contexte métamorphique (Livingstone, 1980 ; Grew *et al.*, 2006), mais aussi dans les météorites (McCoy *et al.*, 1994 ; Olsen & Steele, 1997 ; Floss, 1999). L'identification de la fillowite dans les pegmatites est rendue très difficile en raison de sa ressemblance avec des minéraux comme la triplite, la griphite, la graftonite ou le grenat (Fransolet *et al.*, 1998). Il se pourrait donc que sa rareté soit due à l'impossibilité de la reconnaître facilement. Fisher (1965) a été le premier à réaliser plusieurs analyses chimiques sur des fillowites naturelles et à proposer une formule générale : $\text{Na}_{11}\text{Ca}_4\text{Mn}_{34}\text{Fe}^{2+}_8(\text{PO}_4)_{34}$. En 1994, Steele décrit la structure de la chladniite, $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mg},\text{Mn})_7(\text{PO}_4)_6$, isotype à la fillowite, en provenance d'une météorite métallique. Trois ans plus tard, Olsen & Steele (1997) font la découverte, dans le même type de météorite, d'un nouveau minéral appartenant au groupe de la fillowite : la galileite de formule idéale $\text{Na}_2\text{Fe}^{2+}_8(\text{PO}_4)_6$. Ensuite, Fransolet *et al.* (1998) ont étudié la cristallographie de la solution solide fillowite – johnsomervilleite, à partir d'échantillons provenant de pegmatites d'Afrique centrale. Ces auteurs soumettent une formule cristallographique $\text{Na}_5(\text{Ca}_2\text{Na})\text{M}_{22}(\text{PO}_4)_{18}$ pour les minéraux du groupe de la fillowite, et soulignent l'importance du calcium dans la structure. Plus récemment, Grew *et al.* (2006) ont découvert un nouveau minéral appartenant au groupe de la fillowite, la stornesite-(Y), $(\text{Y},\text{Ca})_{\square_2}\text{Na}_6(\text{Ca},\text{Na})_8(\text{Mg},\text{Fe})_{43}(\text{PO}_4)_{36}$, pour laquelle ils fournissent un affinement structural. Enfin, la solution solide chladniite – johnsomervilleite a été étudiée par Grew *et al.* (2010), à partir d'échantillons provenant d'une achondrite primitive (météorite pierreuse).

Ce sont Araki & Moore (1981) qui, en premier, ont décrypté la structure cristalline de la fillowite, à partir de l'échantillon prélevé par Brush & Dana (1878). Ce minéral cristallise dans une maille rhomboédrique et Araki & Moore (1981) mettent en évidence l'architecture atomique complexe de sa structure. En effet, l'unité asymétrique ne contient pas moins de 45 atomes et les paramètres cristallographiques valent $a = 15,282(2)$ et $c = 43,507(3)$ Å. A partir de ces données structurales, Araki & Moore (1981) présentent une nouvelle formule générale pour le groupe de la fillowite, $\text{Na}_2\text{CaM}_7(\text{PO}_4)_6$ ($M = \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Mn}$), avec $Z = 18$.

Domanskii *et al.*, en 1983, obtiennent le premier phosphate synthétique à structure fillowite par lent refroidissement à partir d'un bain fondu à 1150°C. La structure cristalline de ce phosphate,

$\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Mg}_{21}(\text{PO}_4)_{18}$, a été affinée par la méthode des monocristaux. Antenucci *et al.* (1996) ont ensuite obtenu un composé à structure fillowite synthétique par voie sèche, à partir de la composition $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Cd}_2\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$. Celui-ci montre un polymorphisme réversible alluaudite-fillowite, dont la transition est proche de 860°C . Plus récemment, Hatert (2002) a synthétisé plusieurs phosphates à structure fillowite, par voie sèche et par voie hydrothermale. Les compositions de départ sont notamment $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$, $\text{Na}_2\text{Mn}_6\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$, $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$, $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Mn}_6(\text{PO}_4)_6$, $\text{Na}_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ et $\text{Na}_4\text{Cd}_4\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_6$. Les cristaux de bonne taille, obtenus par voie hydrothermale pour $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$, ont permis à Keller *et al.* (2006) d'affiner la structure de ce phosphate, et de mettre en évidence l'existence d'un site cristallographique supplémentaire. Ce site, appelé O(25), est attribué à l'eau, dont la présence au sein de la structure a été confirmée par spectroscopie infrarouge (Keller *et al.*, 2006). Hatert *et al.* (2009) ont affiné la structure de $\text{Na}_{10}(\text{Na},\text{Mn})_7\text{Mn}_{43}(\text{PO}_4)_{36}$, isotype à la fillowite, synthétisé par voie hydrothermale. Enfin, Jerbi *et al.* (2010) ont pu introduire une terre rare dans le composé à structure fillowite $\text{Na}_{2,5}\text{Y}_{0,5}\text{Mg}_7(\text{PO}_4)_6$ par refroidissement d'un liquide à partir de 1000°C . La structure cristalline de celui-ci a également été réalisée par ces mêmes auteurs.

Malgré ces quelques publications sur les phosphates naturels et synthétiques à structure fillowite, la cristallographie de ces minéraux est encore mal connue, vraisemblablement à cause de l'extraordinaire complexité de ce type structural.

Le premier but de ce travail est d'obtenir de nouvelles données sur la cristallographie des fillowites, et de déterminer les limites d'incorporation de différents cations dans la structure. Grâce à la synthèse par voie sèche, il est possible de synthétiser des phosphates de composition chimique connue, pour en simplifier l'étude. Des affinements structuraux par la méthode de Rietveld seront ensuite tentés, de manière à établir avec plus de précision la distribution des cations sur les différents sites cristallographiques.

Le second objectif de ce travail sera d'appliquer les techniques de synthèse hydrothermale afin de mieux cerner la stabilité des fillowites. En effet, un examen attentif de la littérature indique que les conditions de stabilité des fillowites sont très mal connues. Fransolet *et al.* (1998) considèrent ce minéral comme un phosphate primaire dans les pegmatites granitiques, et décrivent une paragenèse primaire alluaudite + fillowite dans les pegmatites de Buranga, Rusororo (Rwanda) et Nyakishozua (Ouganda). Les essais hydrothermaux réalisés par Hatert (2004) montrent que la paragenèse alluaudite + fillowite apparaît au-dessus de 600°C (1 kbar), dans la partie riche en manganèse du système $\text{Na-Mn-Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}\text{-P-O}$. Ceci semble confirmer une origine primaire pour les fillowites ; toutefois, il est nécessaire de poursuivre l'étude de la stabilité de ces phosphates, en fonction de la pression et de la température. C'est dans ce but que les solutions solides $\text{Na}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}^{2+}_x)_8(\text{PO}_4)_6$, $\text{Na}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_8(\text{PO}_4)_6$ et $\text{Na}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}^{2+}_x)_8(\text{PO}_4)_6$ ($x = 0$ à 1), ainsi que les échantillons ayant comme composition de départ $\text{Na}_2(\text{Mn}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}^{2+}_{0,6})_8(\text{PO}_4)_6$, $\text{Na}_2(\text{Mn}_{0,2}\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}^{2+}_{0,2})_8(\text{PO}_4)_6$, $\text{Na}_2(\text{Mn}_{0,6}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}^{2+}_{0,2})_8(\text{PO}_4)_6$, $\text{Na}_2(\text{Mn}_{0,33}\text{Mg}_{0,33}\text{Fe}^{2+}_{0,33})_8(\text{PO}_4)_6$, $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}^{2+}_{0,6})_7(\text{PO}_4)_6$, $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn}_{0,2}\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}^{2+}_{0,2})_7(\text{PO}_4)_6$, $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn}_{0,6}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}^{2+}_{0,2})_7(\text{PO}_4)_6$ et $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn}_{0,33}\text{Mg}_{0,33}\text{Fe}^{2+}_{0,33})_7(\text{PO}_4)_6$ ont été synthétisés entre 400 et 700°C à 1 kbar. Ces synthèses permettront d'obtenir les domaines de stabilité des différents composés, dans le système avec et sans Ca, qui seront utilisés pour tenter d'interpréter les associations de phosphates naturels dans lesquelles la fillowite se rencontre.

2. Méthodes expérimentales

Les composés étudiés dans le cadre de ce travail ont été obtenus par voie sèche et par voie hydrothermale. La synthèse par voie sèche a été la technique la plus utilisée car elle est plus simple et plus rapide à mettre en œuvre. Elle permet aussi d'obtenir de plus grandes quantités de matière que la synthèse hydrothermale, et a plutôt été utilisée pour étudier la cristallographie des phosphates à structure fillowite. La synthèse hydrothermale, dont les conditions sont plus proches de celles rencontrées dans la nature, nous a permis d'appréhender les domaines de stabilité des différentes phases obtenues.

Les phases synthétisées ont ensuite été identifiées grâce à la diffraction des rayons X. Cette technique a également permis de calculer les paramètres cristallographiques de ces différentes phases, et pour certains composés à structure fillowite observés purs, des affinements structuraux ont été réalisés grâce à la méthode de Rietveld. Des analyses chimiques à la microsonde électronique ont également été effectuées sur les composants des échantillons obtenus par voie sèche et par voie hydrothermale.

2.1 Synthèses par voie sèche

Les synthèses par voie sèche ont été réalisées conformément aux modes opératoires décrits par Hatert (2002).

Les quantités stœchiométriques des substances de départ (Annexes 1) sont pesées à la balance analytique avec une précision de $\pm 0,1$ mg. Le mélange obtenu est ensuite solubilisé dans HNO_3 concentré puis évaporé à sec sur un bain de sable dont la température est augmentée graduellement (de 150 à 220°C / 70-80 % Watts / 1 nuit). Ce mélange, déposé sur un verre de montre, est ensuite mis à l'étuve (120°C / 3 heures), afin d'obtenir un composé parfaitement sec. Après avoir été broyé sous acétone dans un mortier en agate, le mélange est enfin transféré dans un creuset en platine. Une autre méthode consiste à transférer le mélange homogène et stœchiométrique de produits de départ dans un creuset en platine, sans solubilisation préalable dans HNO_3 . La substance obtenue grâce à ces deux techniques est alors portée à 600°C durant une nuit afin de permettre aux groupements volatils de partir sans que la stœchiométrie du mélange ne soit modifiée.

Un traitement thermique, entrecoupé de différentes phases de broyage, est ensuite appliqué, sous atmosphère ambiante ($P = 1$ atmosphère, sous air), dans un four dont la température est fixée à 2°C près. Le mélange est chauffé progressivement jusqu'à une température généralement comprise entre 650 et 970°C, à laquelle il est maintenu durant quelques heures.

La liste des échantillons synthétisés par voie sèche, ainsi que les températures et les temps de synthèse, est donné en Annexes 3.

2.2 Synthèses par voie hydrothermale

Ce type de synthèse permet de contrôler, à tout moment, la pression et la température auxquelles sont soumis les échantillons. Comme son nom l'indique, la synthèse par voie hydrothermale est caractérisée par la présence d'une phase fluide qui, dans ce cas, est de l'eau désionisée. La présence de cette phase fluide est déterminante car elle facilite la mobilité des ions et améliore la cinétique de réaction. Ce sont les techniques classiques de la minéralogie expérimentale,

décrites par Edgar (1973), Ulmer & Barnes (1987) et Hatert (2002), qui ont été utilisées dans le cadre de ce travail.

2.2.1 Choix des substances de départ

Comme les capsules sont hermétiquement closes, le choix des substances de départ pour ce type de synthèse est particulièrement délicat. En effet, il faut proscrire les groupements tel que NH_4^+ , CO_3^{2-} , NO_3^- ou SO_4^{2-} du mélange de départ, car ils pourraient former des phases indésirables. Ces mélanges sont donc constitués uniquement d'oxydes et de phosphates qui ont été, dans certains cas, préalablement synthétisés par voie sèche (voir 2.1). Les substances de départ (Annexes 2), en quantités stoechiométriques (pesés avec une précision de $\pm 0,1$ mg), sont finement broyées dans un mortier en agate afin de rendre le mélange homogène. Pour empêcher l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique et pour conserver la stoechiométrie, le broyage s'effectue sous acétone.

2.2.2 Mise en capsule

Le mélange homogène ainsi obtenu doit ensuite être transféré dans une capsule en métaux précieux, contenant également une faible quantité d'eau désionisée.

Ces capsules sont fabriquées en coupant des longueurs de 2,5 cm d'un tube en or dont le diamètre fait approximativement 2 mm. La composition du tube est choisie de manière à ne pas occasionner de réaction avec le mélange. Ces petits segments sont ensuite passés à la flamme afin d'enlever les graisses présentes sur le tube et à l'intérieur de celui-ci, ainsi que les éventuelles dislocations. Ensuite, une des extrémités est aplatie, pliée et soudée avec un chalumeau à hydrogène. C'est dans ce petit cylindre que l'on introduit l'eau désionisée et le mélange homogène dans une proportion de 1 pour 10. On y met approximativement 2 mg d'eau pour 20 mg de mélange. Il est préférable que l'eau soit le plus loin possible de la deuxième extrémité à souder pour diminuer la probabilité de vaporisation. On nettoie ensuite cette extrémité avec un chiffon imbibé d'acétone pour faciliter le soudage. Pour terminer, on scelle hermétiquement la capsule en veillant à ne pas vaporiser l'eau qu'elle contient, on la pèse, et on la met à l'étuve pendant 1 heure à 110°C afin de vérifier son étanchéité.

2.2.3 Autoclave à joint froid

L'autoclave à joint froid est un dispositif permettant de soumettre l'échantillon à une pression et à une température déterminées. Ce dispositif a été fabriqué selon le modèle de Tuttle (1949) (Figures 1 et 2). Il consiste en un tube métallique dont une extrémité est scellée et l'autre fermée à l'aide d'un joint à cônes emboîtés. De la graisse résistant aux hautes températures est appliquée sur le pas de vis avant la fermeture de la bombe.

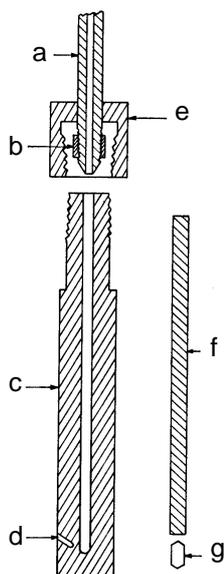


Figure 1.- Autoclave à joint froid, fabriquée selon le modèle de Tuttle (1949).

- a : Arrivée de la ligne de pression
- b : Joint froid
- c : Corps de l'autoclave
- d : Orifice du thermocouple
- e : Tête vissée de l'autoclave
- f : Barreau de nickel
- g : Capsule contenant l'échantillon

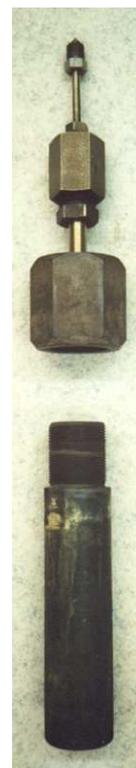


Figure 2.- Autoclave à joint froid utilisée au cours des synthèses à Liège.

Après avoir été raccordé au système de haute pression, l'autoclave contenant l'échantillon est introduit dans un four vertical (Liège, Belgique) (Figure 3) ou horizontal (Bochum, Allemagne). Un thermocouple est alors introduit dans la paroi de celui-ci afin de contrôler la température, et une pression proche de la pression finale est appliquée. Les erreurs sur la pression et la température sont estimées respectivement à plus ou moins 3 % et plus ou moins 10°C. Après avoir augmenté progressivement la température, la pression est ajustée et la bombe est isolée du système de haute pression. Les échantillons, ainsi soumis à une pression de 1 à 3 kbar et à une température de 400 à 700°C, séjournent dans l'autoclave pendant 3 à 7 jours.

La liste des échantillons synthétisés par voie hydrothermale, ainsi que les températures, pressions et les temps de synthèse auxquels ils ont été soumis, est fournie en Annexes 4.



Figure 3.- Fours verticaux. Vue de l'ensemble de l'installation de Liège (Belgique).

2.3 Diffraction des rayons X

2.3.1 Méthode des poudres

Les composés synthétisés sont broyés et identifiés grâce aux spectres de diffraction obtenus à l'aide d'un diffractomètre Panalytical PW-3710 utilisant la radiation $\text{Fe}_{K\alpha}$ ($\lambda = 1,9373 \text{ \AA}$). Le domaine angulaire compris entre 5 et $75^\circ 2\theta$ a été balayé en continu.

2.3.2 Calcul des paramètres cristallographiques

Le calcul des paramètres cristallographiques d'un composé nécessite une mesure précise des valeurs de d observées sur le diffractogramme de poudre. Pour cela, ces valeurs de d sont corrigées par rapport à un standard interne de nitrate de plomb, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Les paramètres de maille sont ensuite calculés avec le programme d'affinement par moindres carrés LCLSQ version 8.4 (Burnham, 1991).

2.3.3 Affinement structural par la méthode de Rietveld

Les diffractogrammes utilisés pour les affinements structuraux par la méthode de Rietveld ont été enregistrés sur un diffractomètre Panalytical PW-3710 utilisant la radiation $\text{Fe}_{K\alpha}$ ($\lambda = 1,9373 \text{ \AA}$). Le domaine angulaire compris entre 10 et $100^\circ 2\theta$ a été balayé par pas de $0,020^\circ 2\theta$, avec un temps de comptage de 15 secondes à chaque pas.

Cette méthode, développée par le néerlandais Hugo Rietveld (1967, 1969), permet d'affiner la structure cristalline d'un composé directement à partir de son diffractogramme de poudre. Elle requiert toutefois une mesure précise du diffractogramme ainsi que la connaissance préalable du type structural du composé dont on désire affiner la structure. En effet, cette technique consiste à comparer le diffractogramme mesuré à un diffractogramme calculé à partir du modèle structural introduit au départ. Au cours de l'affinement, les paramètres relatifs au bruit de fond, à la forme des pics et à la structure cristalline de l'échantillon sont ajustés par moindres carrés jusqu'à ce que le diffractogramme calculé se superpose le mieux possible au diffractogramme mesuré. Le but est de rendre minimale l'expression :

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2$$

où y_{oi} et y_{ci} représentent respectivement les intensités observées et calculées à un point i , et où w_i est égal à $1/y_{oi}$. Cette opération s'effectue sur tous les points du diffractogramme (Young *et al.*, 1998).

On commence toujours l'analyse structurale par la méthode de Rietveld avec l'affinement des paramètres expérimentaux (le facteur d'échelle, le bruit de fond, le point zéro, le déplacement de l'échantillon, les paramètres de maille, ainsi que la largeur et le profil des pics). Ensuite, ce sont les paramètres structuraux qui sont affinés. Parfois, le paramètre relatif à l'orientation préférentielle des cristallites peut également être affiné de manière à obtenir une meilleure correspondance entre les deux diffractogrammes. La qualité d'un affinement est déterminée par les facteurs repris au Tableau 1.

Tableau 1.- Facteurs permettant d'estimer la qualité d'un affinement structural par la méthode de Rietveld.

| Facteur | Nom |
|--|-------------------------------|
| $R_p = 100 \frac{\sum y_{oi} - y_{ci} }{\sum y_{oi} }$ | Facteur de profil non pondéré |
| $R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum w_i y_{oi}^2} \right]^{1/2}$ | Facteur de profil pondéré |
| $R_{exp} = 100 \left[\frac{N - P + C}{\sum w_i y_{oi}^2} \right]^{1/2}$ | Facteur espéré |
| $S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \left[\frac{\sum w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{N} \right]^{1/2}$ | Degré de confiance du modèle |
| $R_B = 100 \frac{\sum I_o - I_c }{\sum I_o}$ | Facteur de Bragg |

| | |
|--|--|
| y_{oi} = intensité observée au point i | C = nombre de contraintes imposées |
| y_{ci} = intensité calculée au point i | I_o = intensité observée pour chaque réflexion |
| $w_i = 1/y_{oi}$ = facteur de pondération | I_c = intensité calculée pour chaque réflexion |
| N = nombre de points mesurés | |
| P = nombre de paramètres à affiner | |

Dans le cas d'un affinement parfait, le facteur de profil pondéré (R_{wp}) doit être égal au facteur R_{exp} , ce qui conduit à un S égal à 1.

Les affinements structuraux ont été réalisés grâce au programme DBWS-9807 (Young *et al.*, 1998). Les paramètres structuraux introduits au départ sont les paramètres de maille calculés grâce au programme LCLSQ version 8.4 (Burnham, 1991), les coordonnées atomiques d'une fillowite de la littérature (Keller *et al.*, 2006), et les facteurs d'occupations théoriques. Les facteurs de température sont arbitrairement fixés à 1. L'analyse structurale débute par l'affinement des paramètres relatifs au

bruit de fond, au point zéro, au déplacement de l'échantillon, aux paramètres de cristallographiques, à la largeur des pics ainsi qu'à leur profil. Ensuite, les facteurs expérimentaux ont été fixés et ce sont les paramètres structuraux qui ont été affinés. Les facteurs d'occupations ont d'abord été affinés afin d'obtenir une meilleure correspondance entre les diffractogrammes mesurés et calculés. Les valeurs de ces paramètres ont été notées une première fois avant d'être fixées. Ensuite, les positions atomiques ont été affinées. A deux reprises, les facteurs d'occupations ont de nouveau été affinés et les valeurs notées afin de vérifier la reproductibilité de ces dernières. Dans le but de ne pas introduire un nombre trop élevé de paramètres, les facteurs d'occupations entre 0,9 et 1,1 ont été fixés à 1. On a finalement distribué les atomes sur les sites avant de relâcher progressivement les paramètres expérimentaux.

2.4 Analyses chimiques

Les analyses chimiques ont été effectuées à l'aide des microsondes électroniques CAMECA SX-50 de l'Institut für Geologie, Mineralogie und Geophysik, Ruhr-Universität Bochum (Allemagne, analyste : H.-J. Bernhardt), et CAMECA SX-100 de l'Institut für Mineralogie und Kristallchemie, Universität Stuttgart (Allemagne, analyste : T. Theye). Une tension d'accélération de 15 kV et un courant de faisceau de 15-20 nA ont été utilisés. Les standards employés sont la grafontite de Kabira, Ouganda (Ech KF-16, Fransolet, 1975) (Fe, Mn, P), le périclase (Mg), la jadéite ou l'albite (Na), la wollastonite (Ca) et le composé CdS (Cd).

3. Structure, cristallographie et nomenclature des fillowites

3.1 La structure *fillowite*

Araki & Moore (1981) ont décrit la structure cristalline complexe de la *fillowite* à partir de l'échantillon prélevé par Brush et Dana (1878), se trouvant au musée de Minéralogie de l'Université de Harvard. Jusqu'il y a peu (Grew *et al.*, 2006), seulement trois minéraux du groupe de la *fillowite* avaient été affinés. En effet, seule une *chladniite* (Steele, 1994) ainsi qu'une *fillowite* de composition $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn}_4\text{Mg}_2\text{Fe})(\text{PO}_4)_6$ (Ma *et al.*, 2005) avaient déjà été brièvement décrites.

Cinq affinements structuraux sur monocristaux ont également été réalisés sur des composés synthétiques à structure *fillowite* : $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Mg}_{21}(\text{PO}_4)_{18}$ (Domanskii *et al.*, 1983), $\text{Na}(\text{Na},\text{Mn})_7\text{Mn}_{22}(\text{PO}_4)_{18}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (Keller *et al.*, 2006), $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ (Rondeux, 2006), $\text{Na}_{10}(\text{Na},\text{Mn})_7\text{Mn}_{43}(\text{PO}_4)_{36}$ (Hatert *et al.*, 2009) et $\text{Na}_{2,5}\text{Y}_{0,5}\text{Mg}_7(\text{PO}_4)_6$ (Jerbi *et al.*, 2010)

Une comparaison entre les structures de ces différents minéraux et composés est présentée dans cette partie.

Structure de la fillowite (Araki & Moore, 1981)

Pour déterminer la structure cristalline de la *fillowite*, Araki & Moore (1981) ont utilisé une maille rhomboédrique dont les paramètres sont $a = 15,282(2) \text{ \AA}$ et $c = 43,507(3) \text{ \AA}$, ainsi que le groupe spatial $R\bar{3}$. Ces auteurs considèrent que la structure *fillowite* est dérivée de celle de la *glasérite*, $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$, et la décrivent comme un assemblage hexagonal compact dont la formule structurale générale est $\text{Na}_2\text{CaM}^{2+}_7(\text{PO}_4)_6$ ($M^{2+} = \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$). Par unité asymétrique, ces auteurs décrivent 15 sites cationiques dont la coordinence varie entre V et VIII, ainsi que 6 tétraèdres PO_4 (les chiffres romains ont été utilisés pour noter les coordinences, à l'instar de Keller *et al.*, 2006). Parmi ces 15 sites cationiques, on distingue trois sites *Na*, un site *Ca* et onze sites *M*. Les sites M(6), M(9) et M(11) sont de coordinence V et présentent une morphologie de prisme trigonal plus ou moins déformé. Neuf sites de coordinence VI sont reportés, dont certains sont des octaèdres réguliers [M(1) et M(4)] et d'autres des octaèdres déformés [M(2), M(3), M(5), M(7), M(8), Na(1) et Na(2)]. Le seul site de coordinence VII est Na(3), et le seul site de coordinence VIII est *Ca*. Ce dernier est similaire au polyèdre de coordination X(2) de la *wyllieite*, ainsi qu'au site A(2)' de l'*alluaudite* (Moore & Molin-Case, 1974 ; Hatert *et al.*, 2000) ; il présente une morphologie de disphénoèdre déformé.

La structure *fillowite* est composée de trois types de chaînes allongées parallèlement à l'axe [001], définies par la succession des différents sites cationiques. Les deux premières chaînes, nommées I et II par Araki & Moore (1981) et Ia et Ib par Moore (1989), sont une séquence de cations et ne comportent pas de tétraèdres PO_4 . La chaîne I (Figure 4), parallèle à l'axe d'ordre 3, présente la succession de sites ...-M(1)-□-M(3)-Na(1)-Na(2)-M(4)-M(5)-□-M(2)-□-M(5)-M(4)-Na(2)-Na(1)-M(3)-.... La chaîne II (Figure 5), positionnée selon l'axe 3_1 , présente la succession ...-*Ca*-M(9)-Na(3)-M(8)-*Ca*-M(9)-Na(3)-M(8)-*Ca*-M(9)-Na(3)-M(8)-.... Dans les chaînes III, on trouve les 6 tétraèdres PO_4 non équivalents en alternance avec des sites cationiques, selon la succession ...-P(6)-M(11)-P(4)-M(6)-P(1)-□(1)-P(5)-M(7)-P(2)-M(10)-P(3)-□(2)-.... Si on regarde perpendiculairement ces chaînes, on remarque que les chaînes III forment des hexagones et que les chaînes I et II viennent se mettre, tour à tour, au centre de ces hexagones (Figure 6).

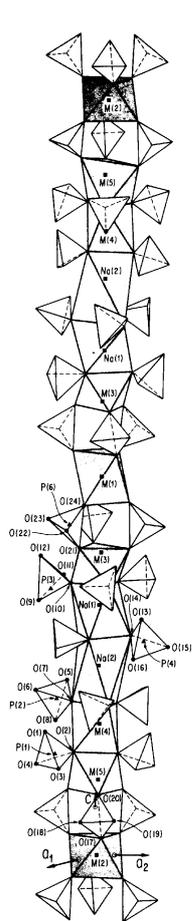


Figure 4.- Projection de la chaîne I, appartenant à la structure fillowite, parallèlement à l'axe [001] (Araki & Moore, 1981).

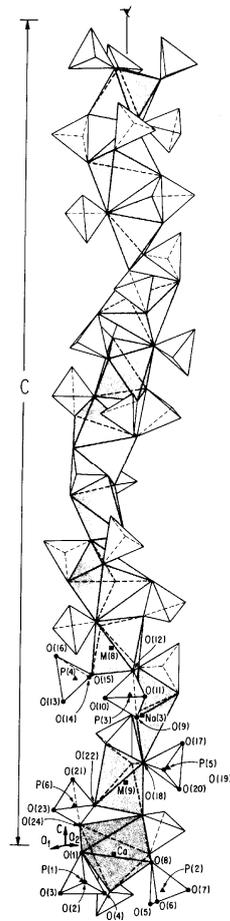


Figure 5.- Projection de la chaîne II, appartenant à la structure fillowite, parallèlement à l'axe [001] (Araki & Moore, 1981).

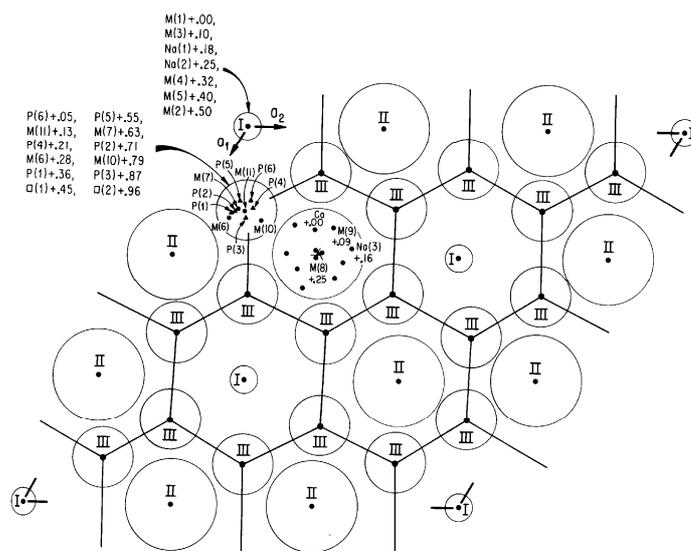


Figure 6.- Projection des chaînes constituant la structure de la fillowite, perpendiculairement à l'axe [001] (Araki & Moore, 1981).

*Structure de Na₄Ca₄Mg₂₁(PO₄)₁₈ (Domanskii *et al.*, 1983)*

Cette structure a été réalisée sur le composé Na₄Ca₄Mg₂₁(PO₄)₁₈, obtenu lors du refroidissement lent d'un liquide de composition 6 MgO – 2 CaO – Na₂O – 3 P₂O₅, porté à une température de 1150°C. On note deux différences importantes entre cette structure et celle décrite par Araki & Moore (1981). La plus flagrante est l'absence du site noté Na(1) par ces derniers auteurs. On en déduit donc la présence d'une lacune sur le site Na(1) de Na₄Ca₄Mg₂₁(PO₄)₁₈ (Domanskii *et al.*, 1983). La seconde différence est dans la coordinence des sites Na(2) et Mn(10). Na(2) est VI pour Araki & Moore (1981) et IX pour Domanskii *et al.* (1983) ; en effet, ces auteurs considèrent une liaison Na(2)-O(8) en plus qui se répète 3 fois par le jeu des éléments de symétrie. Mn(10) est octaédrique selon Araki & Moore (1981) ou a une coordinence V pour Domanskii *et al.* (1983).

Structure de la chladniite (Steele, 1994)

La chladniite de la météorite de Carlton (météorite métallique – voir 4.3) a une structure analogue à celle du composé synthétisé par Domanskii *et al.* (1983), Na₄Ca₄Mg₂₁(PO₄)₁₈. Les seules différences entre ces deux structures résident dans l'occupation des sites M(2), Na(1) et Ca. Alors que Mg est présent sur le site M(2) de la chladniite, c'est Ca qui occupe celui-ci dans la structure du composé synthétique. Le site Na(1), occupé par Na dans la chladniite, est vacant dans la structure du phosphate de synthèse. Enfin, on observe une distribution Na-Ca sur le site Ca de la chladniite, exclusivement occupé par le calcium dans Na₄Ca₄Mg₂₁(PO₄)₁₈ (Domanskii *et al.*, 1983).

*Structure de Na₂Ca(Mn₄Mg₂Fe)(PO₄)₆ (Ma *et al.*, 2005)*

Ma *et al.* (2005) ont découvert le composé Na₂Ca(Mn₄Mg₂Fe)(PO₄)₆ dans une pegmatite à muscovite au Xinjiang (Chine), qu'ils appellent, d'une manière surprenante, la Mg-fillowite. Ces auteurs ont affiné la structure de cette fillowite grâce à la technique des monocristaux. Les seules distinctions en comparaison avec la structure réalisée par Araki & Moore (1981) sont la coordinence des sites ainsi que leur occupation. En effet, les sites Mn6 et Mn3 ont une coordinence V dans la structure décrite par Ma *et al.* (2005), alors qu'ils sont octaédriques dans la structure de Araki & Moore (1981). De même, le site Mn4 est octaédrique (Ma *et al.*, 2005) ou de coordinence V (Araki & Moore, 1981), selon les auteurs.

*Structure de Na(Na,Mn)₇Mn₂₂(PO₄)₁₈.0,5H₂O (Keller *et al.*, 2006)*

Un affinement structural sur monocristal a été réalisé par Keller *et al.* (2006) sur un composé obtenu par voie hydrothermale à 800°C et 1 kbar, à partir du mélange initial Na₂Mn₈(PO₄)₆. La formule structurale déduite par ces auteurs est Na(Na,Mn)₇Mn₂₂(PO₄)₁₈.0,5H₂O. Les différences essentielles par rapport aux travaux de Araki & Moore (1981) sont : la présence d'une lacune supplémentaire dans la chaîne III, la coordinence plus élevée de certains sites, la subdivision du site Ca en deux sites distincts et la découverte d'un nouveau site, le site O(25).

La succession des sites dans les chaînes III correspond à ... -P(6)-Mn(11)-P(4)-Mn(6)-P(1)-□(2)-P(5)-Mn(7)-P(2)-□(1)-Mn(10)-P(3)-□(2)-P(6)- On remarque la présence d'une lacune □(1) entre P(2) et Mn(10), qui n'était pas signalée dans la structure décrite par Araki & Moore (1981). Dans la structure de Keller *et al.* (2006), les positions lacunaires □(1) sont de petites tailles tandis que les positions lacunaires □(2) sont de grandes tailles (Figure 7).

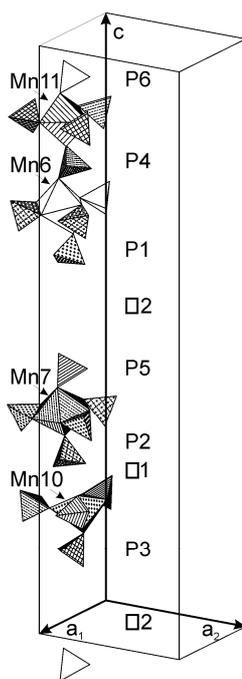


Figure 7.- Projection de la chaîne III, parallèlement à la direction [001] (Keller *et al.*, 2006).

On note également quelques différences entre la coordinence des sites décrits par Araki & Moore (1981) et celle des sites décrits par Keller *et al.* (2006). Pour les sites Mn(6) et Mn(10), la longueur d'une liaison Mn-O est plus grande que les autres, mais le calcul des valences associées aux liaisons a été effectué sur les différentes sphères de coordination et confirme la coordinence VI de ces deux sites. Les sites Mn(7) et Na(12) voient leur coordinence passer à VII et VIII, respectivement. Concernant Na(21), Keller *et al.* (2006) considèrent une liaison Na-O en plus qui, par le jeu des éléments de symétrie, se répète 3 fois. Tout comme pour la structure décrite par Domanskii *et al.* (1983), la coordinence de ce site est IX, coordinence confirmée par le calcul des valences.

Le composé de synthèse $\text{Na}(\text{Na},\text{Mn})_7\text{Mn}_{22}(\text{PO}_4)_{18}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ étant exempt de Ca, le site dénommé *Ca* par Araki & Moore (1981) est occupé par Na et Mn sur les positions Mn(12) et Na(12) (Keller *et al.*, 2006). Les auteurs ont remarqué que les sites Mn(12) et Na(12) s'écartent légèrement de la position moyenne du site *Ca* de Araki & Moore (1981). Le site Na(12) a une coordinence VIII comme le polyèdre de coordination *Ca* de Araki & Moore (1981), tandis que le site Mn(12), très fortement déformé, possède une coordinence VII, dont deux liaisons se font avec une molécule d'eau qui se situe sur le nouveau site O(25). Comme dans la structure de Araki & Moore (1981), les polyèdres Na(12) et Mn(12) forment des anneaux à six membres dans le plan perpendiculaire à [001].

Comme mentionné dans le paragraphe précédent, le cation sur le site Mn(12) est entouré de 7 atomes d'oxygène dont deux O(25) non encore décrits précédemment. La spectroscopie infrarouge a mis en évidence la présence d'eau sur ce nouveau site (Keller *et al.*, 2006), relançant ainsi le débat sur la présence de protons et de molécules d'eau dans les *fillowites* (voir 3.2).

Structure de la stornesite-(Y) (Grew *et al.*, 2006)

La stornesite-(Y) a une structure analogue à celle du composé synthétique, $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Mg}_{21}(\text{PO}_4)_{18}$ (Domanskii *et al.*, 1983). La seule différence entre ces deux structures est l'occupation des sites M(1) et M(2). Y est dominant sur le site M(1) de la stornesite-(Y), tandis que pour le composé synthétique, on y observe Ca. La dimension du polyèdre de coordination M(1) dans la stornesite-(Y) est plus petit que celui du composé synthétique, ce qui paraît normal lorsqu'on compare les rayons

ioniques de Y et de Ca, respectivement de 0,900 et 1,00 Å (Shannon, 1976). Le site M(2) est, quant à lui, occupé préférentiellement par Fe pour le phosphate naturel et par Ca pour le composé de synthèse.

Structure de Na₂Mn₈(PO₄)₆ (Rondeux, 2006)

Un affinement structural par la méthode de Rietveld avait déjà été réalisé en 2006 sur le composé Na₂Mn₈(PO₄)₆, synthétisé par Hatert (2002) à 800°C. Les chaînes montrent une succession cationique similaire à celle décrite par Araki & Moore (1981). Certaines différences avec la succession cationique de Keller *et al.* (2006) peuvent être soulignées, notamment pour la chaîne III. En effet, la position lacunaire □(1) de Keller *et al.* (2006), entre les sites P2 et Mn10, n'est pas présente dans la structure du composé Na₂Mn₈(PO₄)₆ (Rondeux, 2006).

Les facteurs d'occupation des sites cristallographiques indiquent que les positions Mn1 à Mn11 sont uniquement occupés par le manganèse, tandis que Na13 et Na31 sont comblés par le sodium et le manganèse. Le site Na31 est occupé par 0,47(5) Na + 0,53(5) Mn, et le site Na13 par 0,72(7) Na + 0,28(7) Mn. Une distribution partiellement désordonnée de Na et Mn a déjà été observée par Keller *et al.* (2006) sur Na13 et Na31, mais également sur Na12 qui, rappelons-le, est subdivisé en deux sites distincts occupant des positions légèrement différentes, Na12 et Mn12 (Keller *et al.*, 2006). Araki & Moore (1981) ont également constaté un désordre partiel Ca/Na sur les sites Na1, Na2 et Ca, ainsi qu'un désordre partiel Mn/Ca sur M1. Le site O(25), mis en évidence par Keller *et al.* (2006), n'est pas présent ici, ce qui n'est pas étonnant car celui-ci est occupé par la molécule H₂O, absente des synthèses par voie sèche.

Une fois encore, ce sont les coordinences de certains sites qui diffèrent entre notre échantillon et les structures décrites précédemment. Pour Mn7, la coordinence est VII comme celle décrite par Keller *et al.* (2006), alors que pour les trois autres auteurs (Araki & Moore, 1981 ; Domanskii *et al.*, 1983 et Grew *et al.*, 2006), la coordinence n'est que VI. Le site Mn6 voit sa coordinence passer à VII, tout comme Mn10. Le site Mn9 a une coordinence VI et le site Na21, de XII. Le site Mn11 a une coordinence V ou VI.

*Structure de Na₁₀(Na,Mn)₇Mn₄₃(PO₄)₃₆ (Hatert *et al.*, 2009)*

Un affinement structural sur monocristal a été réalisé par Hatert *et al.* (2009) sur un composé obtenu par voie hydrothermale (600°C / 3,5 kbar). On peut noter l'absence de O(25) occupé par H₂O dans le composé décrit par Keller *et al.* (2006). Alors que Keller *et al.* (2006) rapportaient une miscibilité Na-Mn sur les sites Na(12), Na(13) et Na(31) et seulement Mn sur Mn(2) et Mn(4), Hatert *et al.* (2009) décrit une miscibilité Na-Mn pour les sites Mn(2) et Na(31) et la présence exclusive de Na sur Mn(4).

*Structure de Na_{2,5}Y_{0,5}Mg₇(PO₄)₆ (Jerbi *et al.*, 2010)*

Enfin, très récemment, l'affinement sur monocristal du composé de synthèse Na_{2,5}Y_{0,5}Mg₇(PO₄)₆ a été réalisé par Jerbi *et al.* (2010). Cet échantillon a été obtenu par refroidissement d'un liquide constitué de 0,622 g de Na₂CO₃, 0,282 g de Y₂O₃, 3,399 g de MgCO₃ et 3,450 g de (NH₄)H₂PO₄, à partir d'une température de 1000°C. Ici encore, les seules différences avec la structure décrite par Araki & Moore (1981) sont les coordinences des sites ainsi que leur occupation. Le site Mg(4) est octaédrique pour Jerbi *et al.* (2010), alors que pour Araki & Moore (1981), sa coordinence est V ; Mg(6) et Mg(8) ont une coordinence V (Jerbi *et al.*, 2010) ou sont octaédriques (Araki & Moore, 1981). Na(2) a une coordinence IX (Jerbi *et al.*, 2010) ou est octaédrique (Araki & Moore, 1981), selon les auteurs.

Comparaison des neuf structures

La comparaison entre les neuf structures décrites dans la littérature est résumée dans le Tableau 2. Ce qui ressort de cette comparaison, c'est la présence constante de trois types de chaînes qui forment la structure *fillowite*. Ces chaînes présentent la même orientation, la même position dans la maille et la même succession de sites dans les différentes structures décrites précédemment. Il ressort de cette comparaison que les différences entre les neuf structures se situent principalement dans la coordinence de certains sites, ainsi que, bien évidemment, dans l'occupation de ces sites (Tableau 2).

Tableau 2.- Comparaison entre les coordinences et les distributions cationiques des sites des *fillowites* naturelles et synthétiques de la littérature.

| | Araki et Moore (1981) Na ₂ Ca(Mn,Fe) ²⁺ ₇ (PO ₄) ₆ | | | Domanskii <i>et al.</i> (1983) Na ₄ Ca ₄ Mg ₂₁ (PO ₄) ₁₈ | | | Steele (1994) Na _{1,33} Ca _{1,33} Mg ₇ (PO ₄) ₆ | | |
|----|---|--------|---------------------------------|---|--------|------------|--|--------|-------------------|
| M. | Site | Coord. | Occupation | Site | Coord. | Occupation | Site | Coord. | Occupation |
| 18 | Ca | VIII | 0,65(1) Ca + 0,35(1) Na | Ca1 | VIII | 1 Ca | Ca | VIII | 0,69 Ca + 0,31 Na |
| 18 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 3 | M1 | VI | 0,62(3) Mn + 0,38(3) Ca | Ca2 | VI | 1 Ca | M1 | - | 1 Ca |
| 3 | M2 | VI | 1 Mn | Ca3 | VI | 1 Ca | M2 | - | 1 Mg |
| 6 | M3 | VI | 1 Fe ²⁺ | Mg1 | VI | 1 Mg | M3 | - | 1 Mg |
| 6 | M4 | VI | 1 Fe ²⁺ | Mg2 | VI | 1 Mg | M4 | - | 1 Mg |
| 6 | M5 | VI | 1 Mn | Mg3 | VI | 1 Mg | M5 | - | 1 Mg |
| 18 | M6 | V | 1 Mn | Mg7 | V | 1 Mg | M6 | - | 1 Mg |
| 18 | M7 | VI | 1 Mn | Mg4 | VI | 1 Mg | M7 | - | 1 Mg |
| 18 | M8 | VI | 0,67 Fe ²⁺ + 0,33 Mn | Mg5 | VI | 1 Mg | M8 | - | 1 Mg |
| 18 | M9 | V | 1 Mn | Mg8 | V | 1 Mg | M9 | - | 1 Mg |
| 18 | M10 | VI | 1 Mn | Mg9 | V | 1 Mg | M10 | - | 1 Mg |
| 18 | M11 | V | 1 Mn | Mg6 | V | 1 Mg | M11 | - | 1 Mg |
| 6 | Na1 | VI | 0,91(2) Na + 0,09(2) Ca | - | - | - | Na1 | - | 0,81 Na |
| 6 | Na2 | VI | 0,90(2) Na + 0,10(2) Ca | Na2 | IX | 1 Na | Na2 | - | 1 Na |
| 18 | Na3 | VII | 1 Na | Na1 | VII | 1 Na | Na3 | - | 1 Na |

Coord. : Coordinence

M. : Multiplicité

Tableau 2 (suite).- Comparaison entre les coordinences et les distributions cationiques des sites des *fillowites* naturelles et synthétiques de la littérature.

| Ma <i>et al.</i> (2005) | | | Keller <i>et al.</i> (2006) | | | Grew <i>et al.</i> (2006) | | | |
|---|------|--------|--|------|--------|--|------|--------|-----------------------------------|
| Na ₂ Ca(Mn ₄ Mg ₂ Fe)(PO ₄) ₆ | | | Na(Na,Mn) ₇ Mn ₂ (PO ₄) ₁₈ .0,5H ₂ O | | | (Y,Ca) _{□2} Na ₆ (Ca,Na) ₈ (Mg,Fe) ₄₃ (PO ₄) ₃₆ | | | |
| M. | Site | Coord. | Occupation | Site | Coord. | Occupation | Site | Coord. | Occupation |
| 18 | Ca | VIII | 1 Ca | Na12 | VIII | 0,58(2) Na | Ca | VIII | 0,581 Ca + 0,419 Na |
| 18 | - | - | - | Mn12 | VII | 0,42(2) Mn | - | - | - |
| 3 | Mn1 | VI | 1 Mn | Mn1 | VI | 1 Mn | M1 | VI | 0,044 Ca + 0,113 Y + 0,010 Yb |
| 3 | Mn2 | VI | 1 Mn | Mn2 | VI | 1 Mn | M2 | VI | 0,085 Fe ²⁺ + 0,082 Mg |
| 6 | Mg1 | VI | 1 Mg | Mn3 | VI | 1 Mn | M3 | VI | 0,009 Fe ²⁺ + 0,325 Mg |
| 6 | Mg2 | VI | 1 Mg | Mn4 | VI | 1 Mn | M4 | VI | 0,011 Fe ²⁺ + 0,323 Mg |
| 6 | Mg3 | VI | 1 Mg | Mn5 | VI | 1 Mn | M5 | VI | 0,333 Mg |
| 18 | Mn7 | V | 1 Mn | Mn6 | VI | 1 Mn | M6 | V | 0,280 Fe ²⁺ + 0,720 Mg |
| 18 | Mn6 | V | 1 Mn | Mn7 | VII | 1 Mn | M7 | VI | 0,455 Fe ²⁺ + 0,545 Mg |
| 18 | Fe | VI | 1 Fe | Mn8 | VI | 1 Mn | M8 | VI | 0,112 Fe ²⁺ + 0,888 Mg |
| 18 | Mn5 | V | 1 Mn | Mn9 | V | 1 Mn | M9 | V | 0,374 Fe ²⁺ + 0,626 Mg |
| 18 | Mn3 | V | 1 Mn | Mn10 | VI | 1 Mn | M10 | V | 0,208 Fe ²⁺ + 0,792 Mg |
| 18 | Mn4 | VI | 1 Mn | Mn11 | V | 1 Mn | M11 | IV + I | 0,331 Fe ²⁺ + 0,669 Mg |
| 6 | Na2 | VI | 1 Na | Na13 | VI | 0,28(1) Na + 0,05(1) Mn | Na1 | VI | 0,021 Na |
| 6 | Na1 | VI | 1 Na | Na21 | IX | 1 Na | Na2 | IX | 0,250 Ca + 0,104 Na |
| 18 | Na3 | VII | 1 Na | Na31 | VII | 0,93(2) Na + 0,07(2) Mn | Na3 | VII | 1,000 Na |

Coord. : Coordinece

M. : Multiplicité

Tableau 2 (suite)- Comparaison entre les coordinences et les distributions cationiques des sites des *filloowites* naturelles et synthétiques de la littérature.

| Rondeux (2006) Na ₂ Mn ₈ (PO ₄) ₆ | | | Hatert <i>et al.</i> (2009) Na ₁₀ (Na ₂ Mn) ₇ Mn ₄ ₃ (PO ₄) ₃₆ | | | Jerbi <i>et al.</i> (2010) Na _{2,5} Y _{0,5} Mg ₇ (PO ₄) ₆ | | | |
|---|------|----------|---|------|----------|--|---------|--------|-------------------|
| M. | Site | Coord. | Occupation | Site | Coord. | Occupation | Site | Coord. | Occupation |
| 18 | Na12 | VIII | 1 Na | Na12 | VII | 0,982 Na | (Na, Y) | VIII | 0,83 Na + 0,167 Y |
| 18 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 3 | Mn1 | VI | 1 Mn | Mn1 | VI | 1 Mn | Y(1) | VI | 1 Y |
| 3 | Mn2 | VI | 1 Mn | Mn2 | VI | 0,666 Mn + 0,334 Na | Y(2) | VI | 1 Y |
| 6 | Mn3 | VI | 1 Mn | Mn3 | V | 0,894 Mn | Mg(1) | VI | 1 Mg |
| 6 | Mn4 | VI | 1 Mn | Na4 | VI + III | 0,977 Na | Mg(2) | VI | 1 Mg |
| 6 | Mn5 | VI | 1 Mn | Mn5 | VI | 1 Mn | Mg(3) | VI | 1 Mg |
| 18 | Mn6 | VI + I | 1 Mn | Mn6 | VI + I | 0,985 Mn | Mg(4) | VI | 1 Mg |
| 18 | Mn7 | VIII | 1 Mn | Mn7 | V + II | 1 Mn | Mg(5) | VI | 1 Mg |
| 18 | Mn8 | VI | 1 Mn | Mn8 | VI | 0,988 Mn | Mg(6) | V | 1 Mg |
| 18 | Mn9 | V + I | 1 Mn | Mn9 | V + II | 1 Mn | Mg(7) | V | 1 Mg |
| 18 | Mn10 | VI + I | 1 Mn | Mn10 | V + III | 1 Mn | Mg(8) | V | 1 Mg |
| 18 | Mn11 | V (+ I) | 1 Mn | Mn11 | VI + I | 1 Mn | Mg(9) | V | 1 Mg |
| 6 | Na13 | VI | 0,72(7) Na + 0,28(7) Mn | Mn13 | VI + II | 0,982 Mn | Na(3) | VI | 1 Na |
| 6 | Na21 | IX + III | 1 Na | Na21 | IX + I | 1 Na | Na(2) | IX | 1 Na |
| 18 | Na31 | VII | 0,47(5) Na + 0,53(5) Mn | Na31 | VIII | 0,654 Na + 0,343 Mn | Na(1) | VII | 1 Na |

Coord. : Coordinence
M. : Multiplicité

3.2 Cristallographie des *fillowites*

Formule cristallographique des fillowites naturelles

Fransolet *et al.* (1998) proposent une formule cristallographique générale pour les minéraux du groupe de la fillowite, établie à partir de la formule structurale de la fillowite de Branchville (Connecticut) étudiée par Araki & Moore (1981). Cette formule, $A_5B_3X_{22}(PO_4)_{18}$, tient compte de certaines simplifications, comme l'absence de cations trivalents ou monovalents en sites X , ainsi que l'absence de lacunes en A . Les sites A sont assez grands, de coordinence VI ou VII, et contiennent essentiellement du sodium. Les sites B sont dits «Ca» et montrent une coordinence VIII. Ils contiennent surtout du calcium mais peuvent aussi contenir Na en quantité non négligeable (environ 1/3 des positions). Enfin, les sites notés X sont les sites octaédriques M1 à M11 de la structure décrite par Araki & Moore (1981). Ils contiennent essentiellement Fe^{2+} , Mg ou Mn mais peuvent aussi contenir des cations dont le rayon ionique est compris entre 0,645 et 1,02 Å, donc entre Fe^{3+} et Na^+ . La grande taille du site M1 favorise également le remplacement de Mn par Ca. Afin de maintenir l'équilibre des charges en sites B , le rapport $Ca/(Ca+Na)$ doit être égal à 0,667, conduisant à la formule cristallographique idéale $Na_5(Ca_2Na)_{\Sigma=3}X_{22}(PO_4)_{18}$.

Le rôle du calcium

Comme mentionné plus haut, Ca est présent dans les sites X où il joue un rôle non négligeable (Fransolet *et al.*, 1998) ; mais vu la taille de ce cation, il ne devrait jamais y dominer. On trouve Ca sur le site M1 ou il remplace Mn. Néanmoins, en choisissant la formule $Na_2CaM_7(PO_4)_6$ plutôt que $Na_3CaM_{11}(PO_4)_9$, Araki & Moore (1981) supposent un rôle plus important pour Ca qui pourrait occuper d'autres sites X que le seul site M1. Si on analyse le diagramme triangulaire (Figure 8) établi par Fransolet *et al.* (1998), prenant en compte Ca, Na et Mn, on remarque que les composés se positionnent entre ces deux formules extrêmes, excepté la chladniite et la johnsomervilleite provenant d'un contexte métamorphique. Ces deux espèces minérales présentent un excès en Ca, confirmant par là la possibilité qu'a le calcium d'occuper d'autres sites X que le seul site M1. La synthèse du composé $Na_2Ca(CaCd_2Mg_4)_{\Sigma=7}(PO_4)_6$ (Antenucci *et al.*, 1996) indique qu'un des sept cations bivalents peut être remplacé par Ca, ce qui abonde encore dans le sens d'une occupation plus importante de ce cation sur les sites X . Il existe aussi des échantillons de minéraux appartenant au groupe de la fillowite, d'origine pegmatitique, avec un excès très important en Ca, comme dans les pegmatites de Animikie Red Ace et de Midnight Owl, où la proportion en ce cation sur les sites X de la fillowite est tellement grande que Ca ne réside pas seulement sur M1 mais également sur d'autres sites M (Fransolet *et al.*, 1998).

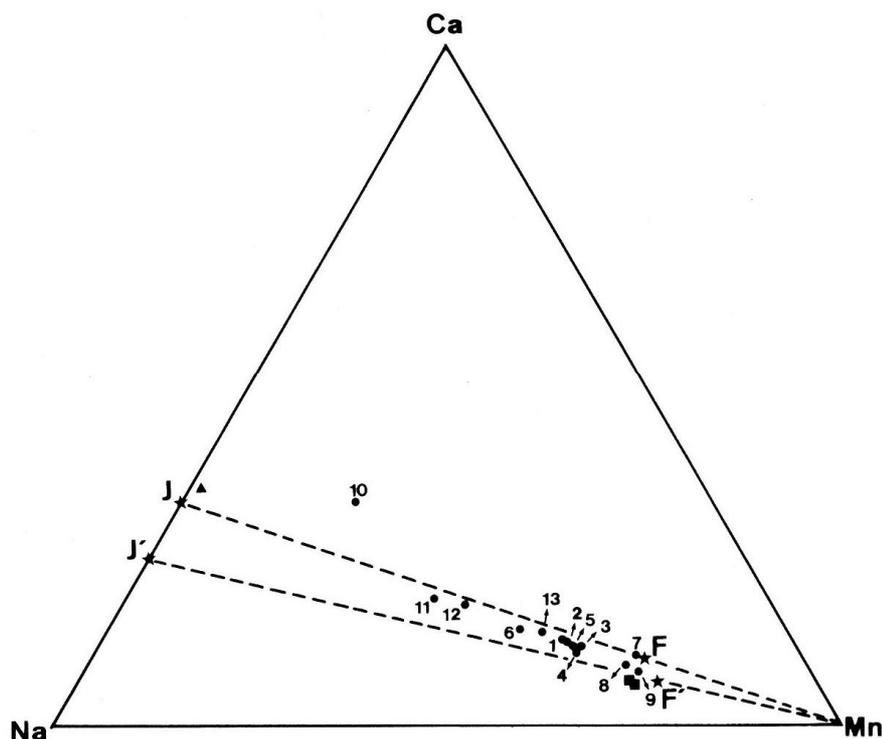


Figure 8.- Diagramme triangulaire Na-Mn-Ca. Le trait J-Mn indique le rapport Na/Ca = 2 et le trait J'-Mn le rapport Na/Ca = 3. Le point 10 représente la johnsomervilleite de Loch Quoich, Ecosse (Livingstone, 1980) et le ▲ représente la chladniite d'origine météoritique (McCoy *et al.*, 1994) (Fransolet *et al.*, 1998).

Sur les sites X, Ca peut atteindre 1 parmi les 22 cations (Fransolet *et al.*, 1998) et également occuper tous les sites de coordinence VIII (site Ca) qu'il partage habituellement avec Na. Cela impose que certaines positions réservées à Na deviennent vacantes, afin de maintenir l'équilibre des charges.

Revenons au cas des minéraux trouvés en contexte métamorphique. Lors de l'analyse de la johnsomervilleite de Loch Quoich (Ecosse), on observe, parallèlement à la teneur élevée en Ca, une diminution de la concentration en Na et K. On pourrait donc envisager la substitution suivante : $^{6-}_{71}\text{Na}^+ + ^{8}_{81}\text{Na}^+ \rightarrow \text{ } + ^{8}_{81}\text{Ca}^{2+}$. En ce qui concerne la chladniite, nous ne sommes pas en présence de la même loi de substitution car la teneur en Na n'est pas assez faible. Toutefois, la présence de Si pourrait indiquer une substitution $^{8}_{81}\text{Na}^+ + ^{4}_{4}\text{P}^{5+} \rightarrow ^{8}_{81}\text{Ca}^{2+} + ^{4}_{4}\text{Si}^{4+}$.

Le rôle des cations bivalents

Fransolet *et al.* (1998) ont mis en évidence l'influence significative du remplacement $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ sur les paramètres cristallographiques, et surtout sur le volume de la maille. D'après la Figure 9, les paramètres de maille des membres de la série johnsomervilleite – fillowite subissent un accroissement notable avec l'augmentation de la teneur en Mn. Une relation du même genre, entre les paramètres cristallographiques et le rayon ionique moyen des cations présents sur les sites X, a été établie par Hatert (2002), sur la base de données provenant de fillowites naturelles et de composés synthétiques. L'augmentation plus importante du paramètre *c* est probablement liée à l'alignement des sites X selon [001] (Hatert, 2002) (Figure 10).

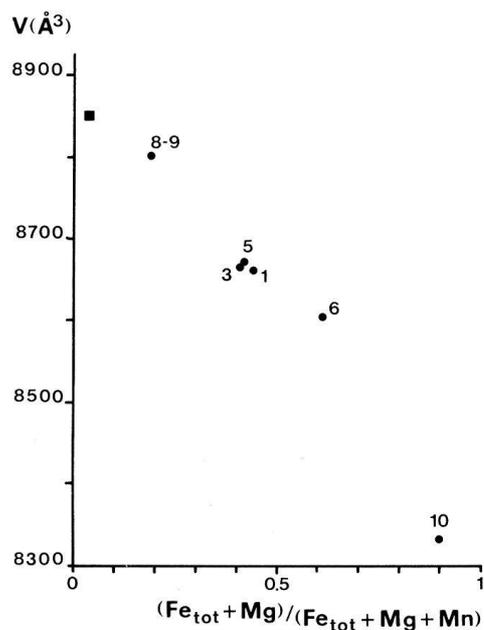


Figure 9.- Variation du volume de la maille des membres de la série johnsomervilleite – fillowite, en fonction du rapport $(\text{Fe}_{\text{tot}} + \text{Mg}) / (\text{Fe}_{\text{tot}} + \text{Mg} + \text{Mn})$ (Fransolet *et al.*, 1998)

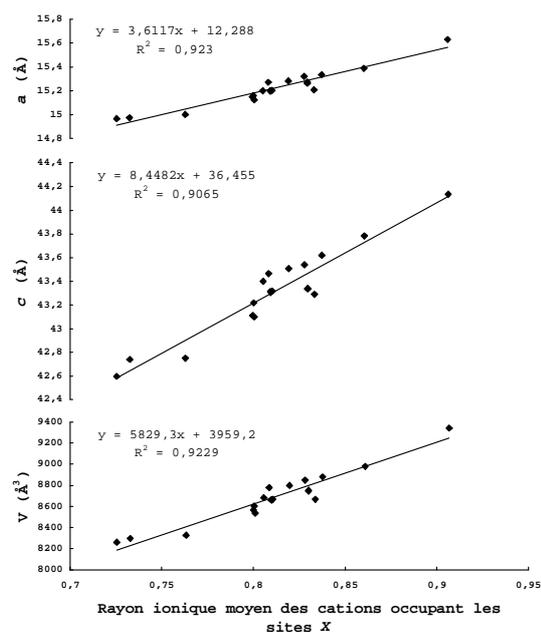


Figure 10.- Variation des paramètres cristallographiques des fillowites naturelles et synthétiques, en fonction du rayon ionique moyen des cations occupant les sites X (Hatert, 2002).

Le rôle du fer et des cations trivalents

Dans les composés à structure fillowite, le fer se trouve essentiellement à l'état ferreux. Cependant, on peut mesurer de faibles quantités de Fe^{3+} dans les échantillons naturels (Livingstone, 1980 ; Fransolet *et al.*, 1998) et dans les composés synthétiques (Hatert, 2002). L'insertion de Fe^{3+} se ferait selon le mécanisme de substitution $\text{Mn}^{2+} + 2 \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} + 2 \text{Fe}^{3+}$, confirmé par la corrélation entre, d'une part Mn^{3+} , et d'autre part $\text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$, avec une pente proche de -1 (Figure 11) (Hatert, 2002).

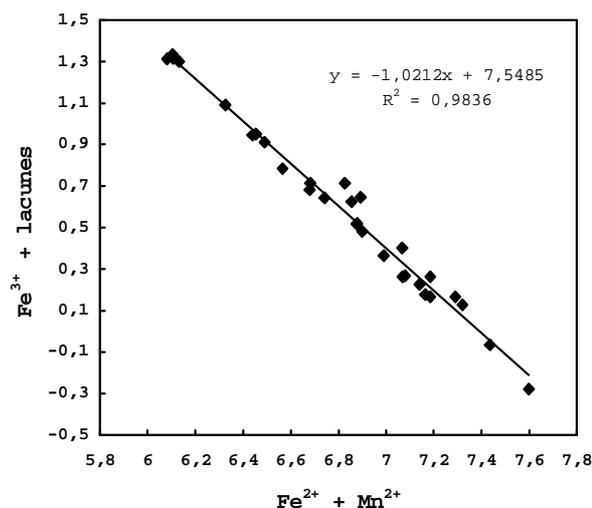


Figure 11.- Relation entre $(\text{Fe}^{3+} + \square)$ et $(\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{2+})$, pour les composés à structure fillowite synthétisés par voie hydrothermale à partir de la composition $\text{Na}_4\text{Mn}_4\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_6$ (Hatert, 2002).

Le scandium est le seul cation trivalent à avoir été introduit en quantités appréciables en position X de la structure fillowite, dans le composé synthétique $\text{Na}_2\text{Na}(\text{NaCd}_4\text{Sc}_2)_{\Sigma=7}(\text{PO}_4)_6$ (Hatert, 2002).

Enfin, Hatert (2004) a remarqué un excès en Na et un déficit en Mn pour les composés à structure fillowite de composition $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$, provoquant un déficit de charge significatif. Deux hypothèses sont émises pour expliquer ce déficit de charge : soit, on considère une faible teneur de manganèse à l'état trivalent, soit on considère la présence de HPO_4^{2-} dans la structure. La couleur rosée de l'échantillon pourrait être liée à la présence de Mn^{3+} , renforçant la première hypothèse.

Le rôle de l'eau

Ce sont Palache *et al.* (1951) qui, les premiers, émettent l'idée de l'existence de molécules d'eau dans les fillowites. Cette hypothèse n'est cependant pas confirmée par Fisher (1965) qui met en avant la mauvaise qualité des analyses de ces auteurs, analyses dans lesquelles un important déficit en phosphore existe. Toutefois, en se basant sur des analyses chimiques par voie humide, Von Knorring (1963), Araki & Moore (1981) ainsi que Fransolet *et al.* (1998) ont mis en évidence la présence de molécules d'eau en quantité pouvant atteindre 1,66 % en poids dans certains échantillons. Le rôle de l'eau n'est pourtant pas discuté par Fransolet *et al.* (1998), probablement parce que des impuretés pourraient être responsables de la teneur en H_2O dans les minéraux du groupe de la fillowite. Actuellement, ces phosphates sont encore considérés comme anhydres (Gaines *et al.*, 1997 ; Strunz & Nickel, 2001). Récemment, un site O(25) supplémentaire, observé dans le composé synthétique $\text{Na}(\text{Na},\text{Mn})_7\text{Mn}_{22}(\text{PO}_4)_{18} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ par Keller *et al.* (2006), a été attribué à l'eau par spectroscopie infrarouge. Toutefois, la présence de molécules d'eau dans ce composé est très faible car la teneur en H_2O n'y atteint que 0,14 % en poids.

Les substitutions

Une série isomorphe entre les termes riches en (Fe + Mg) et ceux, riches en Mn dans le groupe de la fillowite, a été décrite par Fransolet *et al.* (1998), qui ont proposé un diagramme reprenant, de manière non exhaustive, les substitutions possibles au sein des fillowites et johnsomervilleites (Figure 12).

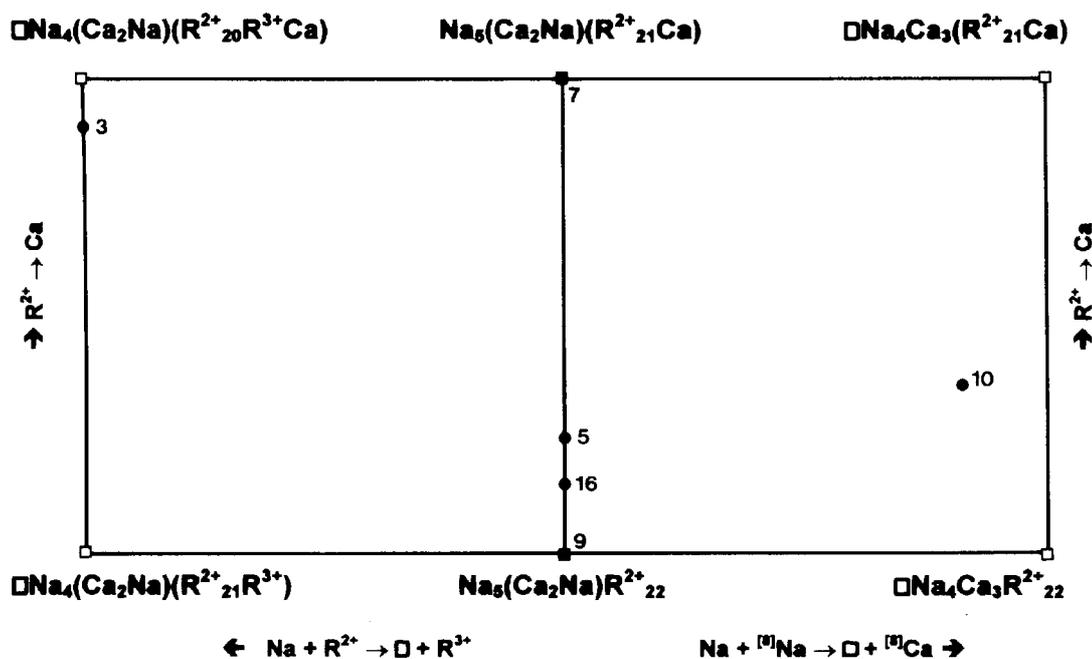


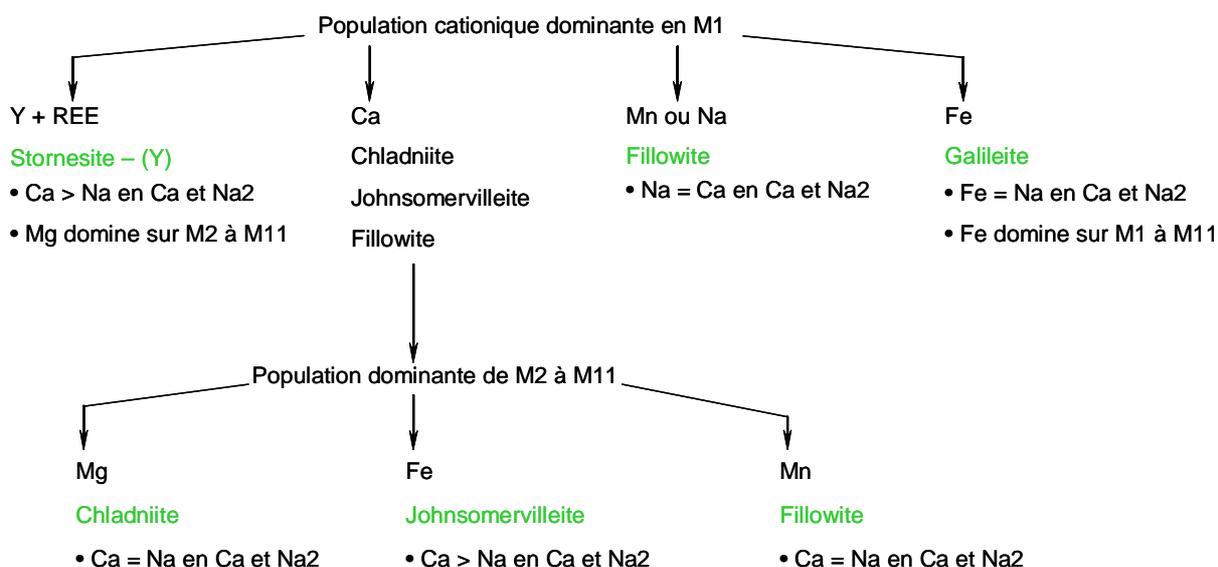
Figure 12.- Schéma des substitutions impliquant Na^+ , Ca^{2+} et R^{2+} (R^{2+} = cations bivalents de la population X). Les groupements cationiques correspondent tous à une base de 18 PO_4 (Fransolet *et al.*, 1998).

3.3 Nomenclature des *fillowites* et évolution de la formule chimique

Comme il a été dit précédemment, Fisher (1965) fut le premier à proposer une formule générale pour les fillowites : $\text{Na}_{11}\text{Ca}_4\text{Mn}_{34}\text{Fe}^{2+}_8(\text{PO}_4)_{34}$. Plus tard, Araki & Moore (1981) vont utiliser une autre formule, plus riche en Ca : $\text{Na}_2\text{CaMn}^{2+}_7(\text{PO}_4)_6$. Cette formule rend compte de certaines analyses réalisées sur une johnsomervilleite. Avec la découverte d'une troisième espèce appartenant au groupe de la fillowite, la chladniite, McCoy *et al.* (1994) proposent une nomenclature basée sur le type de cations dominant sur les sites X. Ces auteurs considèrent la formule structurale générale établie par Araki & Moore (1981), $\text{Na}_2\text{CaM}_7(\text{PO}_4)_6$, avec $M = \text{Mn}$ (fillowite), Fe^{2+} (johnsomervilleite) ou Mg (chladniite). Fransolet *et al.* (1998) utilisent la même nomenclature mais avec une formule légèrement différente, $\text{A}_5\text{B}_3\text{X}_{22}(\text{PO}_4)_{18}$ (voir 3.2). Olsen & Steele (1997) découvrent une quatrième espèce dans le groupe de la fillowite, la galileiite. Ce minéral peut être comparé à une johnsomervilleite exempte de Ca, dont la formule est $(\text{Na},\text{K})_2(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_8(\text{PO}_4)_6$, avec une très faible proportion de K, Cr et Mn. Sa formule simplifiée est $\text{Na}_2\text{Fe}_8(\text{PO}_4)_6$.

Enfin, à l'occasion de la découverte de la stornesite-(Y), $(Y,Ca)_{12}Na_6(Ca,Na)_8(Mg,Fe)_{43}(PO_4)_{36}$, Grew *et al.* (2006) ont proposé une nomenclature plus rigoureuse, basée sur trois critères :

- ✓ l'occupation des 10 sites M (M2 à M11 de Araki & Moore, 1981), qui permet de définir la fillowite (Mn dominant), la johnsomervilleite (Fe^{2+} dominant) et la chladniite (Mg dominant)
- ✓ l'occupation des sites Ca1 et Ca2 (soit Ca et Na2 de Araki & Moore, 1981), principalement occupés par Ca et Na dans les fillowites, johnsomervilleite et chladniite, et par Fe et Na dans la galileïte
- ✓ l'occupation du site Y (ou site M1 de Araki & Moore, 1981), qui contient Y^{3+} et des terres rares dans la stornesite-(Y)



Cette nomenclature cache toutefois une difficulté d'application majeure car elle nécessite une connaissance détaillée des distributions cationiques, qui ne peut s'obtenir que par affinement structural.

4. Genèse et stabilité des fillowites

Les minéraux du groupe de la fillowite se rencontrent dans les pegmatites granitiques à éléments rares (Araki & Moore, 1981 ; Fransolet *et al.*, 1998) et, très rarement, dans les pegmatites granitiques à muscovite (Ma *et al.*, 2005). On les trouve également dans des contextes métamorphiques d'assez hautes pressions et températures (Livingstone, 1980 ; Grew *et al.*, 2006), ainsi que dans certaines roches d'origine météoritique (Olsen *et al.*, 1997, 1999 ; Floss, 1999).

4.1. Les pegmatites granitiques (à éléments rares et à muscovite)

Les pegmatites granitiques sont des roches intrusives, dont la caractéristique principale est la présence de grands cristaux dont la dimension peut varier de quelques centimètres à plusieurs mètres.

La composition chimique des *pegmatites granitiques à éléments rares* est proche de celle d'un granite. Toutefois, la concentration en CaO est plus faible, la concentration en Al₂O₃ plus élevée, et le rapport (Na₂O/K₂O) est variable (Černý, 1982). On peut également observer un enrichissement important en éléments rares tels que Li, Rb, Cs, Be, Sn, Ga, Ta et Nb (avec Ta > Nb) ainsi qu'en F, B et P (Simmons *et al.*, 2008). Ce type d'intrusion se serait mis en place dans des roches dont le faciès métamorphique varie de l'amphibolite inférieure (Abukama) au schiste vert supérieur, caractérisées par une température comprise entre 500 et 650°C et une pression de 2 à 4 kbar (Simmons *et al.*, 2008). Les pegmatites granitiques à éléments rares sont surtout constituées de silicates, principalement de quartz, de feldspaths (potassiques et albite) et de micas. On y recense également une centaine de minéraux différents (Černý, 1991) dont la concentration ne dépasse que rarement 1 % (Varlamoff, 1954). On y trouve des oxydes ainsi qu'une multitude de phosphates dont l'étonnante diversité est due à la présence de phosphates secondaires générés par des processus d'altération (Černý, 1982).

La composition chimique des *pegmatites granitiques à muscovite* est caractérisée par un enrichissement en éléments comme Li, Be, Y, REE, Ti, U, Th, Nb et Ta (Simmons *et al.*, 2008). D'après ces derniers, ce type d'intrusion se serait mis en place dans des roches dont le faciès métamorphique est l'amphibolite supérieure (Barrovian). Ce type de faciès correspond à des températures comprises entre 580 et 650°C et des pressions de 5 à 8 kbar (Simmons *et al.*, 2008).

Alors que Fisher (1965) propose une origine hydrothermale pour la fillowite de Branchville (Connecticut), que Corbella *et al.* (1990) supposent une origine metasomatique pour la fillowite du Cap de Creus (Espagne) et Cassedanne *et al.* (1985) une origine métamictite pour la fillowite de Sapucaia (Brésil), certains auteurs suspectent très vite une origine primaire pour ce minéral. En effet, Araki & Moore (1981) émettent déjà cette hypothèse pour les termes de la série johnsomervilleite – fillowite. Par la suite, Fransolet *et al.* (1998) décrivent une véritable paragenèse primaire alluaudite – fillowite dans les pegmatites de Buranga (Rwanda), Rusororo (Rwanda) et Nyakishozua (Ouganda), ainsi qu'une paragenèse johnsomervilleite – hétérosite avec du sarcopsite dans la pegmatite de Kiluli (Rwanda). En ce qui concerne la paragenèse alluaudite – fillowite, ces auteurs n'ont pu distinguer aucune figure de remplacement, ni de réaction (Figure 13). De plus, la structure des deux minéraux présente une mosaïque équigranulaire dont le diamètre des grains varie de 2 à 3 mm, alors que dans les joints intergranulaires, on peut voir des minéraux d'altération tardifs comme la landésite, Fe³⁺Mn²⁺₂(PO₄)₂(OH).2H₂O, la cacoxénite, AlFe³⁺₂₄(PO₄)₁₇O₆(OH)₁₂.~75H₂O, et la robertsite, Ca₂Mn³⁺₃(PO₄)₃O₂.3H₂O. Ces observations renforcent l'hypothèse d'une origine primaire des fillowites. De même, la johnsomervilleite trouvée dans la pegmatite Cañada (Salamanca, Espagne) est décrite comme minéral primaire par Roda *et al.* (2004). Ce minéral, observé uniquement dans la zone de bordure, est associé à la ferrisicklerite Li_{1-x}(Fe³⁺,Mn²⁺)PO₄ et à la graftonite (Fe²⁺,Mn,Ca)₃(PO₄)₂ et pourrait s'altérer partiellement en staněkite, Fe³⁺(Mn²⁺,Fe²⁺,Mg)(PO₄)O.

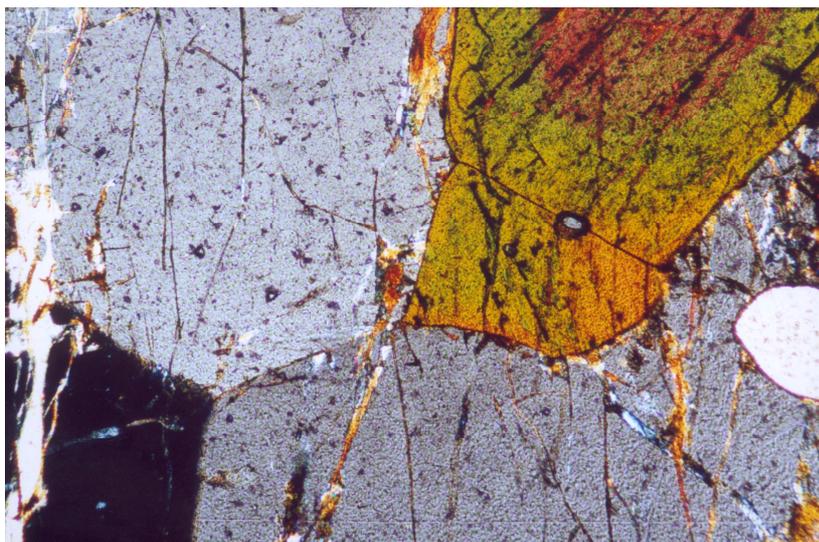


Figure 13.- Microphotographie (Nicolis croisés) de la paragenèse fillowite (grains grisâtres) – alluaudite (grains jaunes-bruns à jaunes verdâtres) trouvée dans la pegmatite de Kabira, Ouganda (Fransolet *et al.*, 1998 ; Hatert *et al.*, 2006). Longueur de la photo : approximativement 2,5 mm.

4.2 Le contexte métamorphique

La johnsomervilleite de Loch Quoich (Ecosse), décrite par Livingstone (1980), a été découverte dans un gneiss à cyanite et sillimanite appartenant au supergroupe de Moine. Les conditions de mise en place sont estimées à plus de 600°C / 5 kbar (Livingstone, 1980). Récemment, la stornesite-(Y) a été trouvée en inclusions dans des nodules de fluorapatite de deux paragneiss de Johnston Fjord (péninsule Stornes), ainsi qu'à Brattnevet (Larsemann Hills, Prydz Bay, Antarctique). Grew *et al.* (2006) estiment la température de formation entre 800 et 860°C et la pression, entre 6 et 7 kbar. La stornesite-(Y) se formerait par réaction entre la biotite et un liquide anatectique local, enrichi en P par interaction avec la fluorapatite (Grew *et al.*, 2006).

4.3 Les météorites

Les météorites sont des fragments rocheux ou métallifères captés par la Terre, provenant en grande majorité d'astéroïdes. Leur poids varie de moins de 1 g à plus de 60 t et l'âge de leur formation avoisine les 4 570 Ma. Il s'agit des matériaux les plus anciens du système solaire (Foucault & Raoult, 2000). Ces roches se distribuent en trois grandes familles sur base de leur proportion en Fe-Ni métal et en silicates (Norton, 1998 ; Hutchison, 2004) :

- les météorites pierreuses (≈ 94% des chutes observées), dites « aérolithes », sont composées essentiellement de silicates,
- les météorites métalliques (≈ 5% des chutes observées), dites « sidérites », sont constituées principalement de Fe-Ni métal,
- les météorites métallo-pierreuses (≈ 1% des chutes observées), dites « sidérolithes », sont formées, en proportions égales, de silicates et de Fe-Ni métal.

Parmi les 13 différents phosphates recensés dans les météorites métalliques, le sarcopside, la graffonite, la johnsomervilleite (Livingstone, 1980) ainsi que la galileiite (Olsen & Steele, 1997) en constituent la majorité des occurrences (Olsen *et al.*, 1999). Des cristaux de chladniite (McCoy *et al.*, 1994) ont également été décrits dans des météorites métalliques. Enfin, la chladniite et la johnsomervilleite ont été répertoriées dans une météorite pierreuse (Floss, 1999 ; Grew *et al.*, 2010).

L'étude des phosphates présents dans les météorites est importante pour plusieurs raisons (Olsen *et al.*, 1999). Premièrement, ces minéraux sont un indicateur de la fugacité d'oxygène mise en jeu dans les différentes parties du cœur de la météorite, lors de sa formation. De plus, les éléments particulièrement lithophiles (comme Na, K, Ca, Mg, Mn et Fe) présents dans ces phosphates apportent des indices sur la séparation cœur-manteau des roches mères. Enfin, les phosphates qui ont une teneur importante en Mn et seulement des traces en Cr, sont particulièrement importants car ils sont des candidats idéaux pour les études isotopiques ^{53}Mn - ^{53}Cr servant à mesurer l'intervalle de temps existant entre l'accrétion et la formation relative du cœur (Olsen *et al.*, 1999).

Les météorites pierreuses

On peut subdiviser ce groupe en deux catégories :

- les chondrites sont constituées, comme leur nom l'indique, de chondres, petites sphères silicatées agglutinées les unes aux autres. Elles sont en général constituées de pyroxène et/ou d'olivine, ainsi que par du verre et/ou du Fe-Ni métal (Figure 14). Leurs tailles varient de moins de 1 μm à 5 cm. Elles sont souvent entourées d'un bord de composition différente et sont réunies par un matériau finement cristallisé, la matrice. Les chondrites proviennent d'astéroïdes non différenciés situés loin du soleil et de sa chaleur. Un métamorphisme, lié à l'élévation de la température au cours de la formation de l'astéroïde, est estimé entre 300 et 950°C, et peut aboutir à une recristallisation des minéraux ainsi qu'à un effacement progressif des textures comme les chondres. Ces chondrites sont subdivisées en trois grandes classes en fonction de leur composition chimique (Mittlefehldt, 2008) : les chondrites carbonées, les chondrites à enstatite et les chondrites ordinaires dans lesquelles on trouve les minéraux du groupe de la fillowite.
- les achondrites (Figure 15) sont dépourvues de chondres. Elles peuvent provenir de la surface de gros astéroïdes différenciés (achondrites différenciées – Figure 16) ($T > 1200^\circ\text{C}$) ou encore dériver des chondrites (achondrites primitives). Ces chondrites originelles auraient subi une fusion partielle ($T = 980\text{-}1250^\circ\text{C}$) ainsi qu'une différenciation lors de l'accrétion ou pendant les impacts, puis auraient été soumises à un refroidissement rapide, formant ainsi les achondrites primitives.

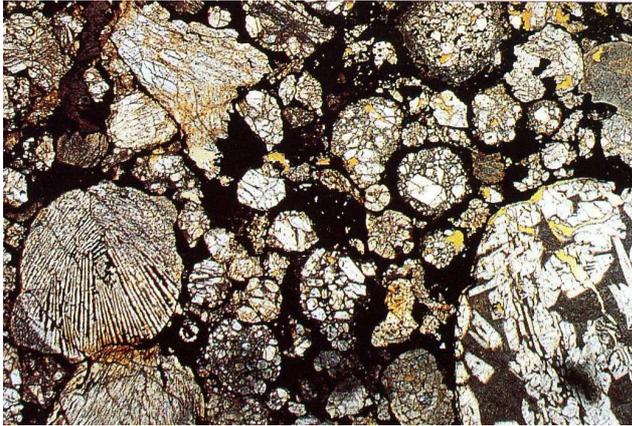


Figure 14.- Chondres inclus dans une fine matrice opaque. Chondrite ordinaire de Semarkona. Lumière simplement polarisée, grossissement : 13 X (Zanda & Rotaru, 1996).



Figure 15.- Achondrite à enstatite de Peña Blanca Spring (Zanda & Rotaru, 1996).

A l'issue de son étude sur la formation de la chladniite dans les achondrites primitives, Floss (1999) propose plusieurs origines pour ce minéral. Tout d'abord, la présence de chladniite en grains isolés ou en remplacement dans la graptolite laisse à penser que ce minéral se serait formé par réaction entre la graptolite, riche en magnésium, ou entre un minéral appartenant à la série isomorphe sarcopside – chopinite (Grew *et al.*, 2010) et le plagioclase. Une autre hypothèse explique la formation de chladniite par réaction entre le fer ou le nickel métallique contenant de faibles teneurs en phosphore, avec des silicates comme l'olivine, l'orthopyroxène ou le plagioclase. Il semblerait également qu'une faible quantité de chladniite se soit formée lors d'une réaction entre l'apatite et le métal (Floss, 1999).

Les météorites métalliques

Les météorites métalliques sont le résultat de la fragmentation d'astéroïdes différenciés et proviennent du centre de ces corps célestes (Figure 16). Elles sont constituées d'un alliage de fer et de nickel, visible (après attaque acide et polissage) sous forme de bandes qui s'entrecroisent : « les figures de Widmanstätten » (Figure 17). Une des classifications utilisées se base sur la nature des inclusions minérales observées dans le métal. On décompte douze groupes caractérisés par leur composition chimique et dans lesquels la largeur des bandes d'alliage Fe-Ni peut varier. Les températures de ces météorites sont estimées respectivement à 1500-1530°C (pour les météorites caractérisées, entre autres, par 7,1 à 10,5 % en poids de Ni, et par des largeurs de bandes d'alliage Fe-Ni de 0,6 à 1,3 mm) et 1000-1200°C (pour celles caractérisées, entre autres, par 6,5 à 60,8 % en poids de Ni, et par des largeurs de bandes d'alliage de 0,01 à 3,1 mm) (Hutchison, 2004).

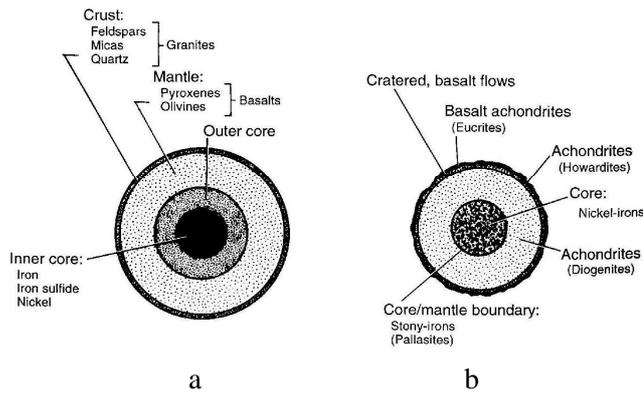


Figure 16.- a/ Coupe schématique d'une planète différenciée, avec un noyau (core), un manteau (mantle) et une croûte (crust).

b/ Coupe schématique d'un astéroïde différencié. Les achondrites représentent probablement la croûte de ces astéroïdes (Norton, 1998).

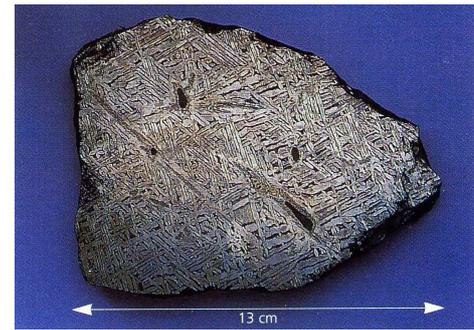


Figure 17.- Figures de Widmanstätten (Zanda & Rotaru, 1996).

En se basant sur les relations pétrographiques, Olsen *et al.* (1999) ont déterminé que le sarcopside est le premier phosphate à cristalliser dans les météorites métalliques. La graffonite se forme ensuite, probablement par recristallisation du sarcopside. Viennent enfin la johnsomervilleite et la galileite, soit en inclusions dans le sarcopside ou la graffonite, soit en grains séparés (Olsen *et al.*, 1999).

4.4 Etudes expérimentales

Le premier composé synthétique à structure fillowite, $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Mg}_{21}(\text{PO}_4)_{18}$, a été obtenu par Domanskii *et al.* (1983), par lent refroidissement d'un liquide porté à une température de 1150°C , lors de l'étude du système $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$. Plus tard, Antenucci *et al.* (1996) ont synthétisés une phase de composition $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Cd}_2\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$, qui présente le même type structural à 860°C . Par la suite, différents phosphates à structure fillowite ont été obtenus par synthèse hydrothermale. L'étude des phosphates, $\text{Na}_4(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}^{2+}_x)_4\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_6$ (1 kbar) (Hatert, 2004 ; Hatert *et al.*, 2006), a montré que les composés à structure fillowite, en association avec les composés à structure alluaudite, mariçite ou la « phase X », ne se rencontrent que dans la partie riche en Mn du diagramme Na-Mn-Fe (Figure 18) et sous une fugacité d'oxygène relativement basse (Figure 19). Ceci n'est pas étonnant en raison du fait que les phosphates à structure fillowite ne peuvent accepter Fe^{3+} en grandes proportions dans leur structure (Fransolet *et al.*, 1998).

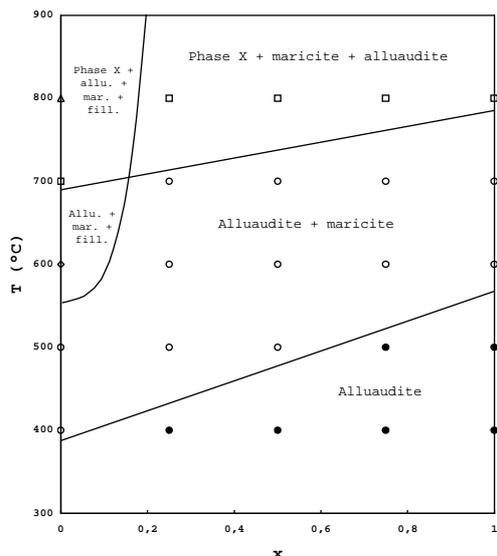


Figure 18.- Diagramme de phase T – taux de substitution (x), pour la solution solide $\text{Na}_4(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}^{2+}_x)_4\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_6$, à 1 kbar (Hatert, 2004).

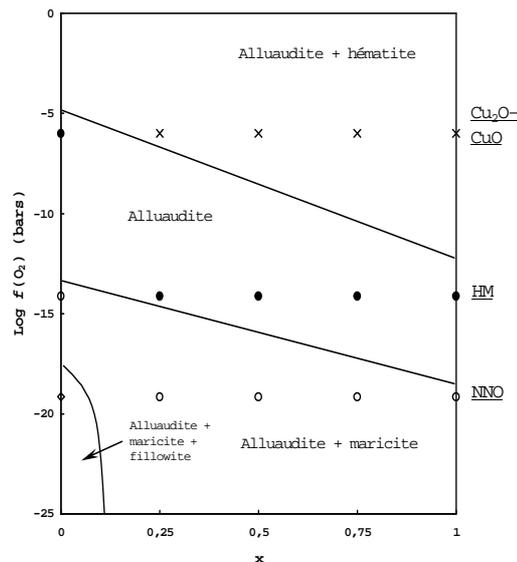


Figure 19.- Diagramme de phase f(O₂) – taux de substitution (x), pour la solution solide $\text{Na}_4(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}^{2+}_x)_4\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_6$, à 600°C / 1 kbar (Hatert, 2004).

D'autre part, la synthèse du composé $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ entre 400 et 800°C (Hatert, 2004), et de $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Cd}_2\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$ au dessus de 860°C (Antenucci *et al.*, 1996), montre que la structure fillowite est stable à haute température, renforçant l'hypothèse d'une origine primaire pour ce minéral dans les pegmatites. Les compositions plus riches en fer, comme par exemple $\text{Na}_{2,906}(\text{Mn}_{6,674}\text{Fe}_{1,182})(\text{PO}_4)_6$, ne cristallisent qu'au dessus de 600°C, indiquant que les hautes températures favorisent la cristallisation des termes enrichis en Fe, tandis que les températures plus basses favorisent les termes manganésifères (Hatert, 2004).

Deux cas non avérés de polymorphisme concernant la fillowite ont été décrits dans la littérature. Déjà Brush & Dana (1890) ont soupçonné un polymorphisme entre la fillowite et la dickinsonite, $\text{KNa}_4\text{CaMn}^{2+}_{14}\text{Al}(\text{PO}_4)_{12}(\text{OH})_2$. Fisher (1965) montre qu'après chauffage sous vide, l'arrojadite, $\text{KNa}_4\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})_{14}\text{Al}(\text{PO}_4)_{12}(\text{OH}, \text{F})_2$, se change en fillowite à partir de 750°C. Il suspecte, avec beaucoup de réserve, un cas de dimorphisme entre arrojadite et fillowite. En effet, l'expérience inverse, consistant à chauffer la fillowite obtenue à une température plus basse que 750°C, n'a pas été réalisée. Il est donc impossible de savoir si ce phénomène est réversible ou si, lors du chauffage de l'arrojadite, un départ d'éléments chimiques s'est produit, ce qui exclurait alors le polymorphisme. Cette dernière hypothèse est la plus vraisemblable, car les minéraux du groupe de l'arrojadite contiennent des quantités significatives de F et OH, éléments volatils absents dans les fillowites. Fisher (1965) suspecte également un polymorphisme alluaudite – fillowite. Lors d'un chauffage sous pression atmosphérique, à 885°C, la fillowite de départ donne un mélange alluaudite – fillowite. Ici aussi, il est fort probable que ce polymorphisme soit apparent et lié à l'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} sous atmosphère ambiante (Antenucci *et al.*, 1996).

Une relation polymorphique entre alluaudite et fillowite a été décrite par Antenucci *et al.* (1996), qui ont obtenu un composé à structure fillowite par chauffage du composé à structure alluaudite $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Cd}_2\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$ à 860°C, pendant 12 heures. Ce polymorphisme est lentement réversible car lors du chauffage du composé à structure fillowite à 780°C pendant 96 heures, Antenucci *et al.* (1996) retrouvent le phosphate à structure alluaudite. Les deux structures étant assez différentes, la transformation alluaudite – fillowite ne résulte pas de petits déplacements atomiques localisés, ce qui explique qu'elle ne soit que lentement réversible (Antenucci *et al.*, 1996).

5. Caractérisation des autres phosphates

5.1 $AB_4(PO_4)_3$

Le composé $NaMg_4(PO_4)_3$ a été obtenu lors de l'étude de la solution solide $Na_2(Mn_{1-x}Mg_x)_8(PO_4)_6$, pour $x = 0,4$ (800°C), et $x = 0,5$ à 1 (entre 800 et 970°C). Les composés $NaCd_4(PO_4)_3$ et $NaNi_4(PO_4)_3$ ont également été observés dans les solutions solides $Na_2(Mn_{1-x}Cd_x)_8(PO_4)_6$ ($x = 0,5$ à 1) et $Na_2(Mn_{1-x}Ni_x)_8(PO_4)_6$ ($x = 0,25$ à 1). Enfin, $KMn_4(PO_4)_3$ a été détecté dans les échantillons $(Na_{1-x}K_x)_2Mn_8(PO_4)_6$ ($x = 0,10$ et $0,25$) et $(Na_{1-x}K_x)_2CaMn_7(PO_4)_6$ ($x = 0,25$ et $0,50$), entre 800 et 900°C.

A la fin du XX^{ème} siècle, les structures des phosphates ayant pour formule générale $AB_4(PO_4)_3$ ont fait l'objet d'investigations cristallographiques, afin de mieux comprendre leurs propriétés de conduction ionique. En effet, leurs structures contiennent des canaux qui permettent à des ions, tels que les cations alcalins Na^+ et K^+ , de se déplacer facilement (Ben Amara *et al.*, 1983 ; Olazcuaga *et al.*, 1977 ; Tomaszewski *et al.*, 2005). Le groupe $AB_4(PO_4)_3$ est très complexe. Il suffit de considérer le Tableau 3, qui reprend les groupes spatiaux et les paramètres cristallographiques de quelques composés appartenant à ce groupe, pour s'en rendre compte. Ils cristallisent dans le système orthorhombique mais une incertitude subsiste dans la caractérisation de leur groupe spatial (Tableau 3). La difficulté de déterminer la présence ou non d'un centre de symétrie lors des affinements structuraux a amené Ben Amara *et al.* (1979) à hésiter entre le groupe spatial centrosymétrique, $Pnma$, et le groupe d'espace non centrosymétrique, $Pn2_1a$. De plus, les possibilités de changement d'orientations cristallographiques, liées à la symétrie orthorhombique, expliquent les différences dans l'expression des groupes de recouvrement tels que $Pnma$ [$NaMg_4(PO_4)_3$] et $Pmcn$ [$KMn_4(PO_4)_3$].

Tableau 3.- Groupes spatiaux, mailles et références des composés appartenant au groupe $AB_4(PO_4)_3$ observés dans ce travail.

| | Groupe spatial | Paramètres cristallographiques (Å) | Références |
|------------------|--------------------|---|--|
| $NaCd_4(PO_4)_3$ | $Pnma$ ou $Pn2_1a$ | $a = 6,670(2)$ $b = 15,10(3)$ $c = 10,04(2)$ | Ben Amara <i>et al.</i> , 1979 (Olazcuaga <i>et al.</i> , 1977) |
| $NaNi_4(PO_4)_3$ | $Pnmm$ | $a = 6,148(6)$ $b = 16,210(1)$ $c = 9,479(4)$ | Daidouh <i>et al.</i> , 1999 (Anderson <i>et al.</i> , 1985) |
| $NaMg_4(PO_4)_3$ | $Pnma$ | $a = 9,883(2)$ $b = 6,345(2)$ $c = 15,240(3)$ | Ben Amara <i>et al.</i> , 1983 |
| $KMg_4(PO_4)_3$ | $Pnmm$ | $a = 16,361(3)$ $b = 9,562(19)$ $c = 6,171(12)$ | Tomaszewski <i>et al.</i> , 2005 |
| $KMn_4(PO_4)_3$ | $Pmcn$ | $a = 6,550(2)$ $b = 16,028(6)$ $c = 9,977(3)$ | Yakubovich <i>et al.</i> , 1986 |
| | $Pnmm$ | $a = 6,554(8)$ $b = 16,04(9)$ $c = 9,977(2)$ | Daidouh <i>et al.</i> , 1999 |

La structure de ces phosphates peut être décrite comme un réseau de tétraèdres PO_4 et de polyèdres $M^{2+}\text{O}_z$ ($z = 5$ ou 6 et $M^{2+} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Mn}$ et Cd). Ceux-ci sont liés entre eux par leurs sommets ou leurs arêtes, qui laisse apparaître des canaux où viennent se loger les ions alcalins Na^+ ou K^+ , dotés d'une grande mobilité (Figure 20). Les différences principales entre les cinq composés sont le nombre de sites où viennent se localiser les cations M^{2+} ainsi que leurs coordinences. On trouve trois positions distinctes pour Ni, Mg et Mn, et deux pour Cd. La coordinence des trois sites accueillant Mg est V mais leurs morphologies sont différentes. Ainsi, deux de ces sites présentent une morphologie de bipyramide à base triangulaire et un d'entre eux se présente sous la forme d'une pyramide à base carrée (Figure 21). Les deux sites occupés par Cd sont des octaèdres déformés (Figures 22 et 23). Les coordinences des sites accueillant Ni ou Mn sont V pour un d'entre eux, et VI pour les deux autres. La coordinence des sites occupés par Na ou K est VI [$\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$, $\text{KMn}_4(\text{PO}_4)_3$ et $\text{NaMg}_4(\text{PO}_4)_3$] et VIII [$\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$].

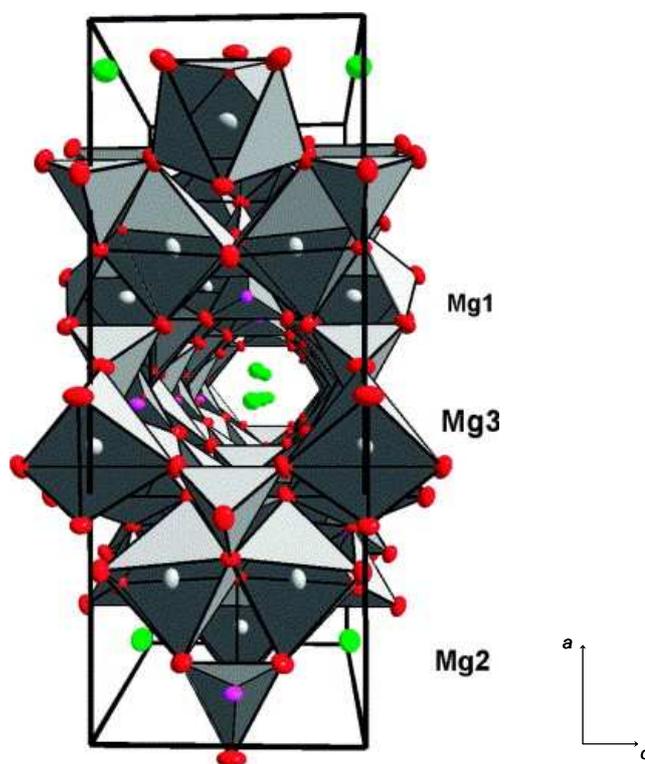


Figure 20.- Projection, selon (010), de la structure de $\text{KMg}_4(\text{PO}_4)_3$, montrant les tunnels où viennent se loger les ions K^+ (sphères vertes) (Tomaszewski *et al.*, 2005).

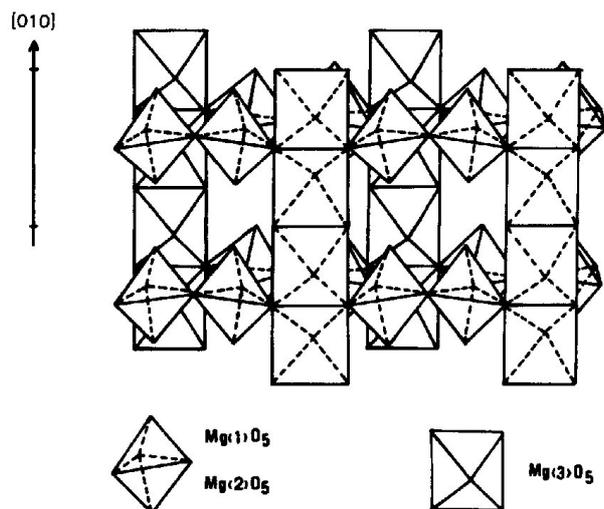


Figure 21.- Bipyramide à base triangulaire de deux des sites occupés par Mg et pyramide à base carrée du troisième site accueillant Mg, dans la structure de $\text{NaMg}_4(\text{PO}_4)_3$ (Ben Amara *et al.*, 1983).

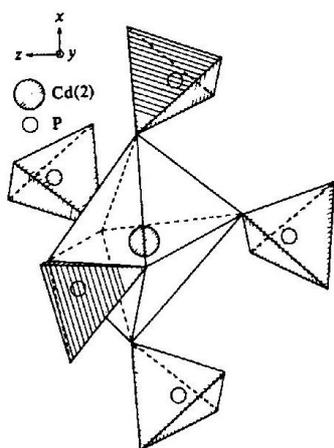


Figure 22.- Morphologie en octaèdres déformés d'un site occupé par Cd de $\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$ (Ben Amara *et al.*, 1979).

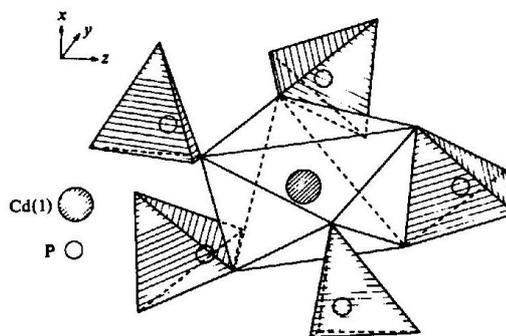


Figure 23.- Morphologie en octaèdres déformés d'un autre site occupé par Cd de $\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$ (Ben Amara *et al.*, 1979).

5.2 $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Dans le cadre de ce travail, le composé $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ a souvent été détecté en association avec des phosphates à structure fillowite, lorsqu'on tente d'introduire Mg dans le système. En effet, on le retrouve, entre autres, dans les solutions solides $\text{Na}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_8(\text{PO}_4)_6$, $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_7(\text{PO}_4)_6$ et $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_6(\text{PO}_4)_6$ synthétisées par voie sèche, mais aussi dans les échantillons obtenus par voie hydrothermale lors de l'étude des systèmes $\text{Na-Mn-Fe}^{2+}\text{-Mg-(PO}_4)$ et $\text{Na-Ca-Mn-Fe}^{2+}\text{-Mg-(PO}_4)$.

Le diphosphate de magnésium fait partie d'une série de phosphates $M_2P_2O_7$, incluant les diphosphates de Mg, Zn, Mn et Cu. A l'exception de $Mn_2P_2O_7$ (Calvo, 1965), ces composés présentent au moins une transition de phase. Les formes de haute température, appelés phases β ($C2/m$, $Z = 2$) sont isostructurales, tandis que les composés de basse température (phases α) présentent des structures distinctes. La transition de phase entre le polymorphe α - $Mg_2P_2O_7$ et le polymorphe β - $Mg_2P_2O_7$ se fait dans les environs de $68^\circ C$, avec la possibilité que les deux polymorphes coexistent dans cette gamme de température (Calvo *et al.*, 1967).

La structure de α - $Mg_2P_2O_7$ a été étudiée indépendamment par Calvo (1967) et Lukaszewicz (1967). Ce composé cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial $B2_1/c$, son Z est de 8 (Figure 24) et les paramètres de sa maille valent $a = 13,198(10) \text{ \AA}$, $b = 8,295(5) \text{ \AA}$, $c = 9,072(5) \text{ \AA}$ et $\beta = 104,9(1)^\circ$. Ce groupe de spatial d'orientation inhabituelle a été choisi afin de préserver la relation simple existant entre les structures des pyrophosphates de haute et de basse température (Calvo *et al.*, 1967). α - $Mg_2P_2O_7$ possède deux types de sites, occupés par des cations métalliques, qui diffèrent par leur nombre de coordination : un est de V et l'autre est de VI. Pour ce type de structure, une solution solide complète n'est pas possible entre Mg et Mn (+ ou - 5%) ou Mg et Fe (+ ou - 10%) (Nord *et al.*, 1990). Nous n'irons pas plus en détail concernant ce type de structure car c'est le polymorphe de haute température qui est détecté dans le cadre de ce travail.

Le polymorphe β - $Mg_2P_2O_7$ de haute température ainsi que le composé $Mn_2P_2O_7$, sont isostructuraux de la thortveitite [$(Sc,Y)_2Si_2O_7$] dont la structure a été déterminée pour la première fois par Zachariasen (1930) et rediscutée par Bianchi *et al.* (1988). La thortveitite cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial $C2/m$, avec $Z = 2$ ($a = 6,65 \text{ \AA}$, $b = 8,62 \text{ \AA}$, $c = 4,69 \text{ \AA}$ et $\beta = 102,2^\circ$) (Figure 25). Cette structure ne présente qu'un seul site octaédrique contenant un cation métallique (Stefanidis & Nord, 1984). La structure $Mn_2P_2O_7$ peut accepter au maximum 60 % de Fe, 20% de Mg et 5% de Ca (Nord & Ericsson, 1989).

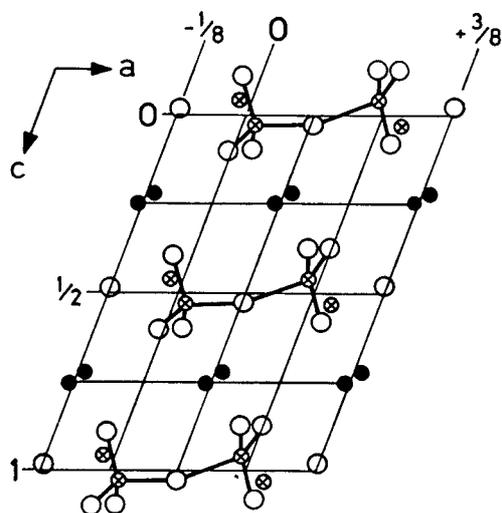


Figure 24.- Structure cristalline du polymorphe de basse température α - $Mg_2P_2O_7$ (Nord *et al.*, 1990). Cercles noirs = Mg, cercles avec une croix = P et cercles blancs = O.

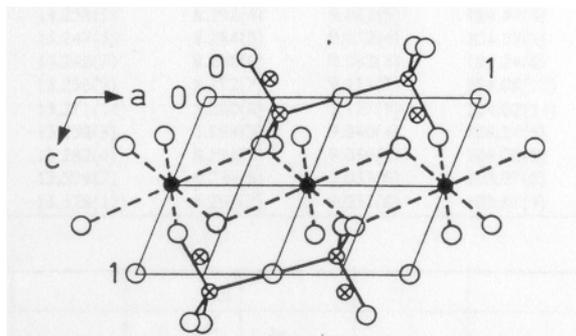


Figure 25.- Structure cristalline du polymorphe de haute température β - $Mg_2P_2O_7$ (Nord *et al.*, 1990). Cercles noirs = Mg, cercles avec une croix = P et cercles blancs = O.

Les composés $Mn_2P_2O_7$ et $\beta-Mg_2P_2O_7$ sont des pigments inorganiques souvent utilisés dans l'industrie du plastique et des peintures anticorrosives, car ils sont insoluble dans l'eau, résistant aux hautes températures et présentent une grande stabilité chimique (Mesíková *et al.*, 2007). Ils sont aussi utilisés comme catalyseurs dans la transformation de propane en propylène (ou propene) (Jibril *et al.*, 2001).

5.3 La structure whitlockite

Le composé $NaCa_9Mn(PO_4)_7$, à structure whitlockite, a été détecté dans presque toutes les synthèses (par voie sèche et par voie hydrothermale) faisant intervenir une quantité significative de calcium. On le trouve, entre autres dans les synthèses par voie sèche réalisées à partir des mélanges de départ $Na_2(Mn_{1-x}Ca_x)_8(PO_4)_6$ ($x = 0,375$ à 1), $Na_2Ca_2(Mn_{1-x}Mg_x)_6(PO_4)_6$ ($x = 0,67$ à 1) et $Na_2Ca_4(Mn_{1-x}Mg_x)_4(PO_4)_6$ ($x = 0$ à 1), ainsi que dans le système Na-Ca-Mg-Mn-Fe-(PO_4), étudié par voie hydrothermale. Ce composé est isostructural des whitlockites naturelles. Les minéraux appartenant au groupe de la whitlockite sont la whitlockite, la merrillite et la strontiowhitlockite. Seules les whitlockites et les merrillites nous intéressent dans le cadre de ce travail.

La whitlockite est un phosphate de calcium hydroxylé, $Ca_9Mg(PO_3OH)(PO_4)_6$, décrit pour la première fois par Frondel (1941), dans la pegmatite de Palermo (New Hampshire, USA). On rencontre ce minéral principalement comme phase secondaire dans les associations de phosphates des pegmatites granitiques. Des composés isotypes de la whitlockite sont également étudiés dans le milieu biomédical car on les retrouve dans certaines calcifications présentes dans le corps humain où ils peuvent être aussi utilisés, comme par exemple, dans la fabrication des os artificiels. Certains composés à structure whitlockite présentent d'intéressantes propriétés diélectriques (Morozov *et al.*, 2002 ; Lazoryak *et al.*, 2004) ; d'autres encore possèdent des activités catalytiques (Belik *et al.*, 2006 ; Legrouri *et al.*, 1996 ; Benarafa *et al.*, 2000).

Les premiers auteurs à avoir décrit la structure de la whitlockite sont Calvo & Gopal (1975), à partir d'un échantillon provenant de la pegmatite de Palermo (New Hampshire, USA). Pour déterminer la structure cristalline de ce minéral, ces auteurs ont utilisé la maille rhomboédrique dont les paramètres sont $a = 10,330(2)$ Å et $c = 37,103(5)$ Å, ainsi que le groupe spatial $R3c$ ($Z = 6$). Calvo & Gopal (1975) décrivent la structure comme un assemblage de 2 types de chaînes : les chaînes A et les chaînes B disposées parallèlement à c . Chaque chaîne A est entourée de 6 chaînes B et chaque chaîne B est entourée de 4 chaînes B et de 2 chaînes A (Figure 26). Les chaînes A peuvent être subdivisées en chaînes A et A'. C'est la succession des sites occupés par Ca et P qui forment les chaînes B. Les chaînes A' sont constituées d'une suite de sites contenant Ca, P et M ($M = Mg, Fe$), tandis que les chaînes A sont composées d'une alternance de sites accueillant M et P. C'est aussi dans les chaînes A que sont positionnés les groupements PO_3OH .

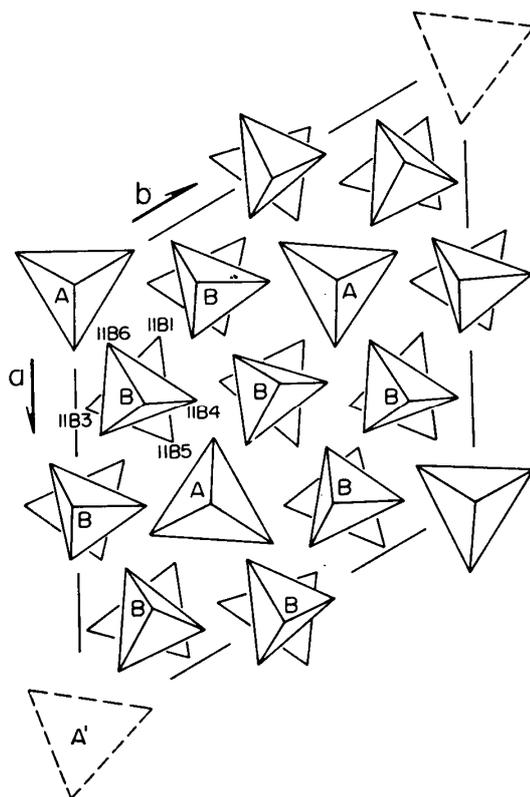


Figure 26.- Projection, perpendiculaire c , des chaînes constituant la structure whitlockite (Calvo & Gopal, 1975).

La merrillite, de formule idéale $\text{NaCa}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_7$ (Hughes *et al.*, 2008), est isostructurale de la whitlockite et du composé $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. C'est, après l'apatite, un des phosphates les plus communs dans les roches extraterrestres (Jolliff *et al.*, 2006 ; Gopal & Calvo, 1972). Comme, H^+ est rare, voire absent dans ces environnements, on ne trouve pas le proton dans la structure merrillite, contrairement à ce qui est observé dans la whitlockite (Jolliff & Hughes, 2005). Frondel (1941) utilisait la formule $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ comme formule idéale de la whitlockite, considérant que l'eau perdue lors du chauffage n'était pas essentielle dans la structure de ce minéral. Mais, très vite, certains auteurs, comme Keppler (1965), Gopal & Calvo (1972) et Gopal *et al.* (1974), ont suspecté le rôle fondamental du cation hydrogène dans la structure whitlockite.

La comparaison des deux structures nous montre que tous les atomes de la merrillite ont leur équivalent dans la whitlockite, mais que l'inverse est faux (Hughes *et al.*, 2006). La structure whitlockite a 3 positions supplémentaires P(A), O(IA) et O(IIA). C'est à l'oxygène situé sur le site O(IA) qu'est lié le cation H^+ , et, lorsque O(IA) est lié à de l'hydrogène, le site Ca(IIA') est vacant. Le site P(A'), qui est saturé dans la merrillite, est scindé en deux sites distincts dans la whitlockite : P(A')O_4 et $\text{P(A)O(IIA)}_3\text{O(IA)H}$ (Figures 27 et 28). Cet ajustement structural est nécessaire et distingue les whitlockites terrestres des merrillites extraterrestres.

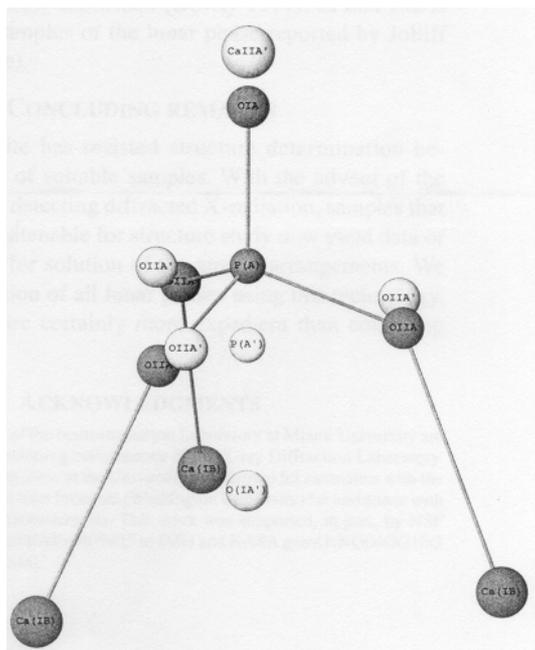


Figure 27.- Arrangement des tétraèdres P(A) et P(A') dans la structure whitlockite (Hughes *et al.*, 2006).

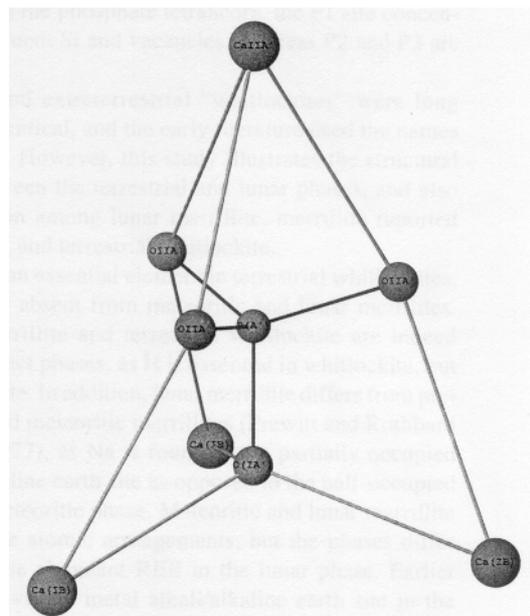
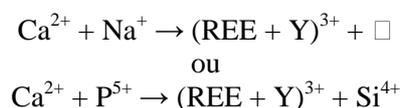


Figure 28.- Arrangement des tétraèdres P(A') dans la structure merrillite (Hughes *et al.*, 2006).

Certains auteurs, comme Hughes & Jolliff (2005), Jolliff *et al.* (2006) et Hughes *et al.* (2006), soulignent également l'enrichissement systématique en terres rares (REE) et Y^{3+} ainsi que l'appauvrissement en Ca^{2+} dans les merrillites extraterrestres. Cet enrichissement en $(REE + Y^{3+})$ se ferait grâce aux substitutions :



En l'absence de la substitution faisant intervenir le phosphore, c'est la disponibilité des sites Na qui limite la substitution $(Y + REE)$ à approximativement 1 *apuf* (atome par unité formulaire).

5.4 La structure alluaudite

Les composés à structure alluaudite sont observés comme phase dominante ou accessoire, en association avec d'autres phases comme les composés à structure fillowite et/ou sarcopside ou encore $Mg_2P_2O_7$, dans plusieurs échantillons étudiés. En effet, on les trouve aussi bien dans les synthèses par voie sèche, comme par exemple dans les solutions solides $Na_2Cd(Mn_{1-x}Mg_x)_7(PO_4)_6$, $Na_2Cd_2(Mn_{1-x}Mg_x)_6(PO_4)_6$ et $Na_2Ca_4(Mn_{1-x}Mg_x)_4(PO_4)_6$, que dans les synthèses par voie hydrothermale.

Les alluaudites sont des phosphates sodiques de fer et de manganèse. Ce sont des minéraux accessoires relativement fréquents dans les pegmatites granitiques à éléments rares, en particulier du sous-type à béryl, colombite et phosphates (Černý, 1991 ; Černý & Ercit, 2005). On les y rencontre comme minéraux primaires mais aussi comme minéraux secondaires dérivant de minéraux des séries isomorphes triphylite-lithiophilite, ferrisicklerite-sicklerite ou hétérosite-purpurite (Quensel, 1937 ;

Mason, 1941 ; Moore, 1971 ; Keller & Von Knorring, 1989 ; Roda Robles *et al.*, 1998...), soumis à une oxydation et à un échange $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+$.

Moore (1971) est le premier à avoir établi la structure cristalline de l'alluaudite à partir d'un échantillon provenant de la pegmatite de Buranga (Rwanda) (Figure 29).

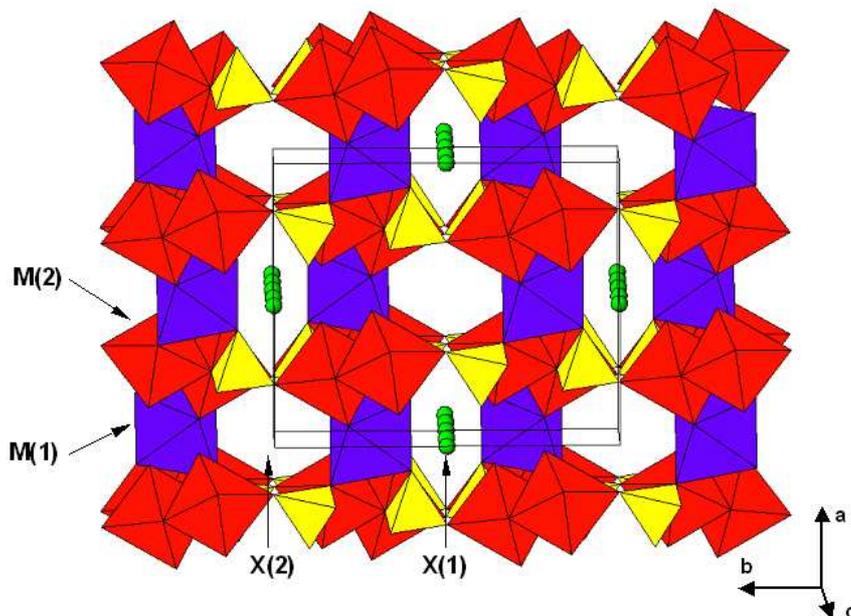


Figure 29.- Structure de l'alluaudite, projetée approximativement selon c . Le dessin a été réalisé à partir des coordonnées atomiques fournies par Moore (1971) pour l'alluaudite de la pegmatite de Buranga, Rwanda (Hatert, 2002).

Cet auteur a utilisé la maille monoclinique de Fisher (1955), avec $a = 12,004(2) \text{ \AA}$, $b = 12,533(4) \text{ \AA}$, $c = 6,404(1) \text{ \AA}$, $\beta = 114,4(1)^\circ$ et le groupe spatial $C2/c$. Moore (1971) propose la formule générale d'une alluaudite, avec $Z = 4$: $\text{X}(2)\text{X}(1)\text{M}(1)\text{M}(2)_2(\text{PO}_4)_3$.

La structure décrite par Moore (1971) consiste en un empilement parallèle au plan $\{101\}$ de chaînes dentelées formées de paires d'octaèdres M(2) liés aux octaèdres M(1) (Figure 30).

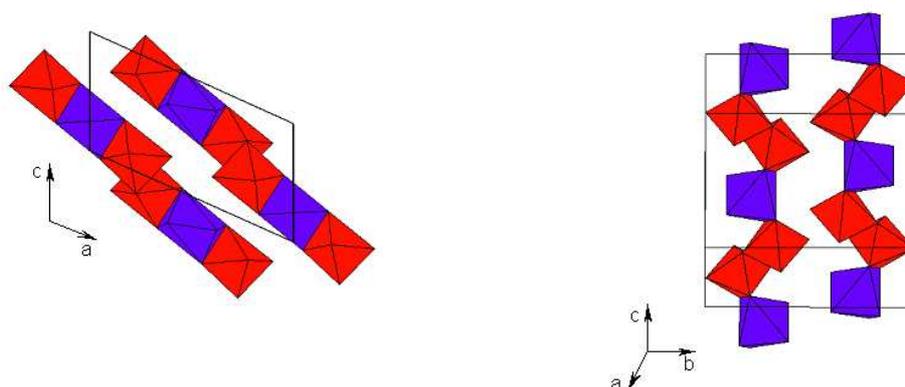


Figure 30.- Chaînes d'octaèdres M(1) (mauve) et M(2) (rouge) de la structure alluaudite (Hatert, 2002).

Ces octaèdres sont attachés entre eux par une arête et les chaînes sont liées entre elles par les tétraèdres P(1) et P(2). C'est entre ces chaînes empilées que l'on observe des canaux parallèles à c et comprenant le site cubique déformé X(1) et le site X(2), de coordinence IV (Figure 31).

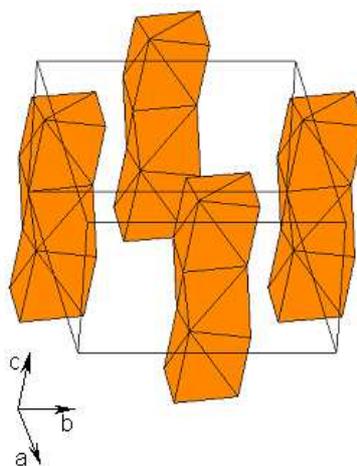


Figure 31.- Chaînes constituées par l'empilement des sites cubiques déformés X(1) de la structure alluaudite (Hatert, 2002).

Toutefois, suite à des études structurales menées sur des phosphates, arséniate et molybdates à structure alluaudite, trois nouveaux sites cristallographiques ont été observés dans les canaux, en positions différentes des celles décrites par Moore (1971) pour les sites X(1) et X(2) (Hatert *et al.*, 2000). Les sites X(1) et X(2) ont donc été respectivement rebaptisés A(1) et A(2) et occupent le canal 1 et le canal 2 (Hatert *et al.*, 2000). En ce qui concerne les trois nouveaux sites, le premier a été décrit par Leroux *et al.* (1995) qui l'ont baptisé A(2)'. Sa coordinence est de IV+II (prisme trigonal déformé) ou IV+IV (disphénoèdre déformé) (Yakubovich *et al.*, 1977 ; Antenucci *et al.*, 1995 ; Leroux *et al.*, 1995 ; Chouaibi *et al.*, 2001). Le deuxième, appelé A(4) par Keller (1996), a été rebaptisé A(1)'. Il contient Cu entouré de quatre atomes d'oxygène formant un environnement carré (Warner *et al.*, 1993). Pour finir, le troisième nouveau site a été baptisé A(1)''. Sa coordinence est IV+II (prisme trigonal déformé) (Warner *et al.*, 1993 ; Leroux *et al.*, 1995).

Grâce à toutes ces nouvelles informations, une nouvelle formule structurale a pu être établie par Hatert *et al.* (2000) :



Le Tableau 3b, réalisé par Hatert (2008), reprend la répartition des cations sur les différents sites cristallographiques de phosphates à structure alluaudite. Dans les pegmatites granitiques, les minéraux du groupe de l'alluaudite sont souvent riches en fer ferrique. En effet, ces minéraux présentent des compositions chimiques comprises entre $Na_2Mn(Fe^{2+}Fe^{3+})(PO_4)_3$ et $\square NaMnFe^{3+}_2(PO_4)_3$. Mn^{2+} ou un peu de Ca^{2+} peut y remplacer Na^+ ; Fe^{2+} peut y remplacer Mn^{2+} ; et un peu de Mg^{2+} ou Mn^{2+} peut se substituer au fer (Hatert *et al.*, 2006). Les cations bivalents généralement observés sont Mn et Fe^{2+} , parfois associés à de plus faibles quantités de Mg (0,39-5,06 % en poids de MgO), de Ca (0,86-2,20 % en poids de CaO) ou de Zn (0,00-0,23% en poids de ZnO) (Moore & Ito, 1979). La cristalochimie de ces minéraux est complexe car on peut trouver sur chaque site un grand choix de cations. La distribution cationique entre les différents sites cristallographiques se fait en fonction de leur rayon ionique (Moore, 1971 ; Moore & Ito, 1979) : les plus gros cations en A(2)', les plus petits en M(2), et principalement Mn en M(1). Fe^{3+} va donc occuper préférentiellement les sites M(2) (Hatert, 2002) (Tableau 3').

Tableau 3'. Répartition des cations sur les différents sites cristallographiques des phosphates à structure alluaudite (Hatert, 2008).

| Cation | e.i.r. (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 |
| Ni ²⁺ | 0.690 | – | | | 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 : Occupation totale du site

p : Occupation partielle du site

Contrairement aux sites M, les sites contenus dans les canaux, à savoir les sites A, peuvent être partiellement, voire totalement lacunaires. La majorité du temps, ce sont les sites A(2), A(1)' et A(1)'' qui sont lacunaires tandis que A(1) et A(2)' contiennent des cations. Le sodium se distribue d'ailleurs sur ces deux sites (Tableau 3) (Hatert, 2002 et 2008), ce qui est en désaccord avec Moore (1971) qui indique que le sodium de l'alluaudite de la pegmatite de Buranga (Rwanda) ne se positionne que sur le site A(1). Il a été remarqué que quand A(1)' ou A(1)'' est occupé, c'est A(1) qui est lacunaire puisque le canal 1 est déjà rempli (Warner *et al.*, 1993 ; Leroux *et al.*, 1995 ; Guesmi & Driss, 2002).

Les sites cristallographiques A(1) et A(2)' sont préférentiellement occupés par les gros cations monovalents Na^+ et Ag^+ , mais ils sont aussi capables d'accueillir des cations de rayon ionique bien inférieur, tels que Cu^+ , Li^+ , H^+ ou Fe^{3+} (Warner *et al.*, 1993 ; Hatert *et al.*, 2000, 2002 et Hatert, 2004). Le site A(1) peut également contenir Fe^{3+} ou Cd^{2+} (Hatert, 2004 ; Hatert, 2008 ; Rondeux & Hatert, 2010). Ceci démontre que les canaux de la structure alluaudite peuvent contenir des cations de rayons ioniques variés. Alors que les gros cations Na^+ ou Ag^+ obturent ces canaux, les plus petits, comme Li^+ et H^+ , laissent de l'espace libre à l'intérieur. Ceci explique pourquoi deux H^+ peuvent simultanément occuper le canal 1 dans les alluaudites hydrogénées (Lii & Shih, 1994 ; Leroux *et al.*, 1995). En ce qui concerne l'eau, Fisher (1965) remarque que ce sont les alluaudites pauvres en Na qui sont riches en H_2O et inversement. Ceci indiquerait donc l'insertion de molécules d'eau dans les canaux de la structure. Cette hypothèse a été confirmée par la découverte du premier minéral hydraté appartenant au groupe des alluaudites, la yazganite (Sarp & Černý, 2005).

Alors que le site M(1) contient surtout des cations bivalents, le site M(2) peut accepter des cations bivalents et trivalents, dont le rayon ionique est compris entre ceux de Al^{3+} et de Cd^{2+} . La préférence du cation Cd^{2+} pour ce site a été soulignée par Hatert (2008), ainsi que par Rondeux & Hatert (2010). Ce site peut toutefois être comblé par Na^+ comme dans le composé $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ (Lii & Ye, 1997), ou encore être partiellement occupé par In^{3+} comme dans les solutions solides $\text{NaMn}(\text{Fe}^{3+}_{1-x}\text{In}_x)_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Na}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}(\text{Fe}^{3+}_{1-x}\text{In}_x)_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (Hatert, 2002 ; Hatert *et al.*, 2003). L'étude par spectroscopie Mössbauer du composé à structure alluaudite $\text{NaMnFe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_3$ a révélé de faibles teneurs en Fe^{2+} alors que le composé isotype $\text{NaMn}_2\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3$ n'en contient pas (Hatert, 2002). Ceci est certainement dû à l'impossibilité qu'a le site M(2) de la structure alluaudite de contenir uniquement Fe^{3+} . En effet, le volume important de ce site implique qu'il ne peut être complètement comblé par le fer ferrique (Hatert, 2002 ; Hermann *et al.*, 2002 ; Hatert *et al.*, 2000).

5.5 La structure sarcopside

Bien que l'on n'observe aucun composé à structure sarcopside dans les échantillons obtenus par voie sèche, ces phosphates ont été détectés comme phase accessoire dans un grand nombre de synthèses par voie hydrothermale.

Dans la nature, le sarcopside, $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$, se rencontre dans les pegmatites granitiques ainsi que dans les météorites métalliques. Des occurrences de ce minéral ont également été décrites dans des environnements métamorphiques ainsi que dans des météorites métallo-pierreuse (Grew *et al.*, 2007). Le sarcopside est le pôle riche en fer des minéraux du groupe du même nom et les rapports $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$ et $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Fe})$ peuvent y atteindre respectivement 0,37 et 0,36 (Grew *et al.*, 2007). Toutefois, très récemment, un composé isotype du sarcopside, dans lequel Mn est dominant, a été découvert dans la pegmatite granitique de La Empleada (Argentine) (Hatert, communication personnelle). La chopinite est le minéral isotype du sarcopside dans lequel Mg domine (Grew *et al.*, 2007).

La structure du sarcopside a été décrite pour la première fois par Moore (1972) qui considère que ce minéral cristallise dans une maille monoclinique avec un groupe spatial $P2_1/a$ [$Z = 2$; $a = 10,437(22)$ Å, $b = 4,768(9)$ Å, $c = 6,026(8)$ Å et $\beta = 90,00(15)^\circ$]. Cet auteur compare la structure du

sarcopside ($M_3\Box(PO_4)_2$) (Figure 32) à celle de l'olivine ($M_4(PO_4)_2$) (Figure 33) car l'angle β , très proche de 90° , rend la maille du sarcopside proche d'une maille orthorhombique. L'olivine possède deux types de sites octaédriques, M(1) et M(2), ainsi que des sites tétraédriques occupés par les cations Si^{4+} . Les sites M(1), en alternance avec les sites M(2), forment des chaînes orientées parallèlement à l'axe [001] (Strunz & Nickel, 2001). Dans le sarcopside, les sites M(2) sont tous saturés alors que les positions (0,0,0) et (1/2,1/2,0) des sites M(1) sont lacunaires (Figures 32 et 33). De plus, les sites octaédriques M de la structure sarcopside sont fortement distordus à cause de la valence +5 du phosphore (Grew *et al.*, 2007). Dans les olivines, les gros cations comme Mn^{2+} se positionnent préférentiellement sur les sites M(2) alors que dans les sarcopsides, ils sont surtout localisés sur les sites M(1) (Ericsson *et al.*, 1986).

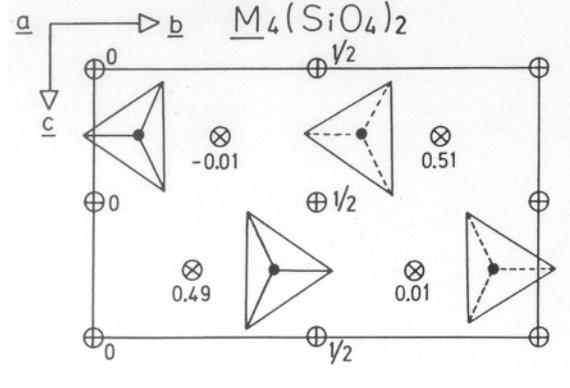
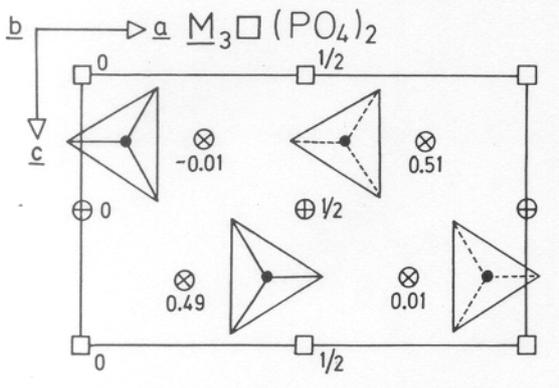


Figure 32.- Projection de la structure du sarcopside ($\Box M_3(PO_4)_2$) (Ericsson *et al.*, 1986).
 \oplus = M(1)
 \square = lacune
 \otimes = M(2)

Figure 33.- Projection de la structure de l'olivine ($M_4(PO_4)_2$) (Ericsson *et al.*, 1986).
 \oplus = M(1)
 \otimes = M(2)



PARTIE 2

**SYNTHESES PAR VOIE
SECHE**



Photo de la Partie 2. Four utilisé lors des essais de synthèse par voie sèche (ULg, Belgique).

Deuxième partie : Synthèses par voie sèche

| | |
|---|-----|
| 6. Synthèse par voie sèche et cristallographie des phosphates | 41 |
| dans le système Na-Mn-Ca-Mg-(PO ₄)..... | 41 |
| 6.1 Le système Na-Mn-Ca-Mg-(PO ₄)..... | 41 |
| 6.1.1 La solution solide Na ₂ (Mn _{1-x} Mg _x) ₈ (PO ₄) ₆ | 43 |
| 6.1.2 La solution solide Na ₂ (Mn _{1-x} Ca _x) ₈ (PO ₄) ₆ | 45 |
| 6.1.3 La solution solide Na ₂ Ca(Mn _{1-x} Mg _x) ₇ (PO ₄) ₆ | 49 |
| 6.1.4 La solution solide Na ₂ Ca ₂ (Mn _{1-x} Mg _x) ₆ (PO ₄) ₆ | 54 |
| 6.1.5 La solution solide Na ₂ Ca ₄ (Mn _{1-x} Mg _x) ₄ (PO ₄) ₆ | 55 |
| 6.2 Affinement de la structure des composés à structure fillowite | |
| par la méthode de Rietveld..... | 57 |
| 6.2.1 Généralités..... | 57 |
| 6.2.2 Na ₂ Mn ₈ (PO ₄) ₆ | 58 |
| 6.3 Discussion..... | 66 |
| 6.3.1 Rôle du calcium..... | 66 |
| 6.3.2 Rôle du magnésium..... | 67 |
| 7. Synthèse par voie sèche et cristallographie des phosphates | |
| dans le système Na-Mn-Cd-Mg-(PO ₄)..... | 69 |
| 7.1 Le système Na-Mn-Cd-Mg-(PO ₄)..... | 69 |
| 7.1.1 La solution solide Na ₂ (Mn _{1-x} Cd _x) ₈ (PO ₄) ₆ | 70 |
| 7.1.2 La solution solide Na ₂ Cd(Mn _{1-x} Mg _x) ₇ (PO ₄) ₆ | 73 |
| 7.1.3 La solution solide Na ₂ Cd ₂ (Mn _{1-x} Mg _x) ₆ (PO ₄) ₆ | 78 |
| 7.1.4 La solution solide Na ₂ Cd ₄ (Mn _{1-x} Mg _x) ₄ (PO ₄) ₆ | 82 |
| 7.2 Affinement de la structure des composés à structure fillowite | |
| de la solution solide Na ₂ (Mn _{1-x} Cd _x) ₈ (PO ₄) ₆ (x = 0,125 ; 0,250 et 0,375) | |
| par la méthode de Rietveld..... | 83 |
| 7.3 Relation <i>fillowite/alluaudite</i> | 95 |
| 7.4 Discussion..... | 98 |
| 7.4.1 Le système Na-Mn-Cd-Mg-(PO ₄)..... | 98 |
| 7.4.2 Comparaison des systèmes Na-Mn-Cd-Mg-(PO ₄) | |
| et Na-Mn-Ca-Mg-(PO ₄)..... | 98 |
| 8. Rôle du cation monovalent..... | 101 |
| 8.1 (Na _{1-x} M ⁺ _x) ₂ Mn ₈ (PO ₄) ₆ avec M ⁺ = Li, Ag, K..... | 101 |
| 8.2 (Na _{1-x} M ⁺ _x) ₂ CaMn ₇ (PO ₄) ₆ (M ⁺ = Li, Ag, K)..... | 103 |
| 9. Rôle des cations bivalents Zn et Ni..... | 107 |
| 9.1 Na ₂ (Mn _{1-x} M ²⁺ _x) ₈ (PO ₄) ₆ (M ²⁺ = Zn, Ni)..... | 107 |
| 9.2 Na ₂ Ca ₂ (Mn _{1-x} M ²⁺ _x) ₆ (PO ₄) ₆ (M ²⁺ = Zn et Ni)..... | 110 |
| 9.3 Discussion..... | 112 |
| 10. Rôle du cation trivalent..... | 113 |
| 10.1 Na ₂ (Mn _{8-3x} M ³⁺ _{2x}) ₈ (PO ₄) ₆ (M ³⁺ = Al, Fe, Y, Cr et Sc)..... | 113 |
| <i>Le problème de Fe³⁺ dans les composés à structure fillowite</i> | 117 |
| 10.2 Na _{2+2x} (Mn _{8-4x} M ³⁺ _{2x}) ₈ (PO ₄) ₆ (M ³⁺ = Al, Fe, Y, Cr et Sc)..... | 119 |
| 10.3 Na ₂ Ca(Mn _{7-3x} M ³⁺ _{2x}) ₇ (PO ₄) ₆ (M ³⁺ = Al, Fe, Y, Cr et Sc)..... | 121 |
| 10.4 Na _{2+2x} Mn _{8-8x} Cd _{4x} Sc _{2x} (PO ₄) ₆ | 122 |
| 10.5 Discussion..... | 124 |

6. Synthèse par voie sèche et cristalochimie des phosphates dans le système Na-Mn-Ca-Mg-(PO₄)

6.1 Le système Na-Mn-Ca-Mg-(PO₄)

Nous avons vu précédemment que les cations principaux constituant les minéraux du groupe de la fillowite sont Mn²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, P⁵⁺, Na⁺ et Ca²⁺. Le fer ferreux est difficile à obtenir par voie sèche car il s'oxyde rapidement en Fe³⁺ lors du chauffage sous atmosphère ambiante. Cependant Mg²⁺, qui a un comportement similaire à Fe²⁺, est plus aisé à manipuler. Les solutions solides Na₂(Mn_{1-x}Mg_x)₈(PO₄)₆, Na₂(Mn_{1-x}Ca_x)₈(PO₄)₆, Na₂Ca(Mn_{1-x}Mg_x)₇(PO₄)₆, Na₂Ca₂(Mn_{1-x}Mg_x)₆(PO₄)₆, ainsi que Na₂Ca₄(Mn_{1-x}Mg_x)₄(PO₄)₆ (x = 0 à 1) ont donc été synthétisées entre 700 et 970°C, sous air et sous une pression de 1 atmosphère, dans le but de mieux comprendre la cristalochimie des *fillowites* dans ce système reproduisant les compositions proches de celles observées dans les *fillowites* naturelles.

Afin de distinguer la fillowite *sensu stricto* des autres minéraux du groupe de la fillowite et des phosphates synthétiques à structure fillowite, nous utiliserons, dans la suite de ce travail, le terme fillowite en caractères normaux pour désigner le minéral *sensu stricto*, et le terme fillowite en italique pour désigner les phosphates à structure fillowite *sensu lato*. De même, dans la suite de cette étude, l'abréviation (*a*)*puf* signifie « (atome) par unité formulaire » comptant, dans le cas des *fillowites*, 6 P.

Une étude préalable a été réalisée afin de rechercher les conditions opératoires optimales pour mener à bien la synthèse de composés à structure fillowite (Rondeux, 2006). Deux méthodes de synthèse ont été utilisées. Les premiers essais consistaient en un traitement thermique sous atmosphère ambiante d'un mélange de produits de départ rendu homogène par broyage sous acétone dans un mortier en agate. Toutefois, cette méthode n'a jamais donné de *fillowite* pure, même pour le composé Na₂CaMn₇(PO₄)₆ pourtant obtenu sans impuretés par Hatert (2002) (échantillon S068). La seconde technique de synthèse comprend une étape supplémentaire au cours de laquelle le mélange de produits de départ est homogénéisé par dissolution dans HNO₃ concentré. Ce n'est qu'après évaporation à sec sur bain de sable, suivi d'un nouveau broyage, que le mélange subit le traitement thermique. Cette deuxième méthode donne de meilleurs résultats, probablement grâce à la mise en solution des produits de départ, qui rend l'homogénéisation meilleure. Elle permet également la transformation des composés de départ (principalement des oxydes et des carbonates) en nitrates qui sont plus réactifs. Cette méthode de synthèse a été utilisée précédemment par Antenucci (1992) et Hatert (2002).

Les résultats obtenus grâce à cette dernière technique de synthèse figurent dans les Tableaux 4, 7, 11, 13 et 15 et le détail des conditions expérimentales sous lesquelles ont été réalisées les synthèses par voie sèche est repris en Annexes 3.

Les échantillons des solutions solides Na₂(Mn_{1-x}Mg_x)₈(PO₄)₆, Na₂Ca(Mn_{1-x}Mg_x)₇(PO₄)₆ et Na₂Ca₂(Mn_{1-x}Mg_x)₆(PO₄)₆ (x = 0 à 1) se distinguent par une couleur variant du beige-brun à beige-rose pour les termes riches en Mn, du rose pâle à blanc pour les termes contenant Mg, en passant par des couleurs lie de vin. Les échantillons de la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Ca_x)₈(PO₄)₆ présentent une couleur beige-rose pour les termes riches en Mn, à blanc et blanc-rose pour les termes plus riches en magnésium, en passant par des couleurs brun-beige. Les échantillons de la solution solide Na₂Ca₄(Mn_{1-x}Mg_x)₄(PO₄)₆, quant à eux, sont caractérisés par une couleur allant du brun-beige pour les termes riche en Mn, à blanc pour les termes riches en Mg.

L'analyse par diffraction des rayons X nous apprend que l'incorporation de magnésium provoque immédiatement l'apparition du composé Mg₂P₂O₇ (Tableaux 4, 11, 13 et 15). Dans la solution solide Na₂Ca(Mn_{1-x}Mg_x)₇(PO₄)₆ (Tableau 11), l'augmentation de la température fait

disparaître cette phase pour ne laisser que de la *fillowite* pure jusqu'aux taux de substitution $x = 0,143$ ($T = 900^\circ\text{C}$) ou $0,571$ ($T = 970^\circ\text{C}$). Dans les systèmes riches en calcium, on voit l'apparition du composé $\text{NaCa}_9\text{Mn}(\text{PO}_4)_7$ à structure whitlockite (Lazoryak *et al.*, 1990) (Tableaux 7, 13 et 15). La Figure 34 illustre les résultats obtenus lors de l'étude du système Na-Mn-Ca-Mg-(PO₄).

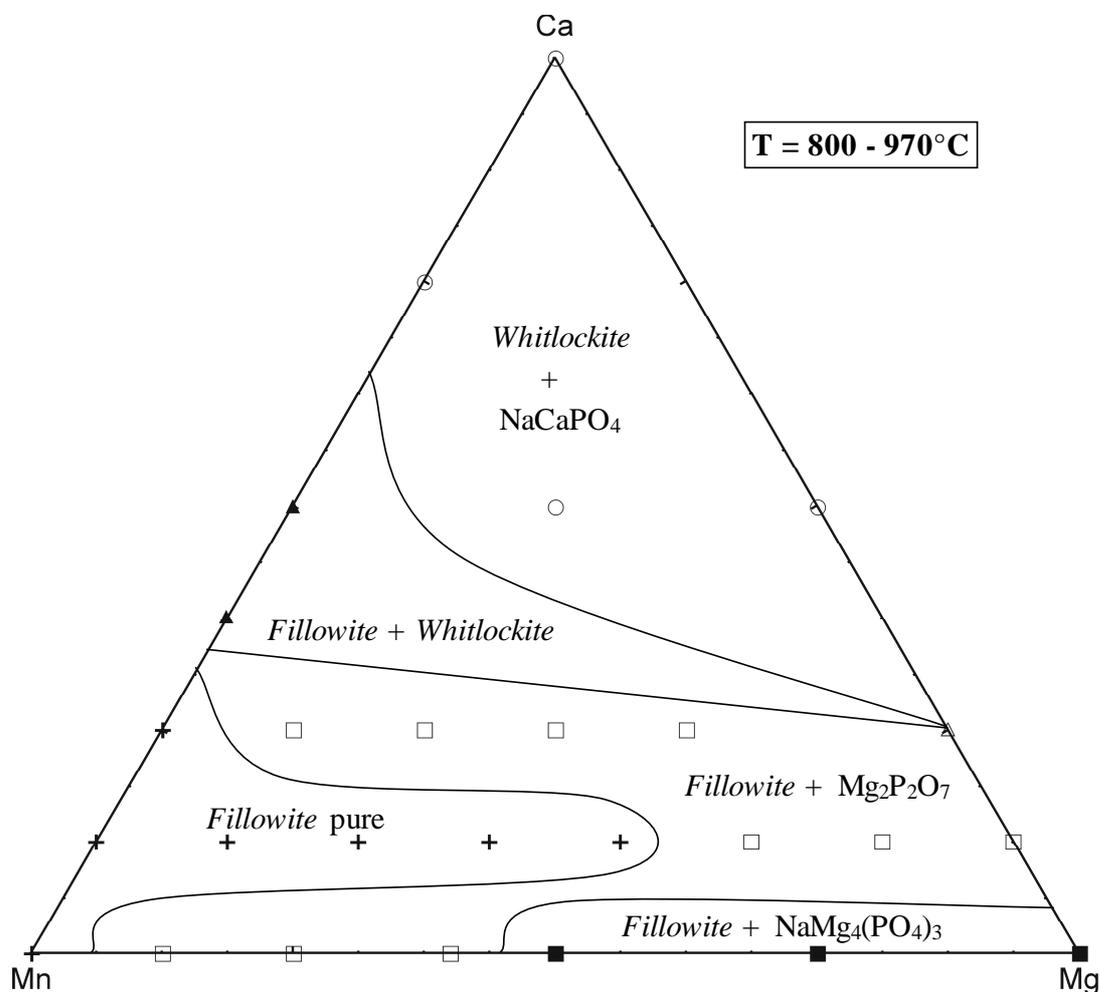


Figure 34.- Diagramme triangulaire Mn-Mg-Ca à $800 - 970^\circ\text{C}$. + = *fillowite* pure, □ = *fillowite* + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, ■ = *fillowite* + $\text{NaMg}_4(\text{PO}_4)_3$, ▲ = *fillowite* + *whitlockite* + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, ▲ = *fillowite* + *whitlockite* et ○ = *whitlockite* + NaCaPO_4 .

6.1.1 La solution solide Na₂(Mn_{1-x}Mg_x)₈(PO₄)₆

Les *fillowites* naturelles, à l'exception de la galileïte, contiennent systématiquement une quantité significative de Ca (Annexes 8). Toutefois, la solution solide sans calcium, Na₂(Mn_{1-x}Mg_x)₈(PO₄)₆, a été étudiée afin de simplifier le problème du rôle du magnésium dans la structure *fillowite*.

L'incorporation de Mg dans la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Mg_x)₈(PO₄)₆ donne immédiatement lieu à l'apparition de Mg₂P₂O₇, associée à la *fillowite*, jusqu'au taux de substitution $x = 0,400$ (Tableau 4). Le composé Mg₂P₂O₇, pour $x = 0,125$, a été révélé grâce à une tentative d'affinement structural par la méthode de Rietveld. A partir du taux de substitution $x = 0,400$, le composé NaMg₄(PO₄)₃ (voir 5.1) apparaît et ce, jusqu'à la fin de la solution solide. C'est également à partir de ce taux de substitution que la phase indéterminée ν est observée (Annexes 5). Cette phase ν est obtenue dans toutes les solutions solides faisant intervenir Mg. On peut distinguer deux parties dans la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Mg_x)₈(PO₄)₆, de part et d'autre de $x = 0,400$. Dans la première partie ($x \leq 0,400$), c'est la *fillowite* qui domine et l'impureté principale est Mg₂P₂O₇, alors que c'est le composé NaMg₄(PO₄)₃ qui est dominant dans la deuxième partie ($x > 0,400$) et que la *fillowite* n'est plus détectée qu'en très faible quantité. Bien que la synthèse d'un composé à structure *fillowite* ne contenant que Mg comme cation bivalent soit difficile à envisager d'un point de vue cristallographique, sous les conditions de synthèses envisagées, il est important de signaler que certains pics observés sur le diffractogramme de poudre de l'échantillon FS37N pourraient correspondre à de la *fillowite*. L'attribution de ces pics, localisés à $d = 3,606, 3,472, 2,734$ et $2,471$ Å, est toutefois à prendre avec précaution.

Tableau 4.- Résultats des synthèses par voie sèche réalisées à partir des compositions Na₂(Mn_{1-x}Mg_x)₈(PO₄)₆ (P = 1 atm).

| Composition | x | T (°C) | Composés synthétisés | n° |
|---|-------|--------|--|---------|
| Na ₂ Mn ₈ (PO ₄) ₆ | 0 | 725 | <i>Fillowite</i> | FS149N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> | FS41N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> | FS156N |
| Na ₂ (Mn ₇ Mg)(PO ₄) ₆ | 0,125 | 800 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ | FS202N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ | FS249N |
| Na ₂ (Mn ₆ Mg ₂)(PO ₄) ₆ | 0,250 | 800 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ | FS40N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ | FS105N |
| | | 970 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ | FS141N* |
| Na ₂ (Mn _{4,8} Mg _{3,2})(PO ₄) ₆ | 0,400 | 800 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ + NaMg ₄ (PO ₄) ₃ + phase ν | FS95N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ + phase ν | FS100N |
| | | 970 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ + phase ν | FS144N* |
| Na ₂ (Mn ₄ Mg ₄)(PO ₄) ₆ | 0,500 | 800 | NaMg ₄ (PO ₄) ₃ + phase ν + <i>Fillowite</i> | FS39N |
| | | 900 | NaMg ₄ (PO ₄) ₃ + phase ν | FS106N |
| Na ₂ (Mn ₂ Mg ₆)(PO ₄) ₆ | 0,750 | 800 | NaMg ₄ (PO ₄) ₃ + phase ν + <i>Fillowite</i> | FS38N |
| Na ₂ Mg ₈ (PO ₄) ₆ | 1 | 800 | NaMg ₄ (PO ₄) ₃ + phase ν + <i>Fillowite</i> (ft) | FS37N |
| | | 970 | NaMg ₄ (PO ₄) ₃ + phase ν | FS145N* |

* indique la fusion de l'échantillon

(ft) faibles teneurs

Les différentes phases recensées dans les tableaux de ce travail sont écrites par ordre d'abondance décroissant

Même si Mg₂P₂O₇ apparaît directement dès l'incorporation de Mg dans le système ($x = 0,125$), on observe une diminution des paramètres cristallographiques de la *fillowite* (Tableau 5) lors de la substitution de Mn par Mg (Figure 35), en accord avec la loi de Vegard (Zen, 1956). Cette diminution se produit pour des taux de substitution (x) compris entre 0 et 0,400, et est due au remplacement de Mn par Mg, de rayon ionique plus petit (Tableau 60, p 125). Pour des taux de substitution supérieurs à 0,500, on constate un comportement moins régulier des paramètres cristallographiques (Tableau 5 – Figure 35), sans doute lié à la présence de NaMg₄(PO₄)₃ en grande proportion. Le magnésium, qui s'incorporait jusque là dans les *fillowites*, préfère alors la structure NaMg₄(PO₄)₃. Afin de tenter de caractériser la proportion relative de ces deux composants, le rapport $I_{Mg}/(I_{Mg}+I_F)$ va être utilisé. I_{Mg} et I_F représentent l'intensité relative du pic le plus intense du composé NaMg₄(PO₄)₃ et de la *fillowite*. Ce rapport varie de 0,458 ($x = 0,400$; 800°C) à 0,772 ($x = 0,500$; 800°C). Soulignons également que comme l'avaient déjà remarqué Fransolet *et al.* (1998) et Hatert (2004), le paramètre c montre des variations bien supérieures à celle du paramètre a . Ces variations s'expliquent par l'alignement des sites cristallographiques selon [001].

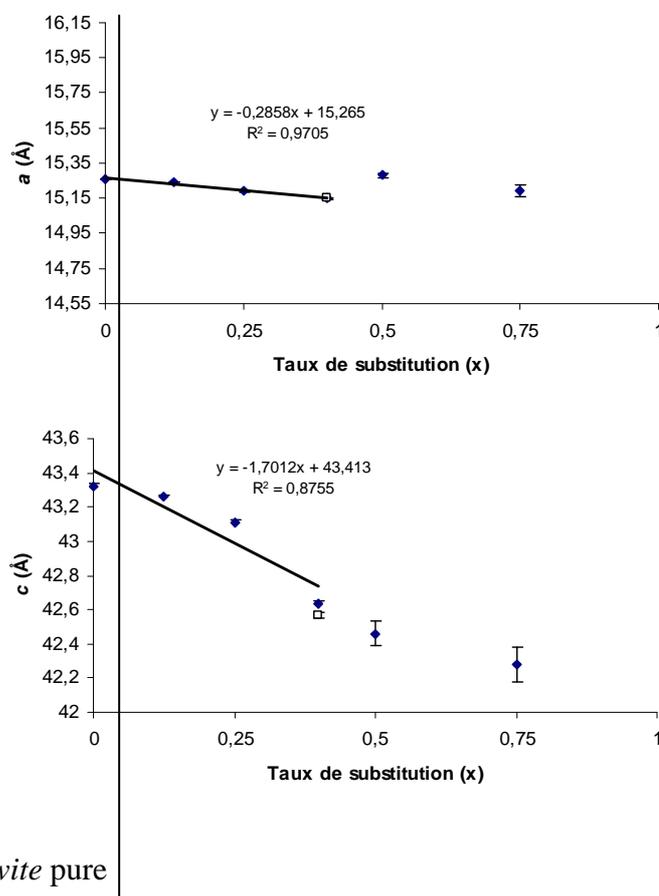


Figure 35.- Variation des paramètres cristallographiques en fonction du taux de substitution (x), dans les *fillowites* synthétiques de la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Mg_x)₈(PO₄)₆, obtenues à 800°C (◆) et 900°C (□).

Tableau 5.- Paramètres cristallographiques des *fillowites* de la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Mg_x)₈(PO₄)₆ synthétisées par voie sèche.

| N°/T(°C) | Composition de départ | <i>a</i> (Å) | <i>c</i> (Å) | Volume (Å ³) |
|--------------|---|--------------|--------------|--------------------------|
| FS41N/800(*) | Na ₂ Mn ₈ (PO ₄) ₆ | 15,258(2) | 43,32(2) | 8735(3) |
| FS202N/800 | Na ₂ (Mn ₇ Mg)(PO ₄) ₆ | 15,242(1) | 43,264(9) | 8705(2) |
| FS40N/800 | Na ₂ (Mn ₆ Mg ₂)(PO ₄) ₆ | 15,189(3) | 43,11(2) | 8613(2) |
| FS105N/900 | | 15,177(2) | 43,14(1) | 8605(2) |
| FS95N/800 | Na ₂ (Mn _{4,8} Mg _{3,2})(PO ₄) ₆ | 15,150(3) | 42,64(2) | 8475(4) |
| FS100N/900 | | 15,150(4) | 42,57(2) | 8461(4) |
| FS39N/800 | Na ₂ (Mn ₄ Mg ₄)(PO ₄) ₆ | 15,28(1) | 42,46(7) | 8587(15) |
| FS38N/800 | Na ₂ (Mn ₂ Mg ₆)(PO ₄) ₆ | 15,19(3) | 42,3(1) | 8451(28) |

(*) indique les *fillowites* pures

Les paramètres de maille du composé NaMg₄(PO₄)₃ augmentent, lorsque l'on remplace Mg par Mn (de x = 1 à 0,5) (Tableau 6). Cela tend à démontrer que Mn s'introduit assez facilement dans la structure NaMg₄(PO₄)₃. On remarque également une augmentation plus importante du paramètre *b* par rapport aux paramètres *a* et *c* (Tableau 6). Ceci est probablement dû à l'alignement des sites occupés préférentiellement par Mg selon la direction [010] (voir 5.1).

Tableau 6.- Paramètres de maille des composés à structure NaMg₄(PO₄)₃, dans la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Mg_x)₈(PO₄)₆.

| N°/T(°C) | Composition de départ | <i>a</i> (Å) | <i>b</i> (Å) | <i>c</i> (Å) | Volume (Å ³) |
|------------|---|--------------|--------------|--------------|--------------------------|
| FS39N/ 800 | Na ₂ (Mn ₄ Mg ₄)(PO ₄) ₆ | 9,952(4) | 6,464(2) | 15,360(9) | 988(1) |
| FS38N/ 800 | Na ₂ (Mn ₂ Mg ₆)(PO ₄) ₆ | 9,855(5) | 6,357(2) | 15,26(1) | 956(1) |
| FS37N/ 800 | Na ₂ Mg ₈ (PO ₄) ₆ | 9,820(7) | 6,203(3) | 15,24(2) | 928(2) |

6.1.2 La solution solide Na₂(Mn_{1-x}Ca_x)₈(PO₄)₆

Une attention toute particulière doit être accordée à la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Ca_x)₈(PO₄)₆ car elle nous permet de mieux comprendre le rôle du calcium dans les composés à structure *fillowite*. En effet, comme il a été mentionné dans le chapitre 3.2, le rôle du calcium au sein des minéraux à structure *fillowite* a été discuté très tôt (Araki & Moore, 1981 ; Fransolet *et al.*, 1998). En choisissant la formule Na₂CaM₇(PO₄)₆ plutôt que Na₃CaM₁₁(PO₄)₉, Araki & Moore (1981) supposent un rôle plus important pour Ca qui pourrait se positionner sur d'autres sites X que le seul site M1. La synthèse de Na₂Ca(CaCd₂Mg₄)_{Σ=7}(PO₄)₆ (Antenucci *et al.*, 1996) indique que l'un des sept cations bivalents peut être remplacé par Ca, ce qui confirme une occupation plus importante de Ca sur les sites X, où il joue un rôle non négligeable, sans y être dominant (Fransolet *et al.*, 1998).

L'analyse par diffraction des rayons X nous permet de constater que lorsque l'on tente d'incorporer Ca, la *fillowite* pure est détectée jusqu'au taux de substitution x = 0,250 (Tableau 7). Toutefois, une tentative d'affinement structural par la méthode de Rietveld sur cet échantillon met en évidence la présence d'une impureté indéterminée en trace. Lorsqu'on augmente encore la concentration en calcium, la *fillowite* domine toujours et l'impureté NaCa₉Mn(PO₄)₇ à structure whitlockite apparaît (Lazoryak *et al.*, 1990). Pour x = 0,500, la *fillowite* n'est plus synthétisée qu'à basse température (T = 700°C). Si on augmente la température, celle-ci disparaît alors qu'une impureté

non identifiée, associée à NaCa₉Mn(PO₄)₇ et à NaCa(PO₄) est synthétisée. A partir de $x = 0,750$, la *fillowite* n'est plus présente et on observe uniquement de la *whitlockite* en association avec NaCa(PO₄) (Tableau 7).

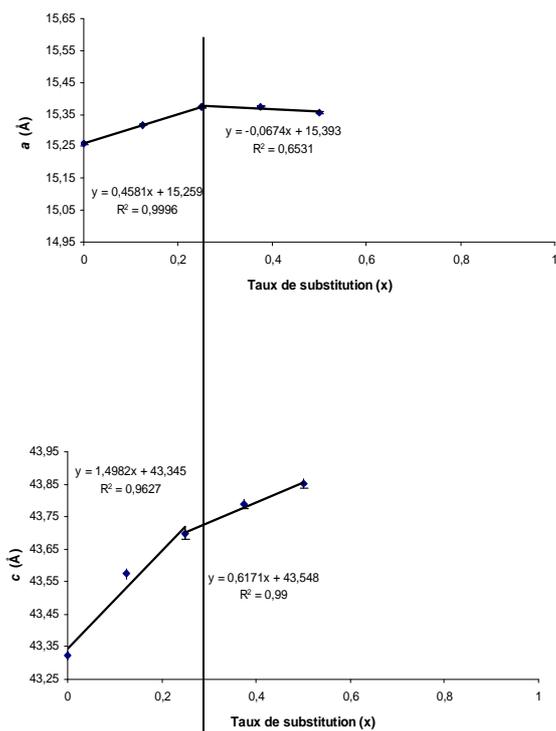
Tableau 7.- Résultats des synthèses par voie sèche réalisées à partir des compositions Na₂(Mn_{1-x}Ca_x)₈(PO₄)₆ (P = 1 atm).

| Composition | x | T (°C) | Composés synthétisés | n° |
|---|-------|--------|---|--------|
| Na ₂ Mn ₈ (PO ₄) ₆ | 0 | 725 | <i>Fillowite</i> | FS149N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> | FS41N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> | FS156N |
| Na ₂ (Mn ₇ Ca)(PO ₄) ₆ | 0,125 | 800 | <i>Fillowite</i> | FS47N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> | FS108N |
| Na ₂ (Mn ₆ Ca ₂)(PO ₄) ₆ | 0,250 | 700 | <i>Fillowite</i> + ? (tr) | FS63N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> + ? (tr) | FS66N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + ? (tr) | FS69N |
| Na ₂ (Mn ₅ Ca ₃)(PO ₄) ₆ | 0,375 | 700 | <i>Fillowite</i> + <i>Whitlockite</i> + ? | FS86N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> + <i>Whitlockite</i> + ? | FS79N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + ? + <i>Whitlockite</i> | FS93N |
| Na ₂ (Mn ₄ Ca ₄)(PO ₄) ₆ | 0,500 | 700 | <i>Fillowite</i> + <i>Whitlockite</i> | FS81N |
| | | 800 | ? + <i>Whitlockite</i> + NaCa(PO ₄) | FS74N |
| | | 900 | ? + <i>Whitlockite</i> + NaCa(PO ₄) | FS82N |
| Na ₂ (Mn ₂ Ca ₆)(PO ₄) ₆ | 0,750 | 700 | <i>Whitlockite</i> + NaCa(PO ₄) | FS87N |
| Na ₂ Ca ₈ (PO ₄) ₆ | 1 | 700 | <i>Whitlockite</i> + NaCa(PO ₄) | FS85N |
| | | 800 | <i>Whitlockite</i> + NaCa(PO ₄) | FS42N |

(tr) traces

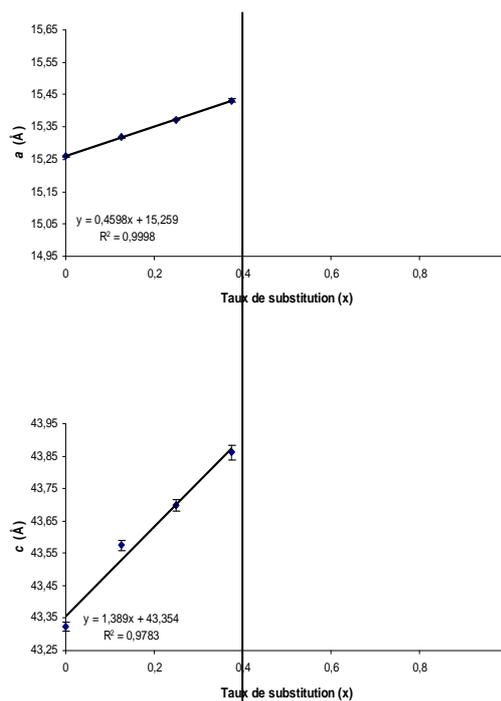
Les Figures 36 et 37 mettent en relation les paramètres de maille et les taux de substitution des *fillowites* obtenues à 700 et 800°C. On observe tout d'abord une augmentation de ces paramètres cristallographiques lors du remplacement de Mn par Ca (Tableau 8). C'est lors de l'apparition de la *whitlockite* ($x = 0,375$) que l'on remarque une différence entre la tendance obtenue à 700°C (Figure 36) et à 800°C (Figure 37). En effet, une rupture de pente est clairement visible pour les *fillowites* synthétisées à 700°C (Figure 36), alors que l'augmentation linéaire des paramètres de maille se poursuit dans les *fillowites* obtenues à 800°C (Figure 37). On peut donc en déduire que la limite d'incorporation du calcium dans ces composés obtenues à 700°C est proche de la composition Na₂(Mn₆Ca₂)(PO₄)₆ ($x = 0,250$) et donc, que le rapport Na/Ca y est proche de 1. A 800°C, la limite d'insertion du calcium est plus proche de la composition Na₂(Mn₅Ca₃)(PO₄)₆ ($x = 0,375$), ce qui correspond à un rapport Na/Ca de 2/3. La comparaison des paramètres cristallographiques (Tableau 8) des *fillowites* obtenues pour $x = 0,375$, aux différentes températures, indique que la *fillowite* détectée à 900°C a ses paramètres de maille plus proches de celle observée à 800°C que de celle identifiée à 700°C. Ces deux échantillons pourraient donc montrer une composition semblable, mais cette hypothèse doit être confirmée par des analyses chimiques.

On peut donc en conclure que la température favorise l'incorporation de Ca dans la structure *fillowite*. De plus, et en accord avec les observations de Araki & Moore (1981), Antenucci *et al.* (1996) et Fransolet *et al.* (1998), les synthèses réalisées dans ce travail prouvent que Ca peut être localisé sur d'autres sites cristallographiques X que le seul site Mn1.



Fillowite pure

Figure 36.- Variation des paramètres cristallographiques en fonction du taux de substitution (x), dans les *fillowites* synthétiques de la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Ca_x)₈(PO₄)₆, obtenues à 700°C.



Fillowite pure

Figure 37.- Variation des paramètres cristallographiques en fonction du taux de substitution (x), dans les *fillowites* synthétiques de la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Ca_x)₈(PO₄)₆, obtenues à 800°C.

Tableau 8.- Paramètres cristallographiques des *fillowites* de la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Ca_x)₈(PO₄)₆ synthétisées par voie sèche.

| N°/T(°C) | Composition de départ | a (Å) | c (Å) | Volume (Å ³) |
|---------------|---|-----------|----------|--------------------------|
| FS41N/800(*) | Na ₂ Mn ₈ (PO ₄) ₆ | 15,258(2) | 43,32(2) | 8735(3) |
| FS47N/ 800(*) | Na ₂ (Mn ₇ Ca)(PO ₄) ₆ | 15,318(3) | 43,57(2) | 8854(4) |
| FS63N/ 700(*) | Na ₂ (Mn ₆ Ca ₂)(PO ₄) ₆ | 15,373(2) | 43,70(2) | 8944(3) |
| FS86N/ 700 | Na ₂ (Mn ₅ Ca ₃)(PO ₄) ₆ | 15,375(3) | 43,79(1) | 8965(4) |
| FS79N/ 800 | | 15,432(5) | 43,86(2) | 9045(6) |
| FS93N/ 900 | | 15,433(4) | 43,82(2) | 9039(4) |
| FS81N/ 700 | Na ₂ (Mn ₄ Ca ₄)(PO ₄) ₆ | 15,356(3) | 43,85(1) | 8955(3) |

(*) indique les *fillowites* pures

La maille des *whitlockites* (Tableau 9) se contracte fortement lorsque l'on passe de $x = 1$ à 0,750, pour ensuite continuer à décroître, d'une manière moins importante, entre $x = 0,750$ et 0,500 (Figure 38). Cette diminution est due au remplacement de Ca par Mn dans la structure whitlockite (Tableau 60, p 125). Enfin, quand x varie de 0,500 à 0,375, les paramètres cristallographiques augmentent légèrement. Cette variation peut être mise en relation avec la présence ou l'absence d'un composé dont la structure peut accueillir beaucoup de Mn, comme par exemple, la *fillowite*. Pour les taux de substitution $x = 1$ et 0,750, aucune *fillowite* n'est présente dans l'échantillon et donc, le rapport $I_F/(I_F+I_W)$, prenant en compte l'intensité relative de la raie la plus intense de la *fillowite* et de la *whitlockite*, égale 0. En l'absence d'un composé pouvant contenir beaucoup de Mn, ce cation va pouvoir entrer dans la *whitlockite*. La diminution des paramètres cristallographiques va donc être importante. Pour $x = 0,500$ et 0,375, la *fillowite* a été détectée en différentes proportions, et le rapport $I_F/(I_F+I_W)$ passe respectivement de 0,496 à 0,702. Mn va donc entrer préférentiellement dans la structure fillowite en délaissant la *whitlockite*. Cela se traduit par une plus faible diminution, voire une augmentation, des paramètres de maille.

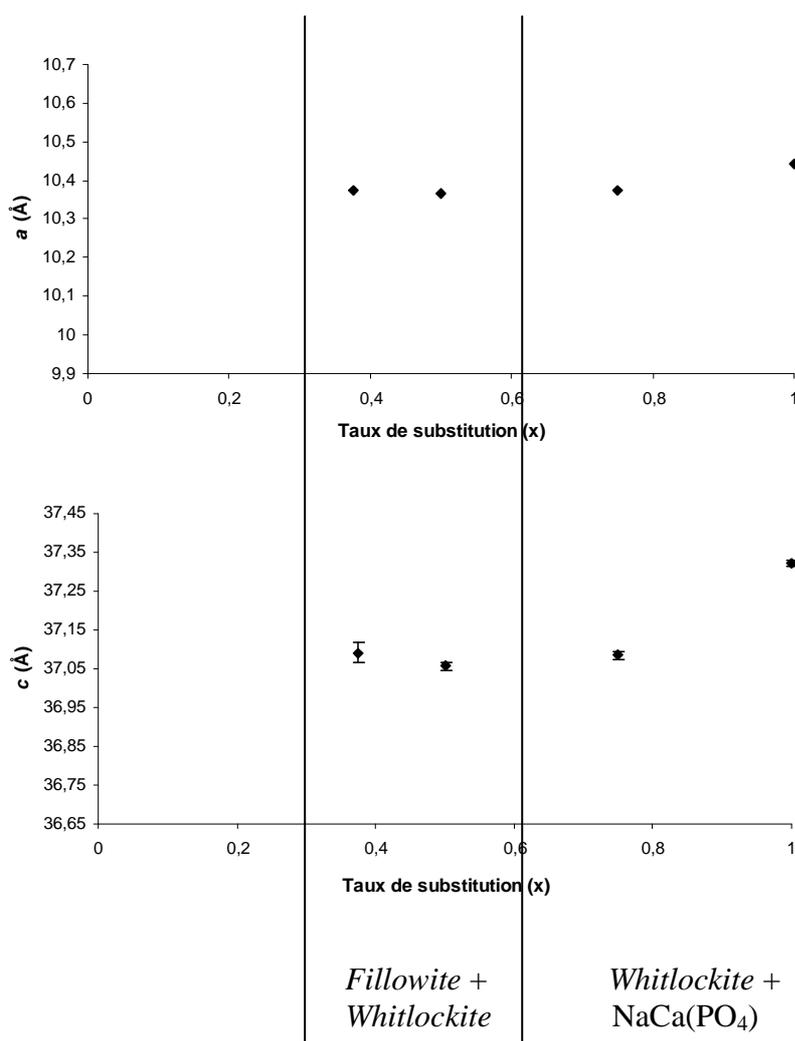


Figure 38.- Variation des paramètres cristallographiques en fonction du taux de substitution (x), dans les composés à structure whitlockite de la solution solide $\text{Na}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Ca}_x)_8(\text{PO}_4)_6$ (700°C).

Tableau 9.- Paramètres cristallographiques des *whitlockites* des solutions solides Na₂(Mn_{1-x}Ca_x)₈(PO₄)₆ synthétisées par voie sèche.

| N°/T(°C) | Composition de départ | <i>a</i> (Å) | <i>c</i> (Å) | Volume (Å ³) |
|-----------|---|--------------|--------------|--------------------------|
| FS86N/700 | Na ₂ (Mn ₅ Ca ₃)(PO ₄) ₆ | 10,375(3) | 37,09(3) | 3457(3) |
| FS81N/700 | Na ₂ (Mn ₄ Ca ₄)(PO ₄) ₆ | 10,367(2) | 37,057(9) | 3449(1) |
| FS87N/700 | Na ₂ (Mn ₂ Ca ₆)(PO ₄) ₆ | 10,376(2) | 37,08(1) | 3458(1) |
| FS85N/700 | Na ₂ Ca ₈ (PO ₄) ₆ | 10,442(1) | 37,323(8) | 3524,4(9) |
| FS42N/800 | | 10,4390(8) | 37,306(5) | 3520,7(6) |

La comparaison des paramètres cristallographiques des composés à structure whitlockite (Tableau 9) avec les paramètres d'une whitlockite ou d'une merrillite naturelle (Tableau 10) met en évidence que les composés synthétisés dans la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Ca_x)₈(PO₄)₆ sont plus proches d'une merrillite que d'une whitlockite. Ceci n'est pas surprenant car les synthèses par voie sèche ne font pas intervenir d'eau. De plus, le diffractogramme de poudre ainsi que les paramètres de maille (FS87N et FS86N) ont révélé la présence d'un composé à structure whitlockite, NaCa₉Mn(PO₄)₇, dont la composition chimique est plus proche de celle des merrillites. Les *whitlockites* détectées dans les échantillons FS85N et FS42N présentent des paramètres cristallographiques plus élevés que pour les échantillons naturels en raison de leur richesse en Ca.

Tableau 10.- Paramètres cristallographiques des *whitlockites* naturelles (Strunz & Nickel, 2001) et du composé Ca₉NaMn(PO₄)₇ décrit par Lazoryak *et al.* (1990).

| | Formule | <i>a</i> (Å) | <i>c</i> (Å) | Volume (Å ³) |
|-------------|---|--------------|--------------|--------------------------|
| Whitlockite | Ca ₉ (Mg,Fe)[PO ₃ (OH)]/(PO ₄) ₆ | 10,33 | 37,10 | 3429 |
| Merrillite | Ca ₉ Na(Mg,Fe)(PO ₄) ₇ | 10,36 | 37,11 | 3449 |
| Synthèse | Ca ₉ NaMn(PO ₄) ₇ | 10,38 | 37,07 | 3457 |

6.1.3 La solution solide Na₂Ca(Mn_{1-x}Mg_x)₇(PO₄)₆

Les termes extrêmes de cette solution solide rappellent la composition théorique d'une fillowite *sensu stricto* (x = 0) et d'une chladniite (x = 1). Son étude, en complément des solutions solides examinées précédemment, va nous permettre de mieux appréhender la relation existant entre Mg et Ca dans la structure fillowite.

L'incorporation de Mg dans le système implique immédiatement l'apparition d'une impureté, Mg₂P₂O₇, comme c'était le cas dans la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Mg_x)₈(PO₄)₆. Toutefois, contrairement à cette dernière, l'augmentation de la température facilite la disparition de l'impureté. Ainsi, à 970°C, on synthétise de la *fillowite* pure jusqu'à la composition Na₂Ca(Mn₃Mg₄)(PO₄)₆ (x = 0,571). Si on tente d'incorporer plus de Mg, l'impureté persiste même à plus haute température. On peut également noter que la *fillowite* est présente tout au long de la solution solide (de x = 0 à 1) (Tableau 11), en quantité non négligeable, contrairement à ce qui avait été observé pour la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Mg_x)₈(PO₄)₆, prouvant que Mg peut dominer dans la structure fillowite. Enfin, la phase indéterminée *v*, présente également dans la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Mg_x)₈(PO₄)₆, apparaît pour des taux de substitution (x) compris entre 0,429 et 1.

Tableau 11.- Résultats des synthèses par voie sèche réalisées à partir des compositions Na₂Ca(Mn_{1-x}Mg_x)₇(PO₄)₆ (P = 1 atm).

| Composition | x | T (°C) | Composés synthétisés | n° |
|---|-------|--------|---|-------------|
| Na ₂ CaMn ₇ (PO ₄) ₆ | 0 | 800 | <i>Fillowite</i> | FS47N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> | FS108N |
| Na ₂ Ca(Mn ₆ Mg)(PO ₄) ₆ | 0,143 | 800 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ | FS48N |
| | | 850 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ | FS55N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> | FS58N |
| Na ₂ Ca(Mn ₅ Mg ₂)(PO ₄) ₆ | 0,286 | 800 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ | FS49N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ | FS91N + 102 |
| | | 970 | <i>Fillowite</i> | FS143N* |
| Na ₂ Ca(Mn ₄ Mg ₃)(PO ₄) ₆ | 0,429 | 800 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ + phase <i>v</i> | FS50N |
| | | 850 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ + phase <i>v</i> | FS56N + 59 |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ + phase <i>v</i> | FS61N |
| | | 970 | <i>Fillowite</i> | FS155N* |
| Na ₂ Ca(Mn ₃ Mg ₄)(PO ₄) ₆ | 0,571 | 800 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ + phase <i>v</i> | FS51N |
| | | 970 | <i>Fillowite</i> | FS184N* |
| Na ₂ Ca(Mn ₂ Mg ₅)(PO ₄) ₆ | 0,714 | 700 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ | FS140N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ + phase <i>v</i> | FS52N |
| | | 850 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ + phase <i>v</i> | FS57N + 60 |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ + phase <i>v</i> | FS62N |
| | | 970 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ + phase <i>v</i> | FS198N* |
| Na ₂ Ca(MnMg ₆)(PO ₄) ₆ | 0,857 | 800 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ + phase <i>v</i> | FS53N |
| | | 970 | Mg ₂ P ₂ O ₇ + phase <i>v</i> + <i>Fillowite</i> | FS199N* |
| Na ₂ CaMg ₇ (PO ₄) ₆ | 1 | 800 | Mg ₂ P ₂ O ₇ + <i>Fillowite</i> + phase <i>v</i> | FS54N |
| | | 900 | Mg ₂ P ₂ O ₇ + phase <i>v</i> + <i>Fillowite</i> | FS107N* |

* indique la fusion de l'échantillon

Il est important de signaler que la présence de l'impureté Mg₂P₂O₇, pour les faibles taux de substitution, est restée longtemps une incertitude. En effet, le diagramme des poudres des composés à structure fillowite est assez complexe et possède un nombre important de pics en raison de la grande taille de sa maille. Le diagramme de poudre de Mg₂P₂O₇ est, quant à lui, très simple, et ne possède que peu de pics intenses. De plus, le pic principal de ce composé peut être confondu avec celui (232) de la *fillowite* ($d_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} = 3,000 \text{ \AA}$, $d_{\text{fillow}} = 3,003 \text{ \AA}$). Il est donc difficile de certifier la présence de Mg₂P₂O₇ grâce à la diffraction des rayons X, lorsque cette phase est présente en faible proportion.

La diminution des paramètres de maille des *fillowites* (Tableau 12), pour les solutions solides Na₂Ca(Mn_{1-x}Mg_x)₇(PO₄)₆ synthétisées à 800, 900 et 970°C (Figure 39 à 41), lors du remplacement de Mn par Mg, se poursuit même quand le produit synthétisé devient impur. Cela tend à prouver que Mg continue à s'introduire dans la structure fillowite en même temps qu'il sert à former l'impureté Mg₂P₂O₇, puisque la proportion de cette impureté augmente avec x.

Le Tableau 12 nous apprend que l'incorporation de Mg dans la structure fillowite se fait plus facilement aux températures élevées. Cette hypothèse est confirmée par la diminution des paramètres cristallographiques, moins marquée pour les composés synthétisés à 800°C que pour ceux obtenus à 900°C ou à 970°C (Figures 39 à 41). On peut donc en conclure que, pour un rapport Na/Ca = 2, l'élévation de la température joue un rôle favorable à l'incorporation de Mg dans la structure fillowite.

Tableau 12.- Paramètres cristallographiques des *fillowites* de la solution solide Na₂Ca(Mn_{1-x}Mg_x)₇(PO₄)₆ synthétisées par voie sèche.

| N°/T(°C) | Composition de départ | <i>a</i> (Å) | <i>c</i> (Å) | Volume (Å ³) |
|---------------|---|--------------|--------------|--------------------------|
| FS47N/800(*) | Na ₂ CaMn ₇ (PO ₄) ₆ | 15,318(3) | 43,57(2) | 8854(4) |
| FS48N/800 | Na ₂ Ca(Mn ₆ Mg)(PO ₄) ₆ | 15,274(2) | 43,51(1) | 8791(3) |
| FS58N/900(*) | | 15,270(3) | 43,49(1) | 8782(3) |
| FS49N/800 | Na ₂ Ca(Mn ₅ Mg ₂)(PO ₄) ₆ | 15,231(3) | 43,40(1) | 8721(4) |
| FS102N/900 | | 15,220(2) | 43,39(1) | 8705(2) |
| FS143N/970(*) | | 15,222(2) | 43,367(8) | 8702(2) |
| FS50N/800 | Na ₂ Ca(Mn ₄ Mg ₃)(PO ₄) ₆ | 15,192(3) | 43,29(1) | 8652(3) |
| FS61N/900 | | 15,179(2) | 43,271(9) | 8632(2) |
| FS155N/970(*) | | 15,164(2) | 43,14(1) | 8590(3) |
| FS51N/800 | Na ₂ Ca(Mn ₃ Mg ₄)(PO ₄) ₆ | 15,154(3) | 43,26(2) | 8603(4) |
| FS184N/970(*) | | 15,105(2) | 43,054(7) | 8508(2) |
| FS52N/800 | Na ₂ Ca(Mn ₂ Mg ₅)(PO ₄) ₆ | 15,090(3) | 43,09(2) | 8498(4) |
| FS62N/900 | | 15,043(3) | 42,93(1) | 8412(3) |
| FS53N/800 | Na ₂ Ca(MnMg ₆)(PO ₄) ₆ | 15,042(4) | 42,96(2) | 8418(5) |
| FS54N/800 | Na ₂ CaMg ₇ (PO ₄) ₆ | 15,049(7) | 42,35(2) | 8306(7) |

(*) indique les *fillowites* pures

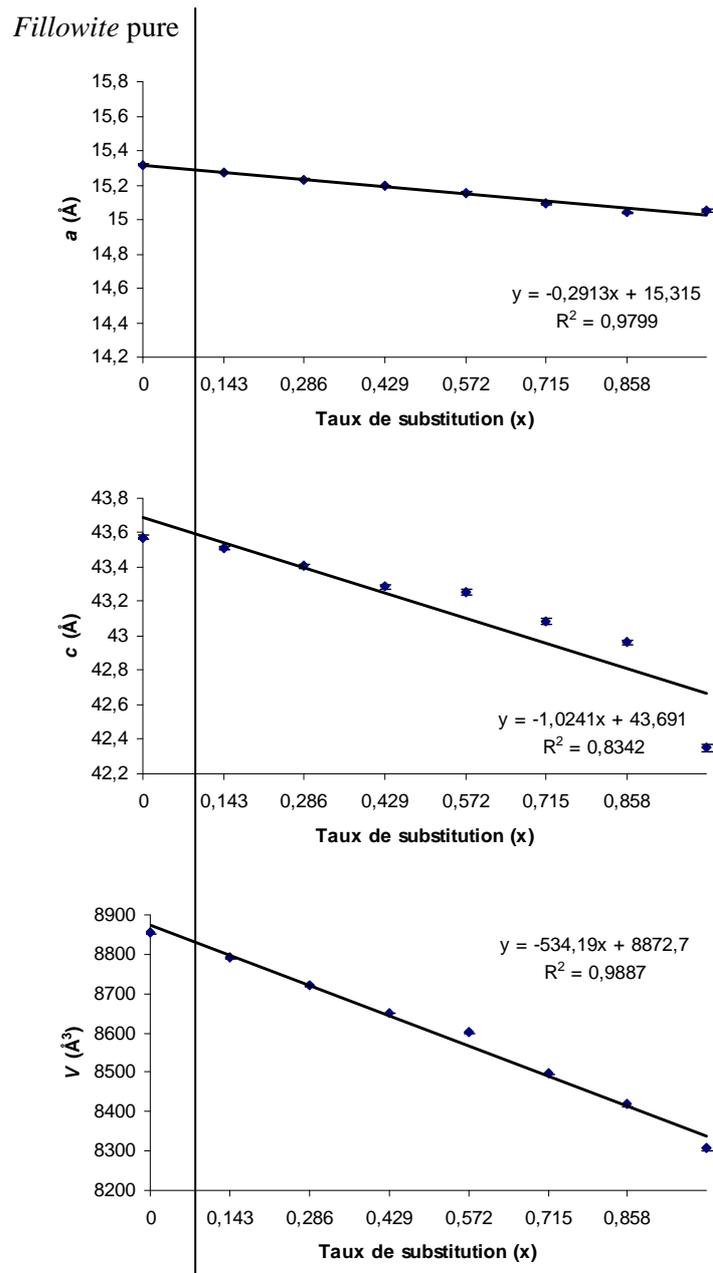
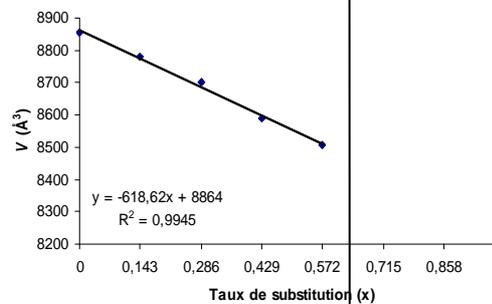
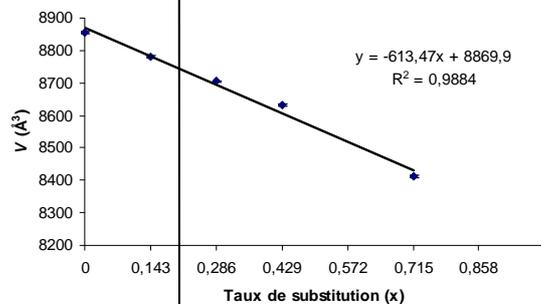
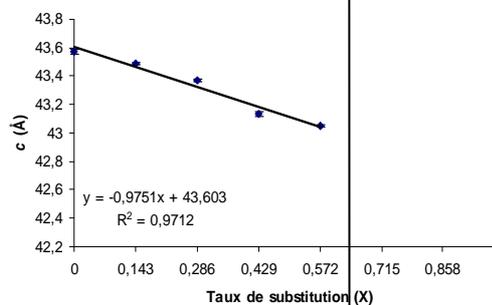
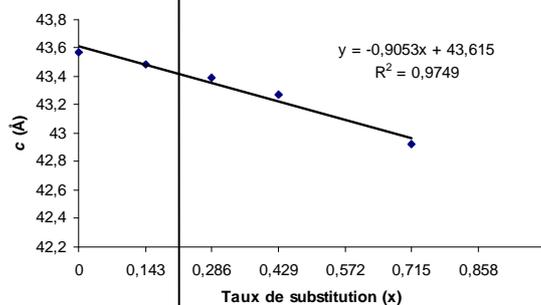
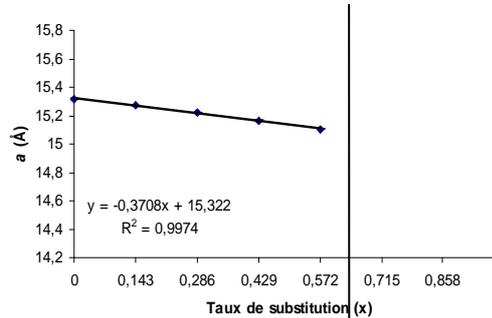
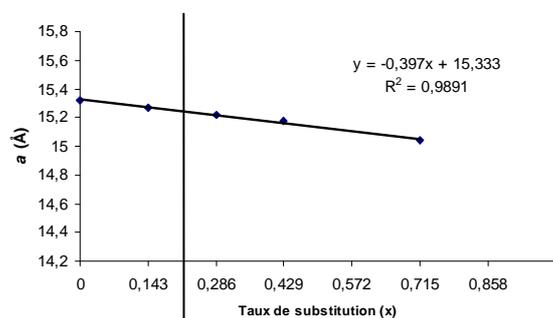


Figure 39.- Variation des paramètres cristallographiques en fonction du taux de substitution x , dans les *fillowites* synthétiques de la solution solide $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_7(\text{PO}_4)_6$ (800°C).



Fillowite pure

Fillowite pure

Figure 40.- Variation des paramètres cristallographiques en fonction du taux de substitution (x), dans les *fillowites* synthétiques de la solution solide $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_7(\text{PO}_4)_6$ (900°C).

Figure 41.- Variation des paramètres cristallographiques en fonction du taux de substitution (x), dans les *fillowites* synthétiques de la solution solide $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_7(\text{PO}_4)_6$ (970°C).

6.1.4 La solution solide Na₂Ca₂(Mn_{1-x}Mg_x)₆(PO₄)₆

La lecture du Tableau 13 indique qu'aucune *fillowite* pure n'a été observée dans cette solution solide. En effet, l'incorporation de Mg dans le système provoque immédiatement l'apparition de l'impureté Mg₂P₂O₇. Contrairement à la solution solide précédente, l'augmentation de la température ne fait pas disparaître cette impureté. A partir de $x = 0,67$, la *whitlockite* se forme en association avec la *fillowite* et la phase non identifiée ν . Si on augmente la température, la *whitlockite* disparaît au profit de la *fillowite*, de Mg₂P₂O₇ et de la phase ν . La composition exempte de Mn ($x = 1$) conduit à la formation de *whitlockite*, de la phase ν et de Mg₂P₂O₇, associés à la *fillowite*.

Tableau 13.- Résultats des synthèses par voie sèche réalisées à partir des compositions Na₂Ca₂(Mn_{1-x}Mg_x)₆(PO₄)₆ (P = 1 atm).

| Composition | x | T (°C) | Composés synthétisés | n° |
|---|------|--------|---|---------|
| Na ₂ Ca ₂ Mn ₆ (PO ₄) ₆ | 0 | 700 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ (ft) | FS63N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ (ft) | FS66N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ (ft) | FS69N |
| Na ₂ Ca ₂ (Mn ₅ Mg)(PO ₄) ₆ | 0,17 | 800 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ | FS194N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ | FS197N |
| Na ₂ Ca ₂ (Mn ₄ Mg ₂)(PO ₄) ₆ | 0,33 | 725 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ | FS77N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ + phase ν | FS76N* |
| Na ₂ Ca ₂ (Mn ₃ Mg ₃)(PO ₄) ₆ | 0,50 | 800 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ + phase ν | FS94N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ + phase ν | FS101N* |
| Na ₂ Ca ₂ (Mn ₂ Mg ₄)(PO ₄) ₆ | 0,67 | 800 | <i>Fillowite</i> + <i>Whitlockite</i> + phase ν | FS88N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ + phase ν | FS92N* |
| Na ₂ Ca ₂ Mg ₆ (PO ₄) ₆ | 1 | 800 | <i>Whitlockite</i> + <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ + phase ν | FS89N |
| | | 900 | Mg ₂ P ₂ O ₇ + <i>Whitlockite</i> + phase ν + <i>Fillowite</i> | FS157N* |

* indique la fusion de l'échantillon
(ft) faibles teneurs

La Figure 42 met en évidence la diminution des paramètres cristallographiques des *fillowites* observées dans les solutions solides Na₂Ca₂(Mn_{1-x}Mg_x)₆(PO₄)₆ (800 et 900°C) (Tableau 14) avec le taux de substitution (x). Cette diminution se produit alors que Mg₂P₂O₇ est directement identifiée en association avec la *fillowite* ($x = 0,17$). D'après la diminution linéaire des paramètres cristallographiques, ainsi que la présence de *fillowite* pour $x = 1$, Mg s'incorpore facilement dans la structure *fillowite* même en présence de cette impureté.

Enfin, les paramètres de maille, plus faibles à 800 qu'à 900°C pour le même taux de substitution ($x = 0,50$), laissent à penser que la température est défavorable à l'incorporation de Mg lorsque le rapport Na/Ca = 1 (Figure 42 – Tableau 14), alors qu'elle est favorable quand le rapport Na/Ca = 2 (voir 6.1.3).

Tableau 14.- Paramètres cristallographiques des *fillowites* de la solution solide Na₂Ca₂(Mn_{1-x}Mg_x)₆(PO₄)₆ synthétisées par voie sèche.

| N°/T(°C) | Composition de départ | a (Å) | c (Å) | Volume (Å ³) |
|--------------|---|-----------|----------|--------------------------|
| FS63N/700(*) | Na ₂ Ca ₂ Mn ₆ (PO ₄) ₆ | 15,373(2) | 43,70(2) | 8944(3) |
| FS194N/ 800 | Na ₂ Ca ₂ (Mn ₅ Mg)(PO ₄) ₆ | 15,344(2) | 43,67(1) | 8904(3) |
| FS77N/725 | Na ₂ Ca ₂ (Mn ₄ Mg ₂)(PO ₄) ₆ | 15,298(3) | 43,59(1) | 8834(3) |
| FS76N/800 | | 15,294(2) | 43,57(1) | 8826(3) |
| FS94N/800 | Na ₂ Ca ₂ (Mn ₃ Mg ₃)(PO ₄) ₆ | 15,213(3) | 43,38(2) | 8693(4) |
| FS101N/ 900 | | 15,238(3) | 43,42(1) | 8731(3) |
| FS88N/800 | Na ₂ Ca ₂ (Mn ₂ Mg ₄)(PO ₄) ₆ | 15,163(3) | 43,21(1) | 8603(4) |
| FS92N/900 | | 15,165(3) | 43,26(1) | 8615(3) |
| FS89N/800 | Na ₂ Ca ₂ Mg ₆ (PO ₄) ₆ | 15,023(4) | 42,76(2) | 8357(5) |

(*) indique les *fillowites* pures

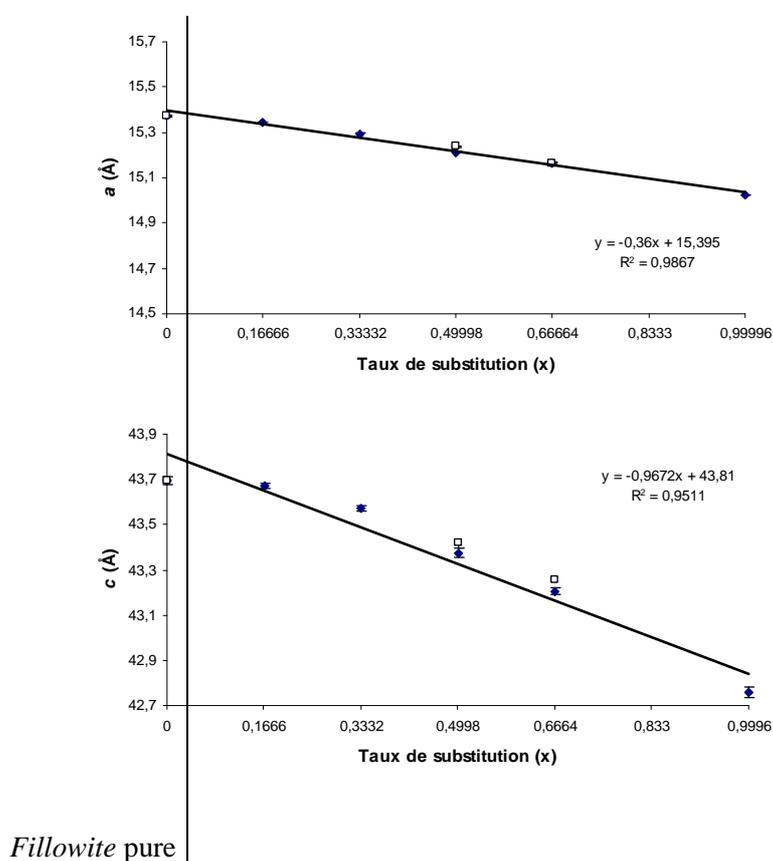


Figure 42.- Variation des paramètres cristallographiques en fonction du taux de substitution x, dans les *fillowites* synthétiques de la solution solide Na₂Ca₂(Mn_{1-x}Mg_x)₆(PO₄)₆, obtenues à 800°C (◆) et 900°C (□).

6.1.5 La solution solide Na₂Ca₄(Mn_{1-x}Mg_x)₄(PO₄)₆

D'après le Tableau 15, la *fillowite* n'a été identifiée que pour la composition sans Mg (x = 0), à une température de 700°C. Elle est trouvée en association avec la *whitlockite*. Si l'on augmente la température, la *fillowite* disparaît et une impureté non identifiée est obtenue, en association avec la

whitlockite et NaCa(PO₄). Si on tente d'incorporer Mg dans le système, Mg₂P₂O₇ apparaît directement avec la *whitlockite* et une impureté non identifiée. Le pôle exempt de Mn (x = 1) est constitué de *whitlockite*, d'*alluaudite* et d'une impureté indéterminée. Lorsque l'échantillon subit la fusion, l'*alluaudite* disparaît au profit de NaCa₉Mg(PO₄)₇ à structure *whitlockite* et de Mg₂P₂O₇. Il n'est pas étonnant d'obtenir une *alluaudite* à partir de compositions riches en Ca et Mg car Antenucci *et al.* (1995) ont déjà synthétisés le composé à structure *alluaudite* NaCaCdMg₂(PO₄)₃, à 780°C.

Tableau 15.- Résultats des synthèses par voie sèche réalisées à partir des compositions Na₂Ca₄(Mn_{1-x}Mg_x)₄(PO₄)₆ (P = 1 atm).

| Composition | x | T (°C) | Composés synthétisés | n° |
|---|-----|--------|--|---------|
| Na ₂ Ca ₄ Mn ₄ (PO ₄) ₆ | 0 | 700 | <i>Fellowite</i> + <i>Whitlockite</i> | FS81N |
| | | 800 | ? + <i>Whitlockite</i> + NaCa(PO ₄) | FS74N |
| | | 900 | ? + <i>Whitlockite</i> + NaCa(PO ₄) | FS82N |
| Na ₂ Ca ₄ (Mn ₂ Mg ₂)(PO ₄) ₆ | 0,5 | 800 | <i>Whitlockite</i> + ? + Mg ₂ P ₂ O ₇ | FS78N |
| Na ₂ Ca ₄ Mg ₄ (PO ₄) ₆ | 1 | 720 | <i>Whitlockite</i> + <i>Alluaudite</i> + ? | FS159N |
| | | 800 | <i>Whitlockite</i> + <i>Alluaudite</i> + ? | FS162N |
| | | 900 | <i>Whitlockite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ | FS165N* |

* indique la fusion de l'échantillon

6.2 Affinement de la structure des *fillowites* par la méthode de Rietveld

6.2.1 Généralités

L'expérience nous a montré que les affinements structuraux par la méthode de Rietveld sont très difficiles à appliquer aux composés à structure fillowite. En effet, plusieurs affinements ont été tentés sans obtenir de résultats cohérents.

On distingue deux types de problèmes expliquant ces mauvais résultats : les problèmes liés à la technique de synthèse, et les problèmes liés à la structure ainsi qu'à la composition chimique des *fillowites*.

Problèmes liés à la synthèse :

La synthèse de *fillowites* nécessite souvent des températures élevées ($T = 800$ à 970°C), ce qui favorise le désordre sur les différents sites. Cela rend la résolution de structure plus complexe car cela augmente le nombre de paramètres, déjà important, à affiner. De plus, l'obtention de *fillowite* pure nécessite parfois la fusion des échantillons, ce qui rend la cristallinité très mauvaise et empêche la réalisation de l'affinement structural.

Problèmes liés à la structure et à la composition chimique des *fillowites* :

L'architecture atomique de la structure fillowite est très complexe car elle contient beaucoup de sites ayant un rôle similaire, comme par exemple les 11 sites M (voir 3.1). C'est pourquoi, quand on regarde la littérature (Keller *et al.*, 2006 ; Hatert *et al.*, 2009 ; Rondeux, 2006), pour une même composition chimique, l'occupation des sites est différente d'un auteur à l'autre.

Fe et Mn ou Mg et Na sont difficiles à distinguer car ils ne diffèrent que par 1 seul électron (Tableau 16). Le cation Ca ayant un nombre d'électrons intermédiaire entre ceux des couples Na/Mg et Fe/Mn, rend difficile la distinction entre Ca et, par exemple (Na + Mn) sur le site. C'est pourquoi le composé $\text{Na}_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ donne de très mauvais résultats, tandis que les *fillowites* de la solution solide $\text{Na}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Cd}_x)_8(\text{PO}_4)_6$ ($x = 0$ à $0,375$) se prêtent mieux à un affinement par la méthode de Rietveld.

| éléments | Nombre d'électrons |
|----------|-----------------------|
| Na | 11 |
| Mg | 12 |
| Ca | 20 |
| Mn | 25 |
| Fe | 26 |
| Cd | 48 |

Tableau 16.- Nombre d'électrons des différents atomes occupant les différents sites cristallographiques dans les composés à structure fillowite.

6.2.2 Na₂Mn₈(PO₄)₆

L'affinement structural par la méthode de Rietveld du composé Na₂Mn₈(PO₄)₆, synthétisé par voie sèche à 800°C par Hatert (2002), dont le Tableau 17 reprend les conditions expérimentales, a permis le calcul des paramètres structuraux et des distances et angles interatomiques repris dans les Tableaux 18 et 19.

| n° | S.043 |
|-------------------------------|-----------|
| Nombre de réflexions | 2104 |
| Paramètres affinés : | 135 |
| Position des sites | 119 |
| Occupation des sites | 2 |
| Facteurs de température | 0 |
| Paramètres de maille | 2 |
| Bruit de fond | 5 |
| Profil des réflexions | 3 |
| Point zéro (°2Théta) | 1 |
| Déplacement de l'échantillon | 1 |
| Transparence de l'échantillon | 1 |
| Facteur d'échelle | 1 |
| Orientation préférentielle | 0 |
| R_p (%) | 2,02 |
| R_{wp} (%) | 2,69 |
| R_{exp.} (%) | 1,25 |
| S (GooF) | 2,13 |
| R_{Bragg} (%) | 8,43 |
| a (Å) | 15,294(7) |
| c (Å) | 43,441(1) |
| V (Å³) | 8798,1(6) |

Tableau 17.- Conditions expérimentales de l'affinement structural du composé de Na₂Mn₈(PO₄)₆ par la méthode de Rietveld.

Tableau 18.- Coordonnées fractionnaires (x , y , z), facteurs de température isotropes (B) et facteurs d'occupation (N) des sites cristallographiques du composé Na₂Mn₈(PO₄)₆ à structure fillowite (S043).

| Site | Wyckoff | X | y | z | B (Å ²) | N |
|-------|---------|----------|----------|------------|-----------------------|---------|
| Mn1 | 3a | 0 | 0 | 0 | 1 | 1/6 |
| Mn2 | 3b | 0 | 0 | 0,5 | 1 | 1/6 |
| Mn3 | 6c | 0 | 0 | 0,0967(6) | 1 | 1/3 |
| Mn4 | 6c | 0 | 0 | 0,3230(7) | 1 | 1/3 |
| Mn5 | 6c | 0 | 0 | 0,3970(7) | 1 | 1/3 |
| Mn6 | 18f | 0,414(1) | 0,235(1) | 0,0525(4) | 1 | 1 |
| Mn7 | 18f | 0,112(1) | 0,572(1) | 0,0360(4) | 1 | 1 |
| Mn8 | 18f | 0,009(1) | 0,329(1) | 0,0834(5) | 1 | 1 |
| Mn9 | 18f | 0,264(1) | 0,326(1) | 0,0866(5) | 1 | 1 |
| Mn10 | 18f | 0,579(1) | 0,091(1) | 0,1231(4) | 1 | 1 |
| Mn11 | 18f | 0,223(1) | 0,106(1) | 0,1324(4) | 1 | 1 |
| Na12 | 18f | 0,269(2) | 0,293(2) | 0,0024(8) | 1 | 1 |
| Na13 | 6c | 0 | 0 | 0,1661(9) | 1 | 0,23(6) |
| Mn13 | 6c | 0 | 0 | 0,1661(9) | 1 | 0,10(6) |
| Na21 | 6c | 0 | 0 | 0,255(1) | 1 | 1/3 |
| Na31 | 18f | 0,076(1) | 0,432(1) | 0,1646(5) | 1 | 0,43(4) |
| Mn31 | 18f | 0,076(1) | 0,432(1) | 0,1646(5) | 1 | 0,57(4) |
| P(1) | 18f | 0,186(2) | 0,436(2) | 0,0257(5) | 1 | 1 |
| P(2) | 18f | 0,528(2) | 0,095(2) | 0,0408(6) | 1 | 1 |
| P(3) | 18f | 0,539(2) | 0,095(2) | 0,1985(6) | 1 | 1 |
| P(4) | 18f | 0,208(2) | 0,118(2) | 0,2078(6) | 1 | 1 |
| P(5) | 18f | 0,222(2) | 0,462(2) | 0,2206(6) | 1 | 1 |
| P(6) | 18f | 0,468(2) | 0,223(2) | 0,2785(6) | 1 | 1 |
| O(1) | 18f | 0,138(3) | 0,383(3) | -0,0067(9) | 1 | 1 |
| O(2) | 18f | 0,278(3) | 0,546(3) | 0,030(1) | 1 | 1 |
| O(3) | 18f | 0,251(3) | 0,391(4) | 0,039(1) | 1 | 1 |
| O(4) | 18f | 0,084(3) | 0,385(3) | 0,043(1) | 1 | 1 |
| O(5) | 18f | 0,487(3) | 0,139(3) | 0,0646(8) | 1 | 1 |
| O(6) | 18f | 0,579(4) | 0,044(3) | 0,055(1) | 1 | 1 |
| O(7) | 18f | 0,650(3) | 0,214(3) | 0,038(1) | 1 | 1 |
| O(8) | 18f | 0,495(4) | 0,108(4) | 0,015(1) | 1 | 1 |
| O(9) | 18f | 0,543(3) | 0,028(3) | 0,173(1) | 1 | 1 |
| O(10) | 18f | 0,641(4) | 0,198(3) | 0,197(1) | 1 | 1 |
| O(11) | 18f | 0,447(3) | 0,098(4) | 0,208(1) | 1 | 1 |
| O(12) | 18f | 0,549(3) | 0,052(3) | 0,230(1) | 1 | 1 |
| O(13) | 18f | 0,237(3) | 0,073(3) | 0,1750(9) | 1 | 1 |
| O(14) | 18f | 0,120(3) | 0,122(3) | 0,203(1) | 1 | 1 |
| O(15) | 18f | 0,891(3) | 0,226(4) | 0,115(1) | 1 | 1 |
| O(16) | 18f | 0,203(3) | 0,051(3) | 0,230(1) | 1 | 1 |
| O(17) | 18f | 0,264(4) | 0,540(3) | 0,1989(9) | 1 | 1 |
| O(18) | 18f | 0,127(4) | 0,409(4) | 0,220(1) | 1 | 1 |
| O(19) | 18f | 0,272(3) | 0,394(3) | 0,222(1) | 1 | 1 |
| O(20) | 18f | 0,261(3) | 0,531(3) | 0,255(1) | 1 | 1 |
| O(21) | 18f | 0,521(3) | 0,246(4) | 0,252(1) | 1 | 1 |
| O(22) | 18f | 0,390(3) | 0,109(4) | 0,275(1) | 1 | 1 |
| O(23) | 18f | 0,435(4) | 0,300(4) | 0,285(1) | 1 | 1 |
| O(24) | 18f | 0,532(3) | 0,223(3) | 0,3133(9) | 1 | 1 |

Tableau 19.- Distances interatomiques (Å) et angles O-P-O (°) pour le composé Na₂Mn₈(PO₄)₆ (S043) à structure fillowite.

| | | | | | |
|----------------|-------------------|----------------|-------------------|----------------|-------------------|
| Mn1-O(24) x 6 | 2,09(3) | Mn2-O(17) x 6 | 2,18(4) | Mn3-O(21) x 3 | 2,06(4) |
| Moyenne | 2,09 | Moyenne | 2,18 | Mn3-O(10) x 3 | 2,58(5) |
| | | | | Moyenne | 2,32(0,37) |
| Mn4-O(7) x 3 | 2,09(4) | Mn5-O(20) x 3 | 1,90(4) | Mn6-O(22) | 2,03(2) |
| Mn4-O(2) x 3 | 2,37(5) | Mn5-O(2) x 3 | 2,16(4) | Mn6-O(1) | 2,07(4) |
| Moyenne | 2,23(0,20) | Moyenne | 2,03(0,18) | Mn6-O(7) | 2,18(4) |
| | | | | Mn6-O(16) | 2,34(5) |
| | | | | Mn6-O(5) | 2,32(4) |
| | | | | Mn6-O(6) | 2,55(5) |
| | | | | Mn6-O(23) | 2,95(5) |
| | | | | Moyenne | 2,35(0,32) |
| Mn7-O(20) | 2,15(5) | Mn8-O(19) | 2,06(5) | Mn9-O(11) | 2,07(5) |
| Mn7-O(8) | 2,33(5) | Mn8-O(4) | 2,05(5) | Mn9-O(12) | 2,11(3) |
| Mn7-O(6) | 2,32(3) | Mn8-O(15) | 2,19(5) | Mn9-O(22) | 2,08(5) |
| Mn7-O(2) | 2,35(4) | Mn8-O(12) | 2,29(3) | Mn9-O(18) | 2,27(5) |
| Mn7-O(4) | 2,68(4) | Mn8-O(23) | 2,33(5) | Mn9-O(3) | 2,34(5) |
| Mn7-O(3) | 2,53(5) | Mn8-O(5) | 2,56(3) | Mn9-O(6) | 2,99(4) |
| Mn7-O(2) | 2,76(3) | Moyenne | 2,25(0,19) | Moyenne | 2,31(0,35) |
| Moyenne | 2,45(0,22) | | | | |
| Mn10-O(16) | 2,05(4) | Mn11-O(15) | 1,85(3) | Na12-O(3) | 2,30(6) |
| Mn10-O(14) | 2,16(4) | Mn11-O(13) | 1,96(4) | Na12-O(1) | 2,21(3) |
| Mn10-O(18) | 2,34(5) | Mn11-O(10) | 1,90(5) | Na12-O(23) | 2,45(5) |
| Mn10-O(9) | 2,32(5) | Mn11-O(11) | 2,02(5) | Na12-O(4) | 2,60(5) |
| Mn10-O(19) | 2,66(4) | Mn11-O(21) | 2,48(5) | Na12-O(24) | 2,62(5) |
| Mn10-O(13) | 2,63(4) | Mn11-O(13) | 3,06(4) | Na12-O(8) | 2,80(6) |
| Mn10-O(6) | 3,04(5) | Moyenne | 2,21(0,47) | Na12-O(22) | 2,66(5) |
| Moyenne | 2,46(0,34) | | | Na12-O(1) | 2,98(4) |
| | | | | Moyenne | 2,58(0,25) |
| Na13-O(10) x 3 | 2,30(5) | Na21-O(7) x 3 | 2,77(6) | Na31-O(19) | 2,39(5) |
| Na13-O(14) x 3 | 2,45(5) | Na21-O(14) x 3 | 2,59(6) | Na31-O(9) | 2,40(4) |
| Moyenne | 2,37(0,11) | Na21-O(16) x 3 | 2,87(4) | Na31-O(9) | 2,51(3) |
| | | Na21-O(5) x 3 | 3,05(4) | Na31-O(18) | 2,61(5) |
| | | Moyenne | 2,82(0,19) | Na31-O(17) | 2,77(4) |
| | | | | Na31-O(11) | 2,98(4) |
| | | | | Na31-O(17) | 2,91(4) |
| | | | | Moyenne | 2,65(0,24) |

() : écart type

Tableau 19 (suite).- Distances interatomiques (Å) et angles O-P-O (°) pour le composé Na₂Mn₈(PO₄)₆ (S043) à structure fillowite.

| | | | |
|----------------|-------------------|------------------|----------------|
| P(1)-O(3) | 1,5(1) | O(3)-P(1)-O(4) | 108(3) |
| P(1)-O(4) | 1,54(9) | O(3)-P(1)-O(2) | 90(6) |
| P(1)-O(2) | 1,58(6) | O(3)-P(1)-O(1) | 110(5) |
| P(1)-O(1) | 1,61(5) | O(4)-P(1)-O(2) | 129(4) |
| Moyenne | 1,57(0,05) | O(4)-P(1)-O(1) | 94(5) |
| | | O(2)-P(1)-O(1) | 125(3) |
| | | Moyenne | 109(16) |
| P(2)-O(8) | 1,27(5) | O(8)-P(2)-O(5) | 104(2) |
| P(2)-O(5) | 1,53(4) | O(8)-P(2)-O(6) | 143(3) |
| P(2)-O(6) | 1,49(4) | O(8)-P(2)-O(7) | 94(3) |
| P(2)-O(7) | 1,85(5) | O(5)-P(2)-O(6) | 113(3) |
| Moyenne | 1,53(0,24) | O(5)-P(2)-O(7) | 92(2) |
| | | O(6)-P(2)-O(7) | 91(2) |
| | | Moyenne | 106(20) |
| P(3)-O(11) | 1,49(3) | O(11)-P(3)-O(12) | 94(2) |
| P(3)-O(12) | 1,57(5) | O(11)-P(3)-O(9) | 125(3) |
| P(3)-O(9) | 1,52(5) | O(11)-P(3)-O(10) | 118(3) |
| P(3)-O(10) | 1,58(5) | O(12)-P(3)-O(9) | 108(2) |
| Moyenne | 1,54(0,04) | O(12)-P(3)-O(10) | 102(2) |
| | | O(9)-P(3)-O(10) | 106(2) |
| | | Moyenne | 109(11) |
| P(4)-O(16) | 1,37(5) | O(16)-P(4)-O(14) | 116(3) |
| P(4)-O(14) | 1,40(2) | O(16)-P(4)-O(13) | 103(3) |
| P(4)-O(13) | 1,72(4) | O(16)-P(4)-O(15) | 98(2) |
| P(4)-O(15) | 1,83(5) | O(14)-P(4)-O(13) | 109(2) |
| Moyenne | 1,58(0,23) | O(14)-P(4)-O(15) | 126(3) |
| | | O(13)-P(4)-O(15) | 102(2) |
| | | Moyenne | 109(10) |
| P(5)-O(18) | 1,26(4) | O(18)-P(5)-O(17) | 115(3) |
| P(5)-O(17) | 1,41(5) | O(18)-P(5)-O(19) | 111(3) |
| P(5)-O(19) | 1,56(4) | O(18)-P(5)-O(20) | 109(3) |
| P(5)-O(20) | 1,77(5) | O(17)-P(5)-O(19) | 116(3) |
| Moyenne | 1,50(0,21) | O(17)-P(5)-O(20) | 101(3) |
| | | O(19)-P(5)-O(20) | 103(2) |
| | | Moyenne | 109(6) |
| P(6)-O(21) | 1,33(5) | O(21)-P(6)-O(22) | 104(3) |
| P(6)-O(22) | 1,55(6) | O(21)-P(6)-O(23) | 110(3) |
| P(6)-O(23) | 1,50(5) | O(21)-P(6)-O(24) | 117(2) |
| P(6)-O(24) | 1,81(4) | O(22)-P(6)-O(23) | 122(2) |
| Moyenne | 1,55(0,20) | O(22)-P(6)-O(24) | 100(2) |
| | | O(23)-P(6)-O(24) | 104(2) |
| | | Moyenne | 109(9) |

() : écart type

La structure cristalline du composé Na₂Mn₈(PO₄)₆ est analogue à celle de la fillowite. Elle est composée des trois types de chaînes allongées parallèlement à l'axe cristallographique *c*, qui présentent la même succession cationique que dans la structure décrite par Araki & Moore (1981) (Figures 43 à 45). Un schéma de la structure, projetée perpendiculairement à la direction [001], est présenté à la Figure 46.

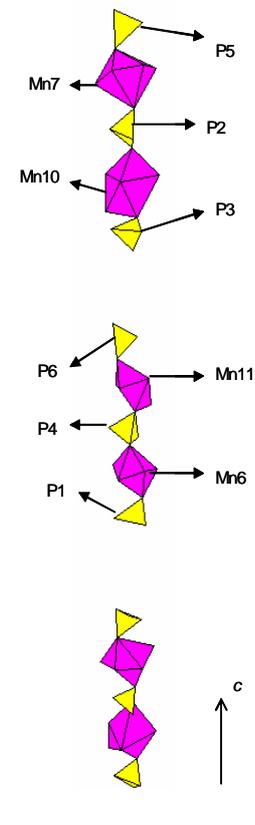
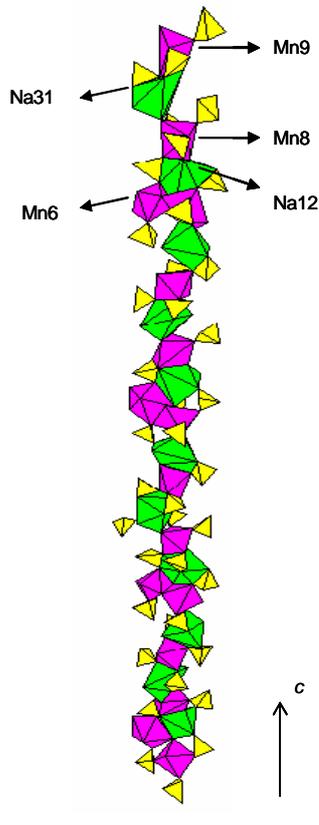
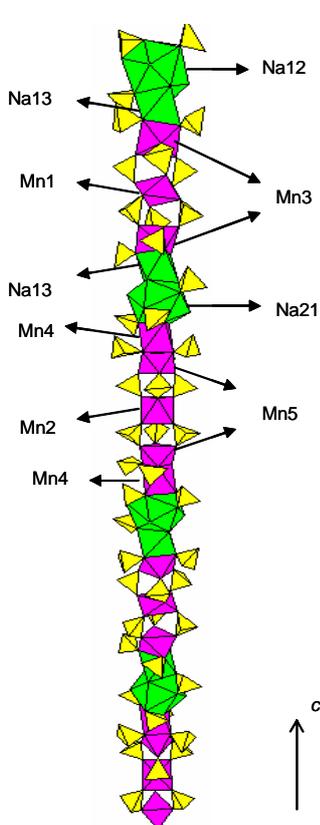


Figure 43.- Chaîne I de la structure fillowite, dans le composé Na₂Mn₈(PO₄)₆.

Figure 44.- Chaîne II de la structure fillowite, dans le composé Na₂Mn₈(PO₄)₆.

Figure 45.- Chaîne III de la structure fillowite, dans le composé Na₂Mn₈(PO₄)₆.

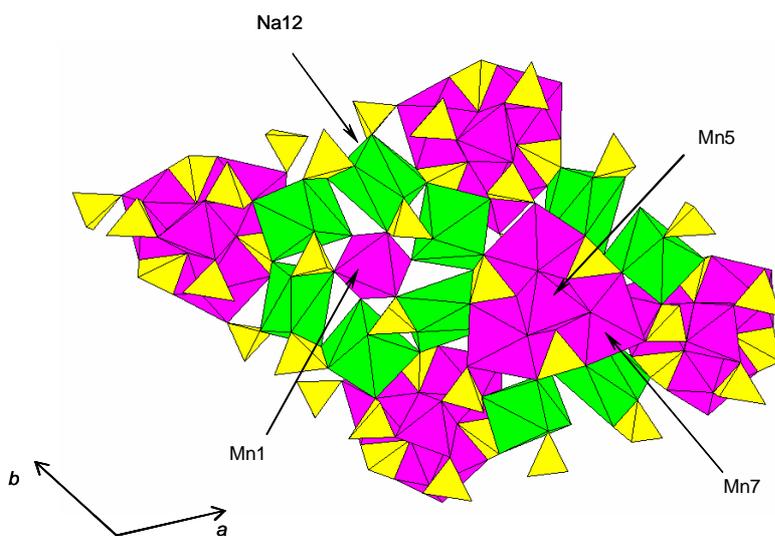


Figure 46.- Projection de la structure de Na₂Mn₈(PO₄)₆, approximativement selon le paramètre cristallographique *c*.

On observe nettement l'analogie dans la position des trois chaînes par rapport à la Figure 6 de Araki & Moore (1981) (voir 3.1). En effet, les chaînes III forment des hexagones au sein desquels viennent se placer tour à tour les chaînes I et II. Les chaînes III (Figure 45) montrent une succession cationique comparable à celle décrite par Araki & Moore (1981) et Hatert *et al.* (2009), mais certaines différences avec celle évoquée par Keller *et al.* (2006) doivent être soulignées. En effet, la lacune positionnée par Keller *et al.* (2006), entre les sites P2 et Mn10 (voir 3.1), n'est pas présente dans la structure du composé étudié ici.

Parmi les 15 sites cationiques, on distingue 4 sites *Na* et 11 sites *Mn*. Les facteurs d'occupation des sites cristallographiques indiquent que les positions Mn1 à Mn11 sont uniquement occupés par le manganèse, tandis que les sites Na13 et Na31 sont comblés par le sodium et le manganèse (0,70(6) Na + 0,30(6) Mn sur Na13, 0,43(4) Na + 0,57(4) Mn sur Na31). Une distribution partiellement désordonnée de Na et Mn a déjà été observée par Keller *et al.* (2006) sur les positions Na13 et Na31, mais également sur le site Na12. Selon ces auteurs, Na12 est, rappelons-le, subdivisé en deux sites distincts occupant des positions légèrement différentes, Na12 et Mn12. Les sites Mn peuvent aussi présenter un désordre Na/Mn (Hatert *et al.*, 2009). Araki & Moore (1981) ont constaté un désordre partiel Ca/Na sur les sites Na1, Na2 et *Ca*, ainsi qu'un désordre partiel Mn/Ca sur le site M1. Ce désordre Ca/Na a également été considéré par Steele (1994) et Grew *et al.* (2006). Le site O(25), découvert par Keller *et al.* (2006), n'est pas présent ici, ce qui n'est pas étonnant car celui-ci est occupé par H₂O, molécule absente des synthèses par voie sèche.

Les différences les plus flagrantes, observées entre notre échantillon et les neuf structures décrites précédemment, concernent la coordinence de certains sites (Tableau 20). Pour la position Mn7, la coordinence est VII comme celle décrite par Keller *et al.* (2006) et Hatert *et al.* (2009). Pour quatre autres auteurs (Araki & Moore, 1981 ; Domanskii *et al.*, 1983 ; Grew *et al.*, 2006 et Jerbi *et al.*, 2010), Mn7 est octaédrique tandis que pour Ma *et al.* (2005), ce site a une coordinence V. Le site Mn6 a une coordinence VII, tout comme Mn10. Le site Mn9 est octaédrique et la position Na21 a une coordinence XII. La coordinence de Mn11 est V ou VI.

Tableau 20.- Comparaison entre les coordinences des sites cationiques de *fillowites* naturelles et synthétiques.

| Araki et Moore (1981) (*) | | Domanskii et al. (1983) (*) ² | | Steele (1994) (*) ³ | | Ma et al. (2005) (*) ⁴ | | Keller et al. (2006) (*) ⁵ | | Grew et al. (2006) (*) ⁶ | | Multiplicité |
|---------------------------|--------|--|--------|--------------------------------|--------|-----------------------------------|--------|---------------------------------------|--------|-------------------------------------|--------|--------------|
| Site | Coord. | Site | Coord. | Site | Coord. | Site | Coord. | Site | Coord. | Site | Coord. | |
| Ca | VIII | Ca1 | VIII | Ca | VIII | Ca | VIII | Na12 | VIII | Ca1 | VIII | 18 |
| - | - | - | - | - | - | - | - | Mn12 | VII | - | - | 18 |
| M1 | VI | Ca2 | VI | M1 | - | Mn1 | VI | Mn1 | VI | Y2 | VI | 3 |
| M2 | VI | Ca3 | VI | M2 | - | Mn2 | VI | Mn2 | VI | Fe10 | VI | 3 |
| M3 | VI | Mg1 | VI | M3 | - | Mg1 | VI | Mn3 | VI | Mg1 | VI | 6 |
| M4 | VI | Mg2 | VI | M4 | - | Mg2 | VI | Mn4 | VI | Mg2 | VI | 6 |
| M5 | VI | Mg3 | VI | M5 | - | Mg3 | VI | Mn5 | VI | Mg3 | VI | 6 |
| M6 | V | Mg7 | V | M6 | - | Mn7 | V | Mn6 | VI | Mg7 | V | 18 |
| M7 | VI | Mg4 | VI | M7 | - | Mn6 | V | Mn7 | VII | Mg4 | VI | 18 |
| M8 | VI | Mg5 | VI | M8 | - | Fe | VI | Mn8 | VI | Mg5 | VI | 18 |
| M9 | V | Mg8 | V | M9 | - | Mn5 | V | Mn9 | V | Mg8 | V | 18 |
| M10 | VI | Mg9 | V | M10 | - | Mn3 | V | Mn10 | VI | Mg9 | V | 18 |
| M11 | V | Mg6 | V | M11 | - | Mn4 | VI | Mn11 | V | Mg6 | IV + I | 18 |
| Na1 | VI | - | - | Na1 | - | Na2 | VI | Na13 | VI | X | VI | 6 |
| Na2 | VI | Na2 | IX | Na2 | - | Na1 | VI | Na21 | IX | Ca2 | IX | 6 |
| Na3 | VII | Na1 | VII | Na3 | - | Na3 | VII | Na31 | VII | Na1 | VII | 18 |

(*) Na₂Ca(Mn,Fe)²⁺₇(PO₄)₆

(*)² Na₄Ca₄Mg₂₁(PO₄)₁₈

(*)³ Na_{1,33}Ca_{1,33}Mg₇(PO₄)₆

(*)⁴ Na₂Ca(Mn₄Mg₂Fe)(PO₄)₆

(*)⁵ Na(Na,Mn)₇Mn₂₂(PO₄)₁₈.0,5H₂O

(*)⁶ (Y,Ca)₂Na₆(Ca,Na)₈(Mg,Fe)₄₃(PO₄)₃₆

Coord. : Coordination

Tableau 20 (suite).- Comparaison entre les coordinences des sites cationiques de *fillowites* naturelles et synthétiques.

| | Rondeux (2006) (*) ⁷ | | Hatert <i>et al.</i> (2009) (*) ⁸ | | Jerbi <i>et al.</i> (2010) (*) ⁹ | | Ce travail (*) ¹⁰ | | Multiplicité |
|-----|------------------------------------|----------|---|----------|--|--------|---------------------------------|----------|--------------|
| | Site | Coord. | Site | Coord. | Site | Coord. | Site | Coord. | |
| Ca | Na12 | VIII | Na12 | VII | (Na,Y) | VIII | Na12 | VIII | 18 |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | 18 |
| M1 | Mn1 | VI | Mn1 | VI | Y(1) | VI | Mn1 | VI | 3 |
| M2 | Mn2 | VI | Mn2 | VI | Y(2) | VI | Mn2 | VI | 3 |
| M3 | Mn3 | VI | Mn3 | V | Mg(1) | VI | Mn3 | VI | 6 |
| M4 | Mn4 | VI | Na4 | VI + III | Mg(2) | VI | Mn4 | VI | 6 |
| M5 | Mn5 | VI | Mn5 | VI | Mg(3) | VI | Mn5 | VI | 6 |
| M6 | Mn6 | VI + I | Mn6 | VI + I | Mg(4) | VI | Mn6 | VII | 18 |
| M7 | Mn7 | VII | Mn7 | V + II | Mg(5) | VI | Mn7 | VII | 18 |
| M8 | Mn8 | VI | Mn8 | VI | Mg(6) | V | Mn8 | VI | 18 |
| M9 | Mn9 | V + I | Mn9 | V + II | Mg(7) | V | Mn9 | V + I | 18 |
| M10 | Mn10 | VI + I | Mn10 | V + III | Mg(8) | V | Mn10 | VI + I | 18 |
| M11 | Mn11 | V (+I) | Mn11 | VI + I | Mg(9) | V | Mn11 | V (+I) | 18 |
| Na1 | Na13 | VI | Mn13 | VI + II | Na(3) | VI | Na13 | VI | 6 |
| Na2 | Na21 | IX + III | Na21 | IX + I | Na(2) | IX | Na21 | IX + III | 6 |
| Na3 | Na31 | VII | Na31 | VIII | Na(1) | VII | Na31 | VII | 18 |

(*)⁷ Na₂Mn₈(PO₄)₆

(*)⁸ Na₁₀(Na,Mn)₇Mn₄₃(PO₄)₃₆

(*)⁹ Na_{2.5}Y_{0.5}Mg₇(PO₄)₆

(*)¹⁰ Na₂Mn₈(PO₄)₆

Coord. : Coordinece

6.3 Discussion

6.3.1 Rôle du calcium

Dans les *fillowites* naturelles, le rôle important du calcium a déjà été souligné par Araki & Moore (1981) ainsi que par Fransolet *et al.* (1998). Si on considère le diagramme triangulaire Na-Mn-Ca (Figure 47), on remarque que la plupart des composés naturels se situent entre la droite Na/Ca = 3 et la droite Na/Ca = 2. Les essais de synthèse de *fillowites* pures, à partir des compositions de départ Na₂Ca(Mn_{1-x}Mg_x)₇(PO₄)₆ (x = 0 à 0,571) (Tableau 11 – voir 6.1.3), confirment une insertion importante de Ca, puisque le rapport Na/Ca dans ces *fillowites* est de 2. Seules une chladniite météoritique (McCoy *et al.*, 1994) ainsi que des *fillowites* provenant de contextes métamorphiques (Livingstone, 1980 ; Grew *et al.*, 2006) contiennent plus de Ca et ont un rapport Na/Ca inférieur à 2, probablement à cause des différentes substitutions qu'elles ont subies (voir 3.2). D'après la synthèse des composés Na₄Ca₄Mg₂₁(PO₄)₁₈ (Domanskii *et al.*, 1983) et Na₂Ca(CaCd₂Mg₄)_{Σ=7}(PO₄)₆ (Antenucci *et al.*, 1996), le rapport Na/Ca peut descendre jusqu'à 1. Les observations réalisées dans le chapitre 6.1.2 confirment que la limite Na/Ca est 1 à 700°C. En effet, lorsqu'on tente d'incorporer Ca dans la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Ca_x)₈(PO₄)₆, la limite de détection d'une *fillowite* pure correspond à la composition Na₂(Ca₂Mn₆)(PO₄)₆ (x = 0,250). Cependant, l'augmentation linéaire des paramètres cristallographiques des *fillowites* obtenues à 800 et 900°C, jusqu'au taux de substitution x = 0,375 (Figure 37 – Tableau 8), nous laisse supposer que l'incorporation de Ca se ferait jusqu'à un rapport Na/Ca proche de 2/3.

Il est finalement important de souligner que la synthèse de *fillowites* dépourvues de Ca, comme par exemple Na₂Mn₈(PO₄)₆ (Tableau 4), ainsi que l'existence dans la nature de la galileiite (Na₂Fe₈(PO₄)₆), implique que ce cation n'est pas indispensable dans leur formation.

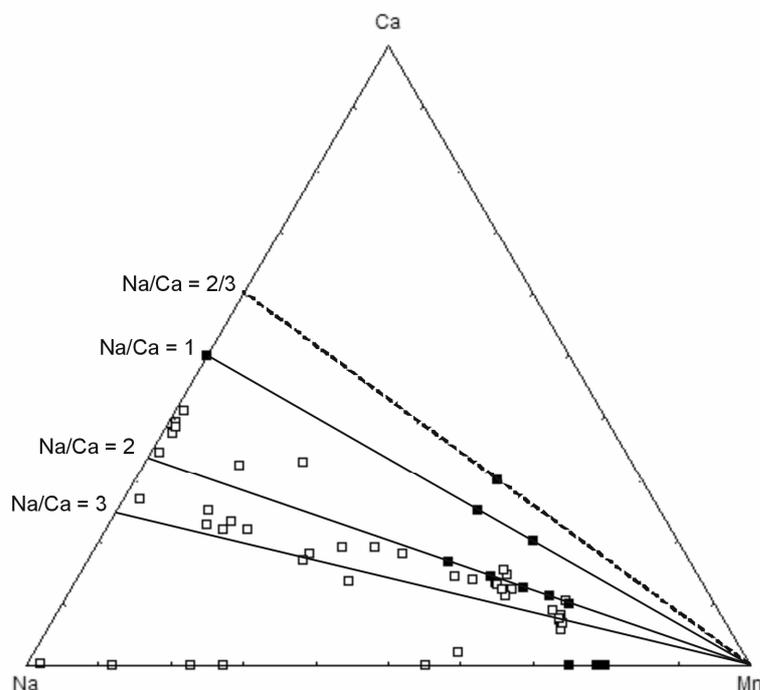


Figure 47.- Diagramme triangulaire Na-Ca-Mn. Les □ représentent les *fillowites* naturelles trouvées dans la littérature et les ■ représentent les *fillowites* synthétisée par voie sèche. Les ■ situés sur la ligne Na/Ca = 1 représentent les *fillowites* synthétisées par Antenucci *et al.* (1996) ainsi que par Domanskii *et al.* (1983). La ligne en pointillé représente la limite possible d'incorporation de Ca à 800 et 900°C observée dans ce travail (voir 6.1.2).

6.3.2 Rôle du magnésium

Il n'est pas rare de trouver Mg dans les *fillowites* naturelles. En effet, on connaît la chladniite [Na₂CaMg₇(PO₄)₆; McCoy *et al.*, 1994] ainsi que la stornesite-(Y) [(Y,Ca)□₂Na₆(Ca,Na)₈(Mg,Fe)₄₃(PO₄)₃₆; Grew *et al.*, 2006] qui sont des *fillowites* riches en Mg. On remarque également que les proportions en Mg dans les johnsomervilleites [Na₂Ca(Fe,Mn)₇(PO₄)₆; Livingstone, 1980] sont significativement supérieures à celles rencontrées dans les *fillowites* [Na₂CaMn₇(PO₄)₆; Brush & Dana, 1878] (Annexes 8). En effet, on détecte jusqu'à 3,049 *apuf* de Mg dans la johnsomervilleite de Loch Quoich (Ecosse - Livingstone, 1980), alors que l'on détecte au maximum 0,508 *apuf* de Mg dans la *fillowite* de Cap de Creus (Espagne - Corbella & Melgarelo, 1990). Cette observation a déjà été soulignée par Fransolet *et al.* (1998), et est liée à la proximité des rayons ioniques de Mg²⁺ (R.I. = 0,720 Å; Shannon, 1976) et de Fe²⁺ (R.I. = 0,780 Å), alors que Mn²⁺ est plus gros (R.I. = 0,830 Å).

Il n'est donc pas surprenant de constater que l'incorporation de Mg dans les *fillowites* synthétiques se fait assez aisément. En effet, ce composé a été détecté tout au long des solutions solides Na₂(Mn_{1-x}Mg_x)₈(PO₄)₆, Na₂Ca(Mn_{1-x}Mg_x)₇(PO₄)₆ et Na₂Ca₂(Mn_{1-x}Mg_x)₆(PO₄)₆ (x = 0 à 1). De plus, l'existence de *fillowites* purement magnésiennes (x = 1; FS37N, FS54N et FS89N) prouve que Mg peut dominer dans cette structure. On remarque également que la proportion de *fillowite* dans les échantillons obtenus à partir des compositions de départ Na₂CaMg₇(PO₄)₆ et Na₂Ca₂Mg₆(PO₄)₆ est plus importante que dans ceux obtenus à partir du mélange Na₂Mg₈(PO₄)₆. Cela démontre que la présence de Ca rend la synthèse de *fillowites* magnésiennes plus facile. Cette observation peut être expliquée par le faible rayon ionique de Mg²⁺, qui préfère occuper le groupe de sites X plutôt que les sites B. La présence de Ca, plus gros et donc préférant les sites B, en remplacement de Mg, permet donc une synthèse plus aisée des *fillowites*. Toutefois, la détection incertaine de *fillowite*, à partir de la composition initiale Na₂Mg₈(PO₄)₆, impliquerait que Mg peut occuper totalement les sites B.

La première phase à apparaître lors des tentatives d'incorporation de Mg est Mg₂P₂O₇ (Tableaux 4, 11, 13 et 15). Cette impureté disparaît au profit de *fillowite* pure lorsque la température augmente, uniquement pour les compositions de départ Na₂Ca(Mn_{1-x}Mg_x)₇(PO₄)₆ (x = 0 à 0,571) (Tableau 11). De plus, les variations des paramètres cristallographiques (Figures 39 à 41) nous ont permis de souligner le rôle favorable qu'a l'augmentation de la température pour l'incorporation de Mg quand le rapport Na/Ca = 2 (voir 6.1.3), alors que ce rôle est défavorable lorsque le rapport Na/Ca = 1 (voir 6.1.4).

7. Synthèse par voie sèche et cristalochimie des phosphates dans le système Na-Mn-Cd-Mg-(PO₄)

7.1 Le système Na-Mn-Cd-Mg-(PO₄)

Puisque le cadmium a un rayon ionique voisin de celui du calcium (Tableau 60, p 125), le remplacement des cations bivalents Ca par Cd a été étudié afin de déterminer si Cd joue un rôle analogue à Ca dans la structure *fillowite*. De plus, ce cation avait déjà été incorporé dans la structure car Antenucci *et al.* (1996) et Hatert (2002) avaient obtenu une *fillowite* de composition Na₂Ca₂Cd₂Mg₄(PO₄)₆ et Na₄Cd₄Sc₂(PO₄)₆, respectivement.

Les solutions solides Na₂(Mn_{1-x}Mg_x)₈(PO₄)₆ (voir 6.1.1), Na₂(Mn_{1-x}Cd_x)₈(PO₄)₆, Na₂Cd(Mn_{1-x}Mg_x)₇(PO₄)₆ et Na₂Cd₂(Mn_{1-x}Mg_x)₆(PO₄)₆ (x = 0 à 1), ainsi que Na₂Cd₄(Mn_{1-x}Mg_x)₄(PO₄)₆ (x = 0 et 1), ont donc été synthétisées entre 700 et 970°C, sous air à 1 atmosphère (Figure 48), afin de mieux cerner le système Na-Mn-Cd-Mg-(PO₄).

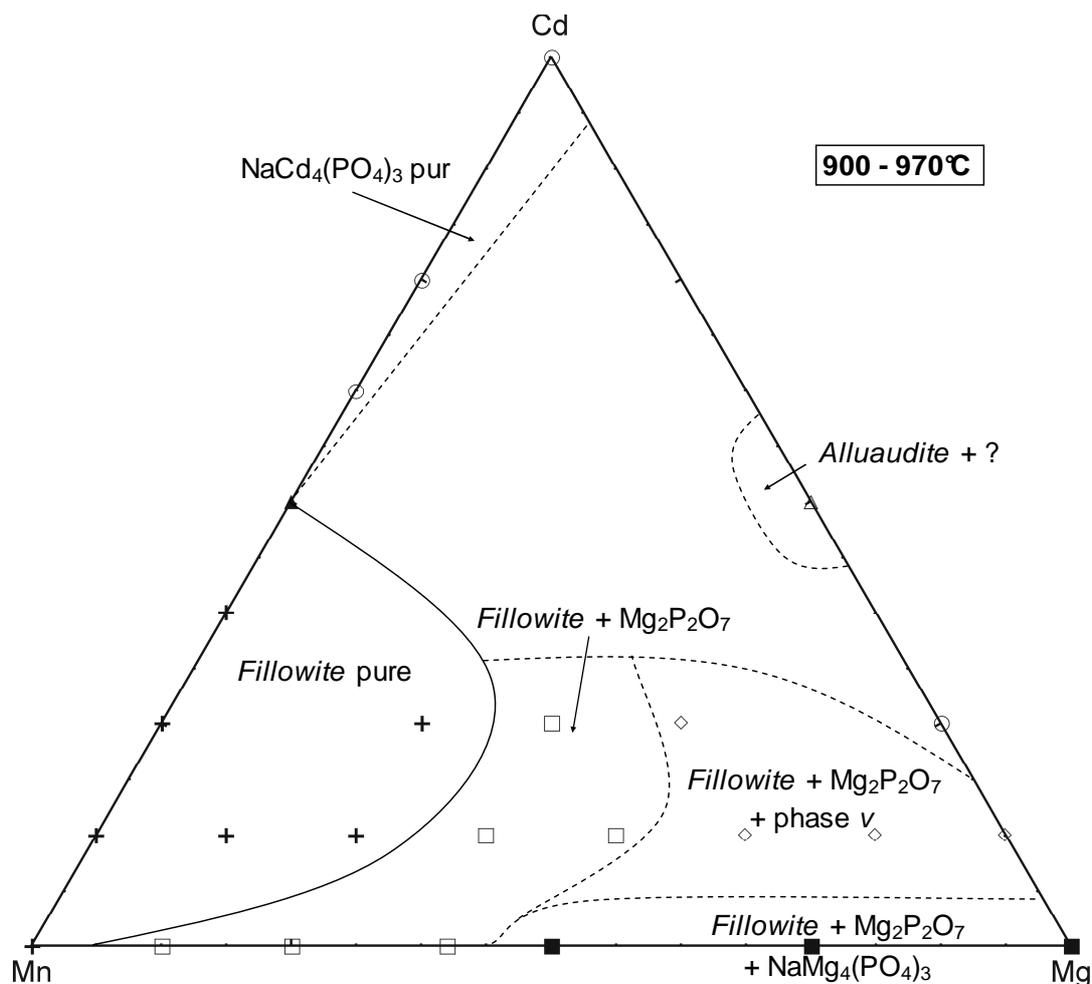


Figure 48.- Diagramme triangulaire Mn-Mg-Cd à 900 – 970°C. + = *fillowite* pure, □ = *fillowite* + Mg₂P₂O₇, ■ = *fillowite* + Mg₂P₂O₇ + NaMg₄(PO₄)₃, ◇ = *fillowite* + Mg₂P₂O₇ + phase v, ▲ = *alluaudite* + ?, △ = *fillowite* + NaCd₄(PO₄)₃ et ○ = NaCd₄(PO₄)₃ pur.

Les résultats obtenus sont présentés dans les Tableaux 21, 24, 28 et 30 et à la Figure 48 (T entre 900 et 970°C) ; les conditions expérimentales sous lesquelles ont été réalisées ces synthèses figurent en Annexes 3. On remarque que ces résultats sont plus complexes que dans le système précédent et dépendent fortement de la température. L'analyse par diffraction des rayons X met en évidence que seuls les composés Na₂(Mn_{1-x}Cd_x)₈(PO₄)₆ (x = 0 à 0,375), Na₂Cd(Mn_{1-x}Mg_x)₇(PO₄)₆ (x = 0 à 0,286 ; T = 970°C), ainsi que Na₂Cd₂(Mn_{1-x}Mg_x)₆(PO₄)₆ (x = 0 à 0,333 ; T = 970°C) sont constitués de *fillowite* pure (Tableaux 21, 24 et 28).

On distingue les échantillons de la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Cd_x)₈(PO₄)₆ par une couleur variant du beige rose pour les compositions riches en Mn, à blanc pour les termes riches en Cd. Les composés Na₂CdMg₇(PO₄)₆, Na₂Cd₂Mg₆(PO₄)₆ et Na₂Cd₄Mg₄(PO₄)₆ sont caractérisés par une couleur blanche. Les termes des solutions solides Na₂Cd(Mn_{1-x}Mg_x)₇(PO₄)₆ et Na₂Cd₂(Mn_{1-x}Mg_x)₆(PO₄)₆, contenant à la fois Mn et Mg, apparaissent, quant à eux, avec des couleurs variant du mauve clair au mauve foncé (basses températures) ou brun beige à beige rose (hautes températures).

7.1.1 La solution solide Na₂(Mn_{1-x}Cd_x)₈(PO₄)₆

L'incorporation de Cd dans ce système permet la synthèse de *fillowite* pure jusqu'à la composition Na₂(Mn₅Cd₃)(PO₄)₆ (de x = 0 à 0,375) (Tableau 21). Si l'on tente encore d'insérer du cadmium (x = 0,500), le composé NaCd₄(PO₄)₃ apparaît, en association avec la *fillowite*. Un traitement thermique a été réalisé afin de confirmer que ces deux phases ne sont pas polymorphes. Enfin, à partir de la composition Na₂(Mn₃Cd₅)(PO₄)₆ et jusqu'à la fin de la solution solide (x = 0,625 à 1), la *fillowite* n'est plus synthétisée et l'on observe uniquement le phosphate NaCd₄(PO₄)₃.

Tableau 21.- Résultats des synthèses par voie sèche réalisées à partir des compositions Na₂(Mn_{1-x}Cd_x)₈(PO₄)₆ (P = 1 atm).

| Composition | x | T (°C) | Composés synthétisés | n° |
|---|-------|--------|--|-----------|
| Na ₂ Mn ₈ (PO ₄) ₆ | 0 | 725 | <i>Fillowite</i> | FS149N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> | FS41N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> | FS156N |
| Na ₂ (Mn ₇ Cd)(PO ₄) ₆ | 0,125 | 700 | <i>Fillowite</i> | FS138N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> | FS98N(*) |
| Na ₂ (Mn ₆ Cd ₂)(PO ₄) ₆ | 0,250 | 700 | <i>Fillowite</i> | FS64N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> | FS67N(*) |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> | FS70N |
| Na ₂ (Mn ₅ Cd ₃)(PO ₄) ₆ | 0,375 | 700 | <i>Fillowite</i> | FS190N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> | FS192N(*) |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> | FS195N |
| Na ₂ (Mn ₄ Cd ₄)(PO ₄) ₆ | 0,500 | 700 | <i>Fillowite</i> + NaCd ₄ (PO ₄) ₃ | FS110N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> + NaCd ₄ (PO ₄) ₃ | FS73N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + NaCd ₄ (PO ₄) ₃ | FS113N |
| Na ₂ (Mn ₃ Cd ₅)(PO ₄) ₆ | 0,625 | 700 | NaCd ₄ (PO ₄) ₃ | FS191N |
| | | 800 | NaCd ₄ (PO ₄) ₃ | FS193N |
| | | 900 | NaCd ₄ (PO ₄) ₃ | FS196N |
| Na ₂ (Mn ₂ Cd ₆)(PO ₄) ₆ | 0,750 | 700 | NaCd ₄ (PO ₄) ₃ | FS111N |
| | | 800 | NaCd ₄ (PO ₄) ₃ | FS90N |
| | | 900 | NaCd ₄ (PO ₄) ₃ | FS114N |
| Na ₂ Cd ₈ (PO ₄) ₆ | 1 | 700 | NaCd ₄ (PO ₄) ₃ | FS112N |
| | | 800 | NaCd ₄ (PO ₄) ₃ | FS43N |
| | | 900 | NaCd ₄ (PO ₄) ₃ | FS115N |

(*) : échantillons dont l'affinement structural a été réalisé

Le remplacement de Mn par Cd, de rayon ionique plus grand (Tableau 60, p 125), provoque une augmentation des paramètres de maille (Tableau 22 - Figure 49). Cet accroissement se poursuit d'une manière presque linéaire jusqu'au taux de substitution $x = 0,500$, auquel $\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$ apparaît. L'absence d'une rupture de pente entre $x = 0,375$ (*fillowite* pure) et $x = 0,500$ (*fillowite* + $\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$) indique que Cd s'incorpore facilement dans la structure *fillowite*, jusqu'à un taux de substitution qui pourrait atteindre une valeur proche de 0,500. La Figure 49 nous apprend également que le paramètre cristallographique c augmente plus rapidement que le paramètre a , comme c'était le cas lors l'étude du système Na-Mn-Ca-Mg-(PO₄) et dans la littérature (Fransolet *et al.*, 1998 ; Hatert, 2002). Enfin, la similitude des paramètres cristallographiques des *fillowites* obtenues à partir de la composition de départ $\text{Na}_2(\text{Mn}_4\text{Cd}_4)(\text{PO}_4)_6$ à différentes températures (Tableau 22) prouve que l'incorporation de Mn dans la structure ne varie pas avec cette dernière.

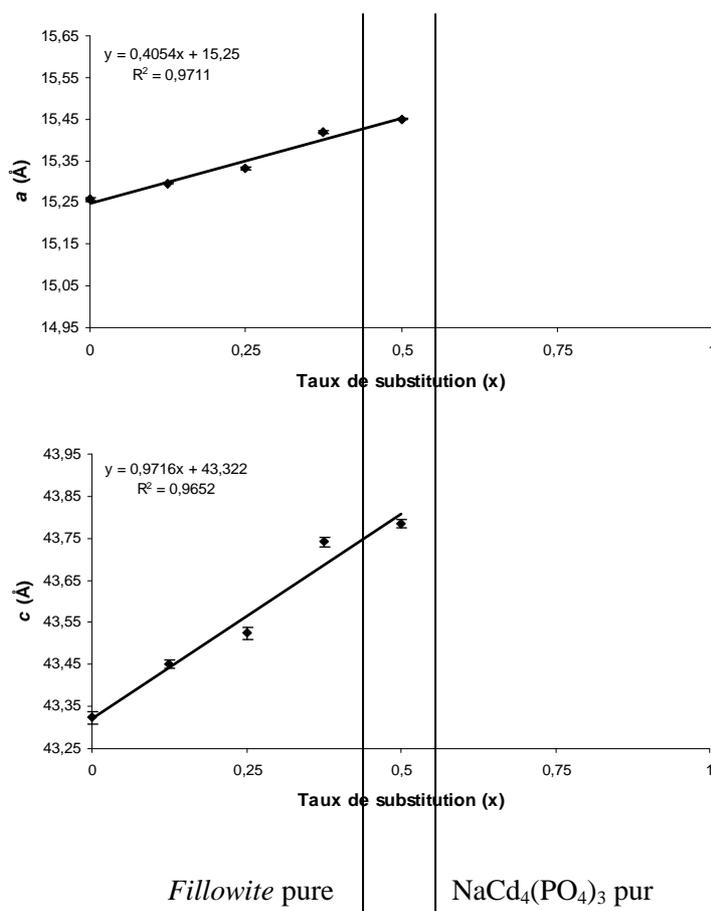


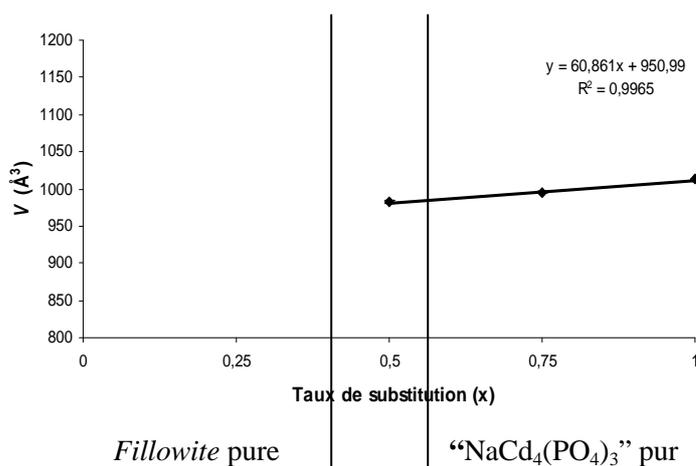
Figure 49.- Variations des paramètres cristallographiques en fonction du taux de substitution (x), dans les composés à structure *fillowite* de la solution solide $\text{Na}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Cd}_x)_8(\text{PO}_4)_6$ ($T = 800^\circ\text{C}$).

Tableau 22.- Paramètres cristallographiques des *fillowites* synthétisées par voie sèche de la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Cd_x)₈(PO₄)₆.

| N°/T(°C) | Composition de départ | a (Å) | c (Å) | Volume (Å ³) |
|---------------|---|-----------|-----------|--------------------------|
| FS41N/800(*) | Na ₂ Mn ₈ (PO ₄) ₆ | 15,258(2) | 43,32(2) | 8735(3) |
| FS98N/800(*) | Na ₂ (Mn ₇ Cd)(PO ₄) ₆ | 15,296(2) | 43,450(9) | 8804(2) |
| FS64N/700(*) | Na ₂ (Mn ₆ Cd ₂)(PO ₄) ₆ | 15,332(2) | 43,52(1) | 8861(3) |
| FS192N/800(*) | Na ₂ (Mn ₅ Cd ₃)(PO ₄) ₆ | 15,419(2) | 43,74(1) | 9006(3) |
| FS110N/700 | Na ₂ (Mn ₄ Cd ₄)(PO ₄) ₆ | 15,431(2) | 43,78(1) | 9029(3) |
| FS73N/800 | | 15,450(2) | 43,78(1) | 9051(2) |
| FS113N/900 | | 15,431(2) | 43,76(1) | 9025(3) |

(*) indique les *fillowites* pures

D'après la contraction de la maille du composé NaCd₄(PO₄)₃, quand le taux de substitution (x) diminue (x = 1 à 0,500), Mn s'introduit dans la structure NaCd₄(PO₄)₃ (Tableau 23 - Figure 50). L'absence de rupture de pente lors du passage de x = 0,750 [NaCd₄(PO₄)₃ pur] à 0,500 [NaCd₄(PO₄)₃ + *fillowite*] tend à prouver que Mn peut atteindre un taux de substitution proche de 0,500 dans la structure NaCd₄(PO₄)₃.

**Figure 50.-** Variations des paramètres de maille en fonction du taux de substitution (x), dans les composés à structure NaCd₄(PO₄)₃ de la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Cd_x)₈(PO₄)₆ (T = 800°C).**Tableau 23.-** Paramètres cristallographiques des composés isostructuraux de NaCd₄(PO₄)₃ dans la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Cd_x)₈(PO₄)₆, synthétisés par voie sèche.

| N°/T(°C) | Composition de départ | a (Å) | b (Å) | c (Å) | Volume (Å ³) |
|--------------|---|----------|-----------|-----------|--------------------------|
| FS43N/800(*) | Na ₂ Cd ₈ (PO ₄) ₆ | 6,629(1) | 15,101(6) | 10,113(3) | 1012,4(8) |
| FS90N/800(*) | Na ₂ (Mn ₂ Cd ₆)(PO ₄) ₆ | 6,572(2) | 15,040(9) | 10,072(4) | 996(1) |
| FS110N/700 | Na ₂ (Mn ₄ Cd ₄)(PO ₄) ₆ | 6,544(2) | 15,0(1) | 10,030(5) | 983(1) |
| FS73N/800 | | 6,537(3) | 14,98(1) | 10,027(6) | 982(2) |

(*) indique les composés à structure NaCd₄(PO₄)₃ purs

7.1.2 La solution solide Na₂Cd(Mn_{1-x}Mg_x)₇(PO₄)₆

L'incorporation de Mg dans la solution solide Na₂Cd(Mn_{1-x}Mg_x)₇(PO₄)₆ induit immédiatement l'apparition du composé Mg₂P₂O₇, en association avec la *fillowite* (Tableau 24), comme c'était le cas dans le système précédent (voir 6.1.3). La fusion de l'échantillon fait également disparaître cette impureté jusqu'à la composition de départ Na₂Cd(Mn₅Mg₂)(PO₄)₆ (x = 0,286). En incorporant plus de Mg, le composé Mg₂P₂O₇ persiste même après fusion de l'échantillon (T = 970°C). Pour les taux de substitution x = 0,429 et 1, de l'*alluaudite* en association avec de la *fillowite*, Mg₂P₂O₇ et une phase non identifiée ν (pour x = 1) sont présents à basse température (Figure 51). Lors de la montée en température, l'*alluaudite* disparaît au profit de la *fillowite*, Mg₂P₂O₇ (et la phase ν pour x = 1). Au taux de substitution x = 0,857, l'analyse par diffraction des rayons X a révélé de l'*alluaudite* + Mg₂P₂O₇ + phase ν à basse température (T = 700°C). Un mélange *fillowite*, *alluaudite*, Mg₂P₂O₇ et phase ν a été détecté à moyenne température pour ce même taux de substitution, et de la *fillowite* + Mg₂P₂O₇ + phase ν ont été obtenus à haute température (T = 900°C). Pour les taux de substitution x = 0,571 et 0,714, on a recensé un mélange *alluaudite* + Mg₂P₂O₇ (+ phase ν pour x = 0,714) à moyenne température (Photos 1 et 2) et un mélange *fillowite* + Mg₂P₂O₇ (+ phase ν pour x = 0,714) à haute température (Photos 3 et 4). L'absence d'échantillons synthétisés entre 800 et 900°C, pour ces taux de substitution, rend incertaine la position exacte des domaines de stabilité (Figure 51).

Tableau 24.- Résultats des synthèses par voie sèche réalisées à partir des compositions Na₂Cd(Mn_{1-x}Mg_x)₇(PO₄)₆ (P = 1 atm).

| Composition | x | T (°C) | Composés synthétisés | n° |
|---|-------|--------|---|--------------|
| Na ₂ CdMn ₇ (PO ₄) ₆ | 0 | 700 | <i>Fillowite</i> | FS138N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> | FS98N |
| Na ₂ Cd(Mn ₆ Mg)(PO ₄) ₆ | 0,143 | 700 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ | FS139N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ | FS99N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ | FS104N |
| | | 970 | <i>Fillowite</i> | FS142N* |
| Na ₂ Cd(Mn ₅ Mg ₂)(PO ₄) ₆ | 0,286 | 800 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ | FS103N |
| | | 970 | <i>Fillowite</i> | FS153N* |
| Na ₂ Cd(Mn ₄ Mg ₃)(PO ₄) ₆ | 0,429 | 700 | <i>Alluaudite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ + <i>Fillowite</i> | FS135N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ | FS122N |
| | | 970 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ | FS183N* |
| Na ₂ Cd(Mn ₃ Mg ₄)(PO ₄) ₆ | 0,571 | 800 | <i>Alluaudite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ | FS123N(**) |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ | FS134N* (**) |
| Na ₂ Cd(Mn ₂ Mg ₅)(PO ₄) ₆ | 0,714 | 800 | <i>Alluaudite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ + phase ν | FS124N(**) |
| | | 900 | Mg ₂ P ₂ O ₇ + <i>Fillowite</i> + phase ν | FS133N* (**) |
| Na ₂ Cd(MnMg ₆)(PO ₄) ₆ | 0,857 | 700 | <i>Alluaudite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ + phase ν | FS136N |
| | | 800 | <i>Alluaudite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ + <i>Fillowite</i> + phase ν | FS131N |
| Na ₂ CdMg ₇ (PO ₄) ₆ | 1 | 900 | Mg ₂ P ₂ O ₇ + <i>Fillowite</i> + phase ν | FS132N* |
| | | 700 | Mg ₂ P ₂ O ₇ + <i>Alluaudite</i> + <i>Fillowite</i> + phase ν | FS137N |
| | | 800 | Mg ₂ P ₂ O ₇ + phase ν + <i>Alluaudite</i> + <i>Fillowite</i> | FS46N |
| | | 900 | Mg ₂ P ₂ O ₇ + phase ν + <i>Fillowite</i> | FS109N* |

* indique la fusion de l'échantillon

(**) échantillon analysé à la microsonde électronique (Stuttgart - Allemagne)

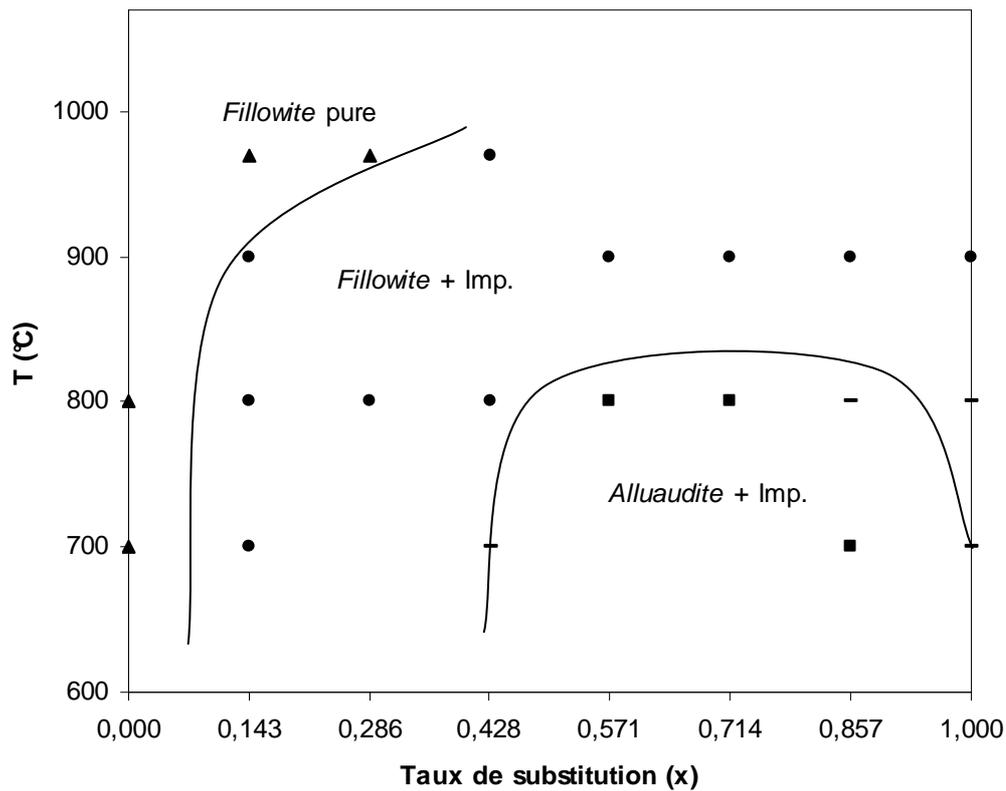


Figure 51.- Diagramme de phases : températures – taux de substitution (x), de la solution solide $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_7(\text{PO}_4)_6$. ▲ = *fillowites* pures, ● = *fillowites* + impuretés, ■ = *alluaudites* + impuretés, - = *alluaudites* + *fillowites* + impuretés.

En résumé, la Figure 51 nous permet de constater que :

- ✓ L'augmentation de la température favorise la synthèse de *fillowite* pure jusqu'à $x = 0,286$
- ✓ la *fillowite* est observée tout au long de la solution solide ($x = 0$ à 1), pour les moyennes et hautes températures
- ✓ l'*alluaudite* est présente à basses et moyennes températures, de $x = 0,428$ à 1

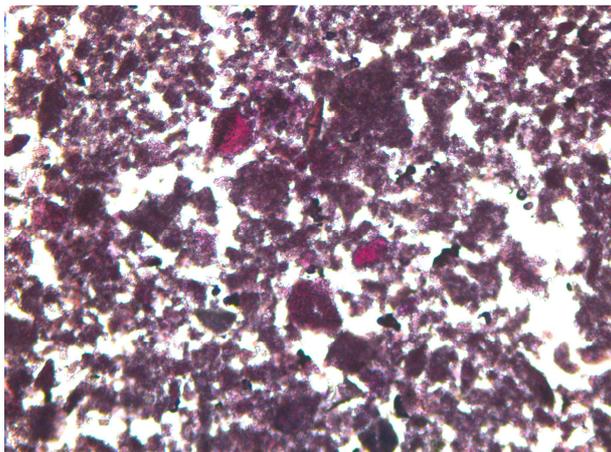


Photo 1.- Cristaux roses d'*alluaudites* au Cd (FS124N, microscope en transmission, lumière simplement polarisée, longueur de la photo = 2400 μ m).

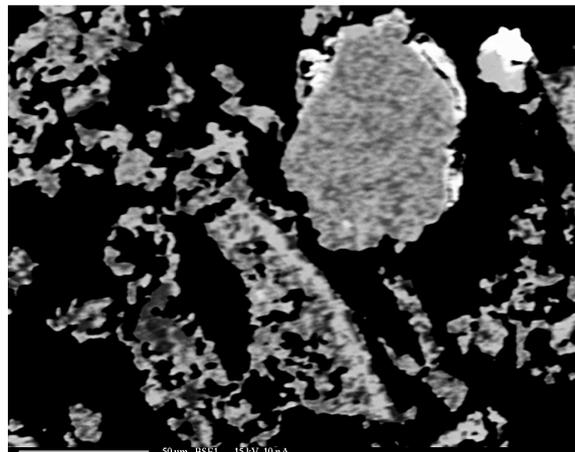


Photo 2.- Cristaux d'*alluaudites* (gris clair) en association intime avec Mg₂P₂O₇ (gris foncé) (FS124N, microscope électronique à balayage, électrons rétrodiffusés, 2 cm \approx 50 μ m).



Photo 3.- Cristaux transparents de *fillowites* au Cd (FS133N, microscope en transmission, lumière simplement polarisée, longueur de la photo = 2400 μ m).

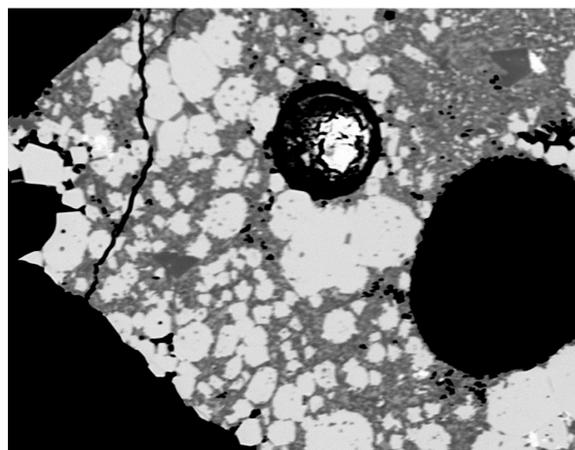


Photo 4.- Cristaux de *fillowites* (gris clair) associés avec Mg₂P₂O₇ (gris foncé) (FS133N, microscope électronique à balayage, électrons rétrodiffusés, 1,5 cm \approx 50 μ m).

La diminution constante des paramètres cristallographiques des *fillowites* (Tableau 26), due au remplacement de Mn par Mg, se poursuit alors que l'impureté Mg₂P₂O₇ est synthétisée dès $x = 0,143$ (800 et 900°C) et que sa proportion s'intensifie avec le taux de substitution (Tableaux 24 et 26 – Figure 52). Cela signifie que Mg s'incorpore aisément dans les *fillowites* dont le rapport Na/Cd = 2, ce qui est confirmé par la présence d'une *fillowite* dépourvue de Mn ($x = 1$). On note également que la température joue un rôle important dans l'incorporation de Mg, comme c'était le cas pour la solution solide Na₂Ca(Mn_{1-x}Mg_x)₇(PO₄)₆ (voir 6.1.3). En effet, pour une même composition, les dimensions de la maille diminuent quand la température augmente (Figure 52 – Tableau 26). La valeur absolue de la pente des droites de régression ($y = ax + b$) qui s'accroît avec la température confirme cette observation (Tableau 25). Pour les synthèses réalisées à 970°C, la *fillowite* pure a été détectée jusqu'au taux de substitution $x = 0,286$ (Tableau 24). C'est pourquoi les droites de régression pour cette température (Tableau 25) ont été calculées sur seulement 3 points, bien qu'il soit clair que la synthèse

de nouvelles *fillowites* pures à 970°C, ainsi que le calcul de leurs paramètres de maille, soient nécessaires afin d'augmenter la précision de ces droites.

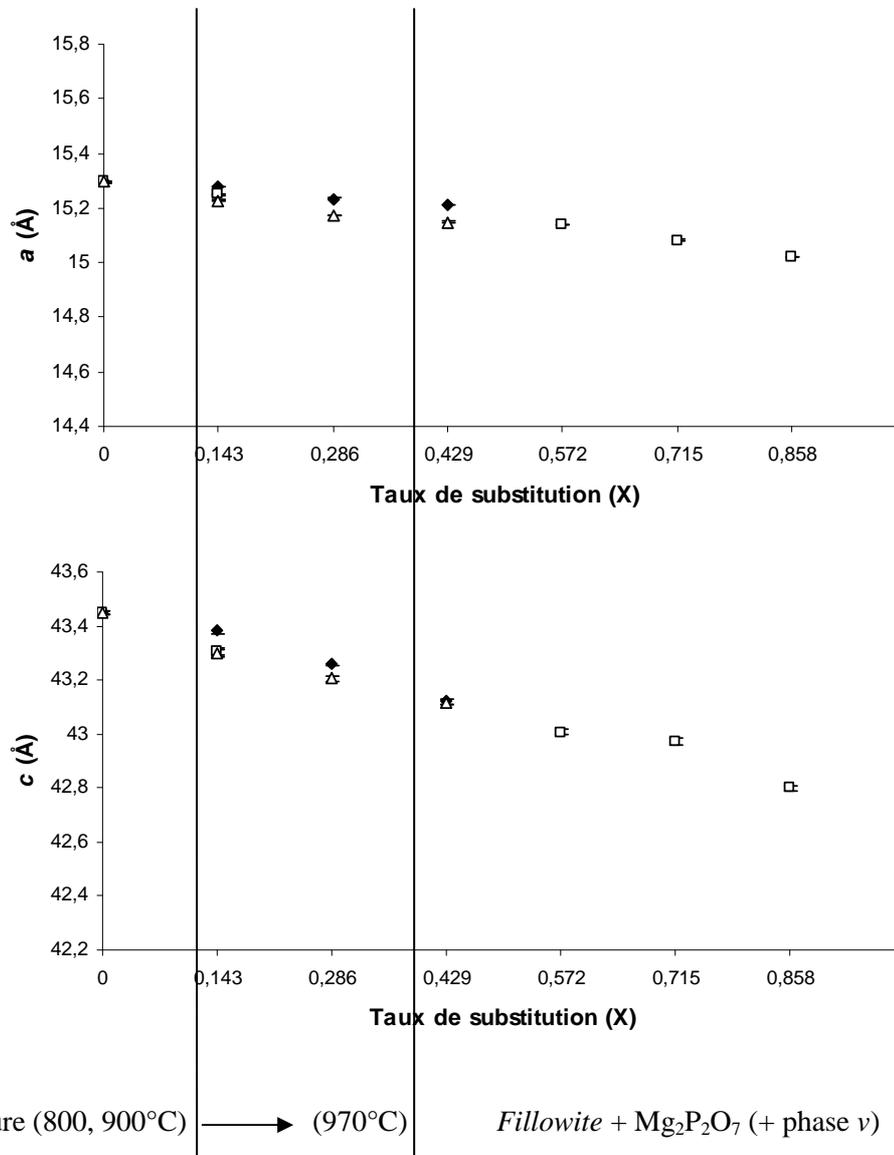


Figure 52.- Variations des paramètres de maille en fonction du taux de substitution (*x*), dans les composés à structure *fillowite*, obtenus dans la solution solide Na₂Cd(Mn_{7-7*x*}Mg_{7*x*})(PO₄)₆, à 800 (◆), 900 (□) et 970°C (Δ).

Tableau 25.- Equations des droites de régression mettant en relation les paramètres cristallographiques des composés à structure fillowite et le taux de substitution (x) dans la solution solide Na₂Cd(Mn_{7-7x}Mg_{7x})(PO₄)₆, aux différentes températures.

| | 800°C | 900°C | 970°C |
|------------------|---|---|---|
| <i>a</i> | y = -0,2054 x + 15,298 R ² = 0,9801 | y = -0,3114 x + 15,299 R ² = 0,9927 | y = -0,4289 x + 15,294 R ² = 0,9964 |
| <i>c</i> | y = -0,7785 x + 43,471 R ² = 0,9767 | y = -0,8499 x + 43,466 R ² = 0,9344 | y = -0,8533 x + 43,44 R ² = 0,9823 |
| Volume | y = -391,84 x + 8810,8 R ² = 0,9851 | y = -520,19 x + 8809,3 R ² = 0,9882 | y = -661,86 x + 8799,1 R ² = 0,9934 |
| Nombre de points | 4 | 6 | 3 |

Tableau 26.- Paramètres de maille des *fillowites*, synthétisées par voie sèche, de la solution solide Na₂Cd(Mn_{1-x}Mg_x)₇(PO₄)₆.

| N°/T(°C) | Composition de départ | <i>a</i> (Å) | <i>c</i> (Å) | Volume (Å ³) |
|---------------|---|--------------|--------------|--------------------------|
| FS98N/800(*) | Na ₂ CdMn ₇ (PO ₄) ₆ | 15,296(2) | 43,450(9) | 8804(2) |
| FS99N/800 | Na ₂ Cd(Mn ₆ Mg)(PO ₄) ₆ | 15,276(2) | 43,38(1) | 8768(3) |
| FS104N/900 | | 15,249(3) | 43,30(2) | 8721(3) |
| FS142N/970(*) | | 15,228(2) | 43,299(9) | 8696(2) |
| FS103N/800 | Na ₂ Cd(Mn ₅ Mg ₂)(PO ₄) ₆ | 15,234(2) | 43,260(9) | 8695(2) |
| FS153N/970(*) | | 15,173(2) | 43,206(8) | 8614(2) |
| FS122N/800 | Na ₂ Cd(Mn ₄ Mg ₃)(PO ₄) ₆ | 15,212(3) | 43,12(1) | 8641(3) |
| FS183N/970 | | 15,148(3) | 43,12(1) | 8569(3) |
| FS134N/900 | Na ₂ Cd(Mn ₃ Mg ₄)(PO ₄) ₆ | 15,139(2) | 43,006(9) | 8536(2) |
| FS133N/900 | Na ₂ Cd(Mn ₂ Mg ₅)(PO ₄) ₆ | 15,083(2) | 42,97(1) | 8466(3) |
| FS132N/900 | Na ₂ Cd(MnMg ₆)(PO ₄) ₆ | 15,019(2) | 42,800(8) | 8361(2) |
| FS109N/900 | Na ₂ CdMg ₇ (PO ₄) ₆ | 14,984(4) | 42,47(1) | 8259(4) |

(*) indique les *fillowites* pures

Lors du traitement des solutions solides Na₂Cd(Mn_{1-x}Mg_x)₇(PO₄)₆ et Na₂Cd₂(Mn_{1-x}Mg_x)₆(PO₄)₆, des phosphates à structure alluaudite ont été identifiés. Ils constituent une impureté majeure ou mineure accompagnant les *fillowites* (Tableaux 24 et 28). D'après le Tableau 27, on constate que les paramètres cristallographiques de ces composés à structure alluaudite sont très voisins pour les deux *alluaudites* détectées dans la solution solide Na₂Cd(Mn_{1-x}Mg_x)₇(PO₄)₆, alors que les compositions chimiques de départ ne le sont pas. L'absence de composés purs, entraînant par là un nombre restreint de mesures, ne nous permet pas de proposer une interprétation pertinente.

Tableau 27.- Paramètres cristallographiques des *alluaudites* synthétisées par voie sèche appartenant à la solution solide Na₂Cd(Mn_{1-x}Mg_x)₇(PO₄)₆.

| N°/T(°C) | Composition de départ | <i>a</i> (Å) | <i>b</i> (Å) | <i>c</i> (Å) | β (°) | Volume (Å ³) |
|------------|---|--------------|--------------|--------------|-----------|--------------------------|
| FS123N/800 | Na ₂ Cd(Mn ₃ Mg ₄)(PO ₄) ₆ | 11,847(9) | 12,561(9) | 6,495(5) | 114,38(6) | 880,3(7) |
| FS124N/800 | Na ₂ Cd(Mn ₂ Mg ₅)(PO ₄) ₆ | 11,853(9) | 12,556(6) | 6,494(5) | 114,40(6) | 880,2(7) |

7.1.3 La solution solide Na₂Cd₂(Mn_{1-x}Mg_x)₆(PO₄)₆

L'incorporation de Mg dans le système ($x = 0,33$) donne immédiatement lieu à la présence de *fillowite* + *alluaudite* en association avec Mg₂P₂O₇ à basse température ($T = 700^{\circ}\text{C}$) et à de la *fillowite* + Mg₂P₂O₇ à température intermédiaire ($T = 800^{\circ}\text{C}$) (Tableau 28 – Figure 53). La fusion de cet échantillon fait disparaître l'impureté pour ne laisser que la *fillowite* pure. La composition initiale Na₂Cd₂(Mn₂Mg₄)(PO₄)₆ ($x = 0,66$) présente de l'*alluaudite* + Mg₂P₂O₇ + phase ν à température intermédiaire ($T = 800^{\circ}\text{C}$) (Photos 5 et 6) et de la *fillowite* + Mg₂P₂O₇ + phase ν à haute température ($T = 970^{\circ}\text{C}$) (Photos 7 et 8). Contrairement à la solution solide précédente, la *fillowite* n'est plus observée au terme exempt de Mn de la solution solide Na₂Cd₂(Mn_{1-x}Mg_x)₆(PO₄)₆ ($x = 1$).

Tableau 28.- Résultats des synthèses par voie sèche réalisées à partir des compositions Na₂Cd₂(Mn_{1-x}Mg_x)₆(PO₄)₆ (P = 1 atm).

| Composition | x | T (°C) | Composés synthétisés | n° |
|---|------|--------|--|--------------|
| Na ₂ Cd ₂ Mn ₆ (PO ₄) ₆ | 0 | 700 | <i>Fillowite</i> | FS64N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> | FS67N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> | FS70N |
| Na ₂ Cd ₂ (Mn ₄ Mg ₂)(PO ₄) ₆ | 0,33 | 725 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ | FS148N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ | FS96N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> | FS280N* |
| | | 970 | <i>Fillowite</i> | FS154N* |
| Na ₂ Cd ₂ (Mn ₃ Mg ₃)(PO ₄) ₆ | 0,50 | 700 | <i>Alluaudite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ + phase ν | FS276N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ | FS277N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ | FS278N |
| | | 970 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ | FS238N* |
| Na ₂ Cd ₂ (Mn ₂ Mg ₄)(PO ₄) ₆ | 0,66 | 800 | <i>Alluaudite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ + phase ν | FS97N(**) |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ + phase ν | FS279N |
| | | 970 | <i>Fillowite</i> + Mg ₂ P ₂ O ₇ + phase ν | FS146N* (**) |
| Na ₂ Cd ₂ Mg ₆ (PO ₄) ₆ | 1 | 800 | <i>Alluaudite</i> + ? | FS205N |
| | | 900 | ? + phase ν + Mg ₂ P ₂ O ₇ + <i>Alluaudite</i> | FS275N |
| | | 950 | ? + phase ν + Mg ₂ P ₂ O ₇ | FS207N* |

* indique la fusion de l'échantillon

(**) échantillon analysé à la microsonde électronique (Stuttgart - Allemagne)

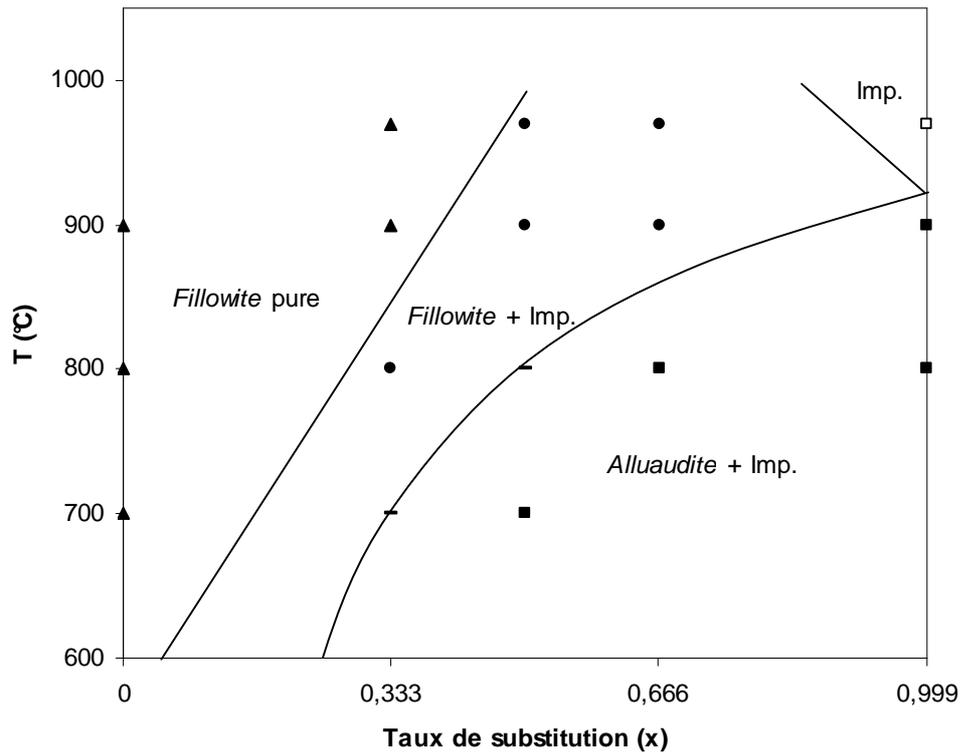


Figure 53.- Diagramme de phases : températures – taux de substitution (x), de la solution solide $\text{Na}_2\text{Cd}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_6(\text{PO}_4)_6$. ▲ = *fillowites* pures, ● = *fillowites* + impuretés, - = *alluaudites* + *fillowites* + impuretés, ■ = *alluaudites* + impuretés, □ = impuretés.

En résumé, la Figure 53 nous permet de constater que :

- ✓ une température élevée est favorable à la synthèse de *fillowite* pure jusqu'à $x = 0,33$
- ✓ la *fillowite* n'est pas observée au terme exempt de Mn de la solution solide ($x = 1$)
- ✓ l'*alluaudite* est présente à basse température, de $x = 0,33$ à 1

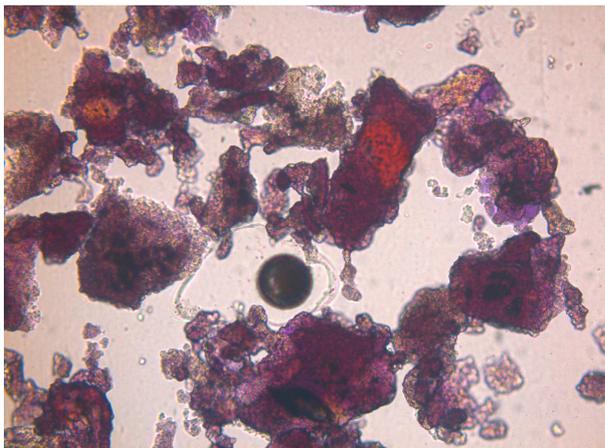


Photo 5.- Cristaux roses d'*alluaudites* au Cd (FS97N, microscope en transmission, lumière simplement polarisée, longueur de la photo = 2400 μm).

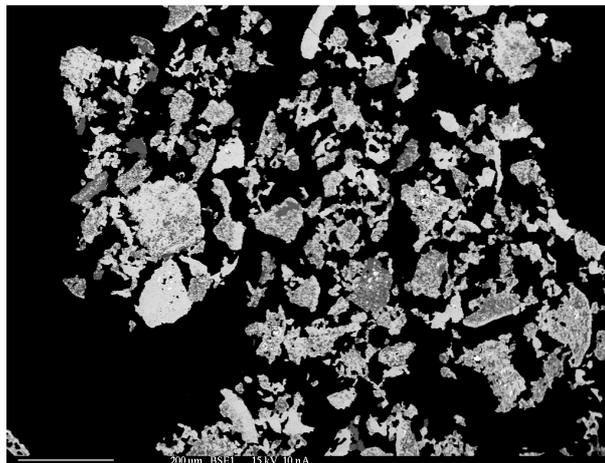


Photo 6.- Cristaux d'*alluaudites* (gris clair) en association intime avec Mg₂P₂O₇ (gris foncé) (FS97N, microscope électronique à balayage, électrons rétrodiffusés, 1,5 cm ≈ 200 μm).

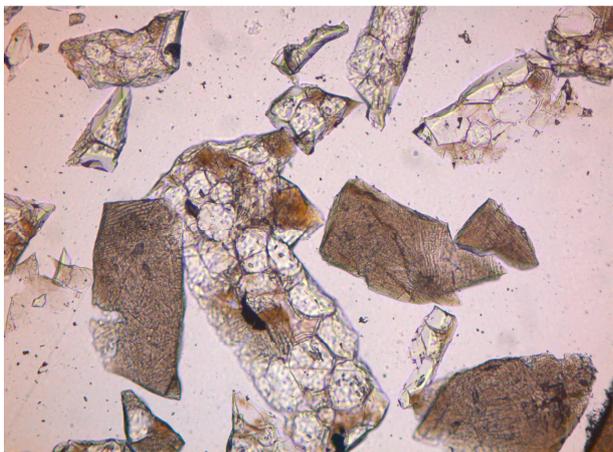


Photo 7.- Cristaux transparents de *fillowites* au Cd, en association avec des cristaux bruns de Mg₂P₂O₇. Les cristaux bruns isolés sont la phase indéterminée (FS146N, microscope en transmission, lumière simplement polarisée, longueur de la photo = 2400 μm).

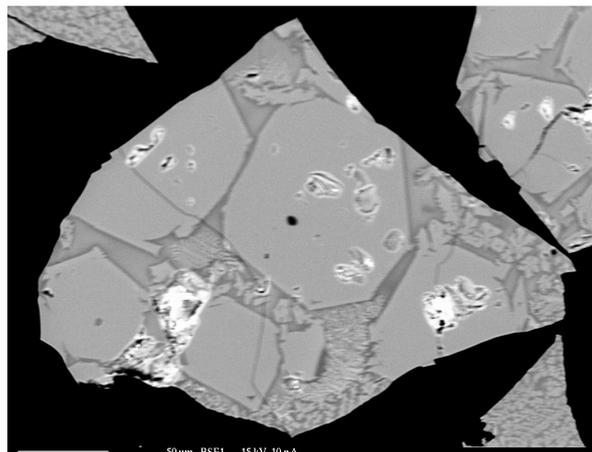


Photo 8.- Gros cristaux automorphes de *fillowites* (gris clair) associée avec Mg₂P₂O₇ (gris foncé) (FS146N, microscope électronique à balayage, électrons rétrodiffusés, 1 cm ≈ 50 μm).

La décroissance des paramètres cristallographiques des *fillowites* de la solution solide Na₂Cd₂(Mn_{1-x}Mg_x)₆(PO₄)₆ lorsque x augmente (Tableau 29), signifie que Mg s'insère facilement dans la structure, quand le rapport Na/Cd du système = 1 (Figure 54). Cependant, il n'y dominera pas puisque aucune *fillowite* n'a été détectée pour x = 1.

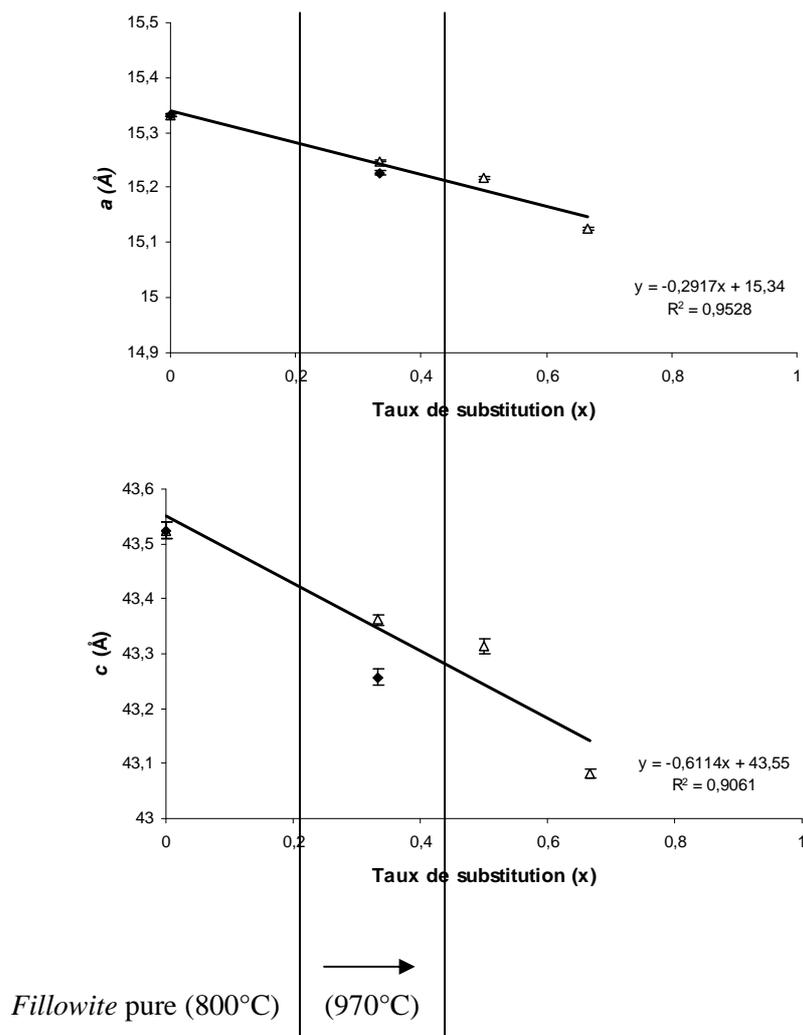


Figure 54.- Variations des paramètres cristallographiques en fonction du taux de substitution (*x*), dans les composés à structure *fillowite* obtenus dans la solution solide Na₂Cd₂(Mn_{1-x}Mg_x)₆(PO₄)₆, à 800 (◆) et 970°C (Δ).

Tableau 29.- Paramètres cristallographiques des *fillowites* synthétisées par voie sèche de la solution solide Na₂Cd₂(Mn_{1-x}Mg_x)₆(PO₄)₆.

| N°/T(°C) | Composition de départ | <i>a</i> (Å) | <i>c</i> (Å) | Volume (Å ³) |
|---------------|---|--------------|--------------|--------------------------|
| FS64N/700(*) | Na ₂ Cd ₂ Mn ₆ (PO ₄) ₆ | 15,332(2) | 43,52(1) | 8861(3) |
| FS96N/800 | Na ₂ Cd ₂ (Mn ₄ Mg ₂)(PO ₄) ₆ | 15,227(3) | 43,26(2) | 8686(4) |
| FS154N/970(*) | | 15,249(2) | 43,36(1) | 8732(2) |
| FS238N/970 | Na ₂ Cd ₂ (Mn ₃ Mg ₃)(PO ₄) ₆ | 15,218(3) | 43,31(1) | 8687(3) |
| FS146N/970 | Na ₂ Cd ₂ (Mn ₂ Mg ₄)(PO ₄) ₆ | 15,126(2) | 43,082(9) | 8536(2) |

(*) indique les *fillowites* pures

7.1.4 La solution solide Na₂Cd₄(Mn_{1-x}Mg_x)₄(PO₄)₆

Alors que la composition de départ Na₂Cd₄Mn₄(PO₄)₆ (x = 0) conduit à la formation de *fillowite* en association avec NaCd₄(PO₄)₃ (voir 7.1.1), l'échantillon dont le taux de substitution x = 1 est composé d'*alluaudite* + impureté non identifiée (Tableau 30). Le traitement thermique jusqu'à la fusion de cet échantillon ne fait pas apparaître de *fillowite*.

Tableau 30.- Résultats des synthèses par voie sèche réalisées à partir des compositions Na₂Cd₄(Mn_{1-x}Mg_x)₄(PO₄)₆ (P = 1 atm).

| Composition | x | T (°C) | Composés synthétisés | n° |
|---|---|--------|--|---------|
| Na ₂ Cd ₄ Mn ₄ (PO ₄) ₆ | 0 | 700 | <i>Fillowite</i> + NaCd ₄ (PO ₄) ₃ | FS110N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> + NaCd ₄ (PO ₄) ₃ | FS73N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + NaCd ₄ (PO ₄) ₃ | FS113N |
| Na ₂ Cd ₄ Mg ₄ (PO ₄) ₆ | 1 | 725 | <i>Alluaudite</i> + ? | FS160N |
| | | 800 | <i>Alluaudite</i> + ? | FS163N* |

* indique la fusion de l'échantillon

7.2 Affinement structural des *fillowites* de la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Cd_x)₈(PO₄)₆ (x = 0,125 ; 0,250 et 0,375) par la méthode de Rietveld

Les affinements structuraux par la méthode de Rietveld des composés Na₂(Mn_{1-x}Cd_x)₈(PO₄)₆ (x = 0,125 ; 0,250 et 0,375), dont le Tableau 31 reprend les conditions expérimentales, ont permis le calcul des paramètres structuraux et des distances et angles interatomiques repris dans les Tableaux 32 à 37.

| n° | FS98N | FS67N | FS192N |
|-------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Nombre de réflexions | 2098 | 2143 | 2166 |
| Paramètres affinés : | 136 | 144 | 147 |
| Position des sites | 119 | 119 | 119 |
| Occupation des sites | 6 | 11 | 14 |
| Facteurs de température | 0 | 0 | 0 |
| Paramètres de maille | 2 | 2 | 2 |
| Bruit de fond | 5 | 5 | 5 |
| Profil des réflexions | 1 | 4 | 4 |
| Point zéro (°2Théta) | 1 | 1 | 1 |
| Déplacement de l'échantillon | 1 | 1 | 1 |
| Transparence de l'échantillon | 0 | 0 | 0 |
| Facteur d'échelle | 1 | 1 | 1 |
| Orientation préférentielle | 0 | 0 | 0 |
| R_p (%) | 1,91 | 1,91 | 2,22 |
| R_{wp} (%) | 2,47 | 2,39 | 2,78 |
| R_{exp.} (%) | 1,74 | 1,99 | 2,19 |
| S (GooF) | 1,39 | 1,18 | 1,25 |
| R_{Bragg} (%) | 7,37 | 5,03 | 5,10 |
| a (Å) | 15,309(6) | 15,348(5) | 15,409(7) |
| c (Å) | 43,489(4) | 43,58(1) | 43,711(2) |
| V (Å³) | 8826,8(3) | 8890,3(4) | 8988,2(7) |

Tableau 31.- Conditions expérimentales de l'affinement structural des composés Na₂(Mn_{1-x}Cd_x)₈(PO₄)₆ (x = 0,125 ; 0,250 et 0,375) par la méthode de Rietveld.

Tableau 32.- Coordonnées fractionnaires (x , y , z), facteurs de température isotropes (B) et facteurs d'occupation (N) des sites cristallographiques du composé Na₂(Mn₇Cd)(PO₄)₆ à structure fillowite (FS98N).

| Site | Wyckoff | x | y | z | B (Å ²) | N |
|-------|---------|-----------|-----------|------------|-----------------------|---------|
| Mn1 | 3a | 0 | 0 | 0 | 1 | 0,15(3) |
| Cd1 | 3a | 0 | 0 | 0 | 1 | 0,02(3) |
| Mn2 | 3b | 0 | 0 | 0,5 | 1 | 0,15(3) |
| Cd2 | 3b | 0 | 0 | 0,5 | 1 | 0,02(3) |
| Mn3 | 6c | 0 | 0 | 0,0985(5) | 1 | 1/3 |
| Mn4 | 6c | 0 | 0 | 0,3257(7) | 1 | 1/3 |
| Mn5 | 6c | 0 | 0 | 0,3987(6) | 1 | 1/3 |
| Mn6 | 18f | 0,427(1) | 0,250(1) | 0,0505(3) | 1 | 0,91(1) |
| Cd6 | 18f | 0,427(1) | 0,250(1) | 0,0505(3) | 1 | 0,09(1) |
| Mn7 | 18f | 0,110(1) | 0,565(1) | 0,0352(3) | 1 | 1 |
| Mn8 | 18f | 0,0063(9) | 0,326(1) | 0,0841(4) | 1 | 1 |
| Mn9 | 18f | 0,261(1) | 0,330(1) | 0,0852(4) | 1 | 1 |
| Mn10 | 18f | 0,567(1) | 0,082(1) | 0,1208(3) | 1 | 1 |
| Mn11 | 18f | 0,223(1) | 0,112(1) | 0,1350(3) | 1 | 1 |
| Na12 | 18f | 0,2636(6) | 0,2846(7) | 0,0020(2) | 1 | 0,61(1) |
| Cd12 | 18f | 0,2636(6) | 0,2846(7) | 0,0020(2) | 1 | 0,39(1) |
| Na13 | 6c | 0 | 0 | 0,174(1) | 1 | 0,31(1) |
| Cd13 | 6c | 0 | 0 | 0,174(1) | 1 | 0,02(1) |
| Na21 | 6c | 0 | 0 | 0,250(1) | 1 | 1/3 |
| Na31 | 18f | 0,079(1) | 0,437(1) | 0,1644(4) | 1 | 0,85(1) |
| Cd31 | 18f | 0,079(1) | 0,437(1) | 0,1644(4) | 1 | 0,15(1) |
| P(1) | 18f | 0,187(2) | 0,432(2) | 0,0276(5) | 1 | 1 |
| P(2) | 18f | 0,534(1) | 0,109(2) | 0,0396(4) | 1 | 1 |
| P(3) | 18f | 0,539(1) | 0,090(2) | 0,1990(5) | 1 | 1 |
| P(4) | 18f | 0,218(1) | 0,119(2) | 0,2066(5) | 1 | 1 |
| P(5) | 18f | 0,219(2) | 0,471(2) | 0,2233(5) | 1 | 1 |
| P(6) | 18f | 0,466(2) | 0,220(2) | 0,2834(5) | 1 | 1 |
| O(1) | 18f | 0,156(3) | 0,390(2) | -0,0071(8) | 1 | 1 |
| O(2) | 18f | 0,260(3) | 0,542(3) | 0,0334(8) | 1 | 1 |
| O(3) | 18f | 0,250(3) | 0,381(3) | 0,040(1) | 1 | 1 |
| O(4) | 18f | 0,073(2) | 0,398(2) | 0,0373(9) | 1 | 1 |
| O(5) | 18f | 0,454(3) | 0,123(3) | 0,0621(7) | 1 | 1 |
| O(6) | 18f | 0,550(2) | 0,032(3) | 0,0465(8) | 1 | 1 |
| O(7) | 18f | 0,627(3) | 0,206(3) | 0,0419(9) | 1 | 1 |
| O(8) | 18f | 0,482(3) | 0,105(3) | 0,0065(8) | 1 | 1 |
| O(9) | 18f | 0,543(2) | 0,025(2) | 0,1732(9) | 1 | 1 |
| O(10) | 18f | 0,618(3) | 0,209(3) | 0,1899(8) | 1 | 1 |
| O(11) | 18f | 0,447(3) | 0,091(3) | 0,2108(8) | 1 | 1 |
| O(12) | 18f | 0,560(2) | 0,049(2) | 0,2269(8) | 1 | 1 |
| O(13) | 18f | 0,233(3) | 0,055(3) | 0,1780(8) | 1 | 1 |
| O(14) | 18f | 0,118(2) | 0,134(2) | 0,2066(9) | 1 | 1 |
| O(15) | 18f | 0,886(3) | 0,236(3) | 0,1158(9) | 1 | 1 |
| O(16) | 18f | 0,198(2) | 0,045(2) | 0,2331(8) | 1 | 1 |
| O(17) | 18f | 0,317(3) | 0,543(3) | 0,1965(8) | 1 | 1 |
| O(18) | 18f | 0,112(3) | 0,393(3) | 0,2146(9) | 1 | 1 |
| O(19) | 18f | 0,250(3) | 0,380(2) | 0,2246(9) | 1 | 1 |
| O(20) | 18f | 0,276(3) | 0,532(3) | 0,2520(8) | 1 | 1 |
| O(21) | 18f | 0,498(2) | 0,241(3) | 0,2454(8) | 1 | 1 |
| O(22) | 18f | 0,389(2) | 0,104(3) | 0,2705(9) | 1 | 1 |
| O(23) | 18f | 0,416(3) | 0,296(2) | 0,2839(9) | 1 | 1 |
| O(24) | 18f | 0,529(2) | 0,237(3) | 0,3092(9) | 1 | 1 |

Tableau 33.- Coordonnées fractionnaires (x , y , z), facteurs de température isotropes (B) et facteurs d'occupation (N) des sites cristallographiques du composé Na₂(Mn₆Cd₂)(PO₄)₆ à structure fillowite (FS67N).

| Site | Wyckoff | x | y | z | B (Å ²) | N |
|-------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------------------|---------|
| Mn1 | 3a | 0 | 0 | 0 | 1 | 0,11(4) |
| Cd1 | 3a | 0 | 0 | 0 | 1 | 0,06(4) |
| Mn2 | 3b | 0 | 0 | 0,5 | 1 | 0,13(4) |
| Cd2 | 3b | 0 | 0 | 0,5 | 1 | 0,03(4) |
| Mn3 | 6c | 0 | 0 | 0,0965(7) | 1 | 1/3 |
| Mn4 | 6c | 0 | 0 | 0,329(3) | 1 | 1/3 |
| Mn5 | 6c | 0 | 0 | 0,3980(6) | 1 | 0,28(2) |
| Cd5 | 6c | 0 | 0 | 0,3980(6) | 1 | 0,05(2) |
| Mn6 | 18f | 0,428(1) | 0,251(1) | 0,0515(3) | 1 | 0,86(2) |
| Cd6 | 18f | 0,428(1) | 0,251(1) | 0,0515(3) | 1 | 0,14(2) |
| Mn7 | 18f | 0,110(1) | 0,564(1) | 0,0349(3) | 1 | 0,85(2) |
| Cd7 | 18f | 0,110(1) | 0,564(1) | 0,0349(3) | 1 | 0,15(2) |
| Mn8 | 18f | 0,008(1) | 0,331(2) | 0,0830(5) | 1 | 1 |
| Mn9 | 18f | 0,269(1) | 0,340(1) | 0,0849(4) | 1 | 0,87(1) |
| Cd9 | 18f | 0,269(1) | 0,340(1) | 0,0849(4) | 1 | 0,13(1) |
| Mn10 | 18f | 0,568(1) | 0,082(1) | 0,1215(3) | 1 | 0,84(2) |
| Cd10 | 18f | 0,568(1) | 0,082(1) | 0,1215(3) | 1 | 0,16(2) |
| Mn11 | 18f | 0,224(1) | 0,116(1) | 0,1341(4) | 1 | 0,91(2) |
| Cd11 | 18f | 0,224(1) | 0,116(1) | 0,1341(4) | 1 | 0,09(2) |
| Na12 | 18f | 0,2655(7) | 0,2854(8) | 0,0008(3) | 1 | 0,59(1) |
| Cd12 | 18f | 0,2655(7) | 0,2854(8) | 0,0008(3) | 1 | 0,41(1) |
| Na13 | 6c | 0 | 0 | 0,1743(9) | 1 | 0,29(2) |
| Cd13 | 6c | 0 | 0 | 0,1743(9) | 1 | 0,04(2) |
| Na21 | 6c | 0 | 0 | 0,244(1) | 1 | 1/3 |
| Na31 | 18f | 0,076(1) | 0,437(1) | 0,1650(5) | 1 | 0,83(1) |
| Cd31 | 18f | 0,076(1) | 0,437(1) | 0,1650(4) | 1 | 0,17(1) |
| P(1) | 18f | 0,196(2) | 0,433(2) | 0,0282(6) | 1 | 1 |
| P(2) | 18f | 0,532(2) | 0,120(2) | 0,0396(6) | 1 | 1 |
| P(3) | 18f | 0,538(2) | 0,086(2) | 0,1996(7) | 1 | 1 |
| P(4) | 18f | 0,226(2) | 0,129(2) | 0,2063(6) | 1 | 1 |
| P(5) | 18f | 0,226(2) | 0,467(2) | 0,2230(6) | 1 | 1 |
| P(6) | 18f | 0,460(2) | 0,220(2) | 0,2808(7) | 1 | 1 |
| O(1) | 18f | 0,156(3) | 0,396(3) | -0,004(1) | 1 | 1 |
| O(2) | 18f | 0,253(4) | 0,538(3) | 0,025(1) | 1 | 1 |
| O(3) | 18f | 0,261(3) | 0,391(3) | 0,038(1) | 1 | 1 |
| O(4) | 18f | 0,088(3) | 0,399(3) | 0,040(1) | 1 | 1 |
| O(5) | 18f | 0,455(3) | 0,131(3) | 0,0649(7) | 1 | 1 |
| O(6) | 18f | 0,550(3) | 0,048(3) | 0,0480(9) | 1 | 1 |
| O(7) | 18f | 0,633(3) | 0,212(3) | 0,0396(9) | 1 | 1 |
| O(8) | 18f | 0,471(3) | 0,087(3) | 0,0075(9) | 1 | 1 |
| O(9) | 18f | 0,541(3) | 0,028(3) | 0,167(1) | 1 | 1 |
| O(10) | 18f | 0,636(4) | 0,208(4) | 0,197(1) | 1 | 1 |
| O(11) | 18f | 0,444(3) | 0,094(3) | 0,209(1) | 1 | 1 |
| O(12) | 18f | 0,552(3) | 0,044(3) | 0,2296(9) | 1 | 1 |
| O(13) | 18f | 0,220(3) | 0,054(3) | 0,183(1) | 1 | 1 |
| O(14) | 18f | 0,125(3) | 0,133(3) | 0,2078(9) | 1 | 1 |
| O(15) | 18f | 0,899(3) | 0,237(3) | 0,118(1) | 1 | 1 |
| O(16) | 18f | 0,197(3) | 0,059(3) | 0,2342(9) | 1 | 1 |
| O(17) | 18f | 0,291(4) | 0,542(3) | 0,1950(9) | 1 | 1 |
| O(18) | 18f | 0,116(3) | 0,396(3) | 0,212(1) | 1 | 1 |
| O(19) | 18f | 0,245(3) | 0,364(3) | 0,225(1) | 1 | 1 |
| O(20) | 18f | 0,269(3) | 0,519(3) | 0,253(1) | 1 | 1 |
| O(21) | 18f | 0,503(3) | 0,218(3) | 0,250(1) | 1 | 1 |
| O(22) | 18f | 0,387(3) | 0,090(4) | 0,271(1) | 1 | 1 |
| O(23) | 18f | 0,428(3) | 0,301(3) | 0,283(1) | 1 | 1 |
| O(24) | 18f | 0,525(3) | 0,226(4) | 0,309(1) | 1 | 1 |

Tableau 34.- Coordonnées fractionnaires (x , y , z), facteurs de température isotropes (B) et facteurs d'occupation (N) des sites cristallographiques du composé Na₂(Mn₅Cd₃)(PO₄)₆ à structure fillowite (FS192N).

| Site | Wyckoff | x | y | z | B (Å ²) | N |
|-------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------------------|---------|
| Mn1 | 3a | 0 | 0 | 0 | 1 | 0,08(4) |
| Cd1 | 3a | 0 | 0 | 0 | 1 | 0,09(4) |
| Mn2 | 3b | 0 | 0 | 0,5 | 1 | 0,10(5) |
| Cd2 | 3b | 0 | 0 | 0,5 | 1 | 0,07(5) |
| Mn3 | 6c | 0 | 0 | 0,0966(5) | 1 | 0,22(3) |
| Cd3 | 6c | 0 | 0 | 0,0966(5) | 1 | 0,11(3) |
| Mn4 | 6c | 0 | 0 | 0,3253(6) | 1 | 0,25(3) |
| Cd4 | 6c | 0 | 0 | 0,3253(6) | 1 | 0,09(3) |
| Mn5 | 6c | 0 | 0 | 0,3981(6) | 1 | 0,29(3) |
| Cd5 | 6c | 0 | 0 | 0,3981(6) | 1 | 0,05(3) |
| Mn6 | 18f | 0,427(1) | 0,246(1) | 0,0480(4) | 1 | 0,64(2) |
| Cd6 | 18f | 0,427(1) | 0,246(1) | 0,0480(4) | 1 | 0,36(2) |
| Mn7 | 18f | 0,108(1) | 0,570(1) | 0,0348(3) | 1 | 0,68(2) |
| Cd7 | 18f | 0,108(1) | 0,570(1) | 0,0348(3) | 1 | 0,32(2) |
| Mn8 | 18f | 0,0094(9) | 0,332(1) | 0,0844(4) | 1 | 0,74(2) |
| Cd8 | 18f | 0,0094(9) | 0,332(1) | 0,0844(4) | 1 | 0,26(2) |
| Mn9 | 18f | 0,2616(9) | 0,322(1) | 0,0836(5) | 1 | 0,71(2) |
| Cd9 | 18f | 0,2616(9) | 0,322(1) | 0,0836(5) | 1 | 0,29(2) |
| Mn10 | 18f | 0,567(1) | 0,084(1) | 0,1198(4) | 1 | 0,76(2) |
| Cd10 | 18f | 0,567(1) | 0,084(1) | 0,1198(4) | 1 | 0,24(2) |
| Mn11 | 18f | 0,220(1) | 0,106(1) | 0,1331(3) | 1 | 0,78(2) |
| Cd11 | 18f | 0,220(1) | 0,106(1) | 0,1331(3) | 1 | 0,22(2) |
| Na12 | 18f | 0,2608(8) | 0,2832(9) | 0,0014(3) | 1 | 0,55(1) |
| Cd12 | 18f | 0,2608(8) | 0,2832(9) | 0,0014(3) | 1 | 0,45(1) |
| Na13 | 6c | 0 | 0 | 0,176(1) | 1 | 0,31(2) |
| Cd13 | 6c | 0 | 0 | 0,176(1) | 1 | 0,02(2) |
| Na21 | 6c | 0 | 0 | 0,247(1) | 1 | 1/3 |
| Na31 | 18f | 0,081(1) | 0,438(1) | 0,1652(5) | 1 | 0,87(1) |
| Cd31 | 18f | 0,081(1) | 0,438(1) | 0,1652(5) | 1 | 0,13(1) |
| P(1) | 18f | 0,199(2) | 0,430(2) | 0,0267(7) | 1 | 1 |
| P(2) | 18f | 0,533(2) | 0,101(2) | 0,0406(6) | 1 | 1 |
| P(3) | 18f | 0,550(2) | 0,096(2) | 0,1985(6) | 1 | 1 |
| P(4) | 18f | 0,194(2) | 0,108(2) | 0,2061(6) | 1 | 1 |
| P(5) | 18f | 0,222(2) | 0,467(2) | 0,2215(8) | 1 | 1 |
| P(6) | 18f | 0,466(3) | 0,222(3) | 0,2797(7) | 1 | 1 |
| O(1) | 18f | 0,137(4) | 0,378(5) | 0,006(1) | 1 | 1 |
| O(2) | 18f | 0,279(4) | 0,545(3) | 0,036(1) | 1 | 1 |
| O(3) | 18f | 0,224(4) | 0,356(4) | 0,040(1) | 1 | 1 |
| O(4) | 18f | 0,101(3) | 0,418(3) | 0,036(1) | 1 | 1 |
| O(5) | 18f | 0,454(4) | 0,121(3) | 0,063(1) | 1 | 1 |
| O(6) | 18f | 0,561(4) | 0,041(4) | 0,049(1) | 1 | 1 |
| O(7) | 18f | 0,643(4) | 0,217(4) | 0,040(1) | 1 | 1 |
| O(8) | 18f | 0,499(4) | 0,114(4) | 0,008(1) | 1 | 1 |
| O(9) | 18f | 0,542(5) | 0,051(4) | 0,166(1) | 1 | 1 |
| O(10) | 18f | 0,648(4) | 0,215(3) | 0,188(1) | 1 | 1 |
| O(11) | 18f | 0,441(3) | 0,082(3) | 0,206(1) | 1 | 1 |
| O(12) | 18f | 0,565(4) | 0,057(3) | 0,225(1) | 1 | 1 |
| O(13) | 18f | 0,240(4) | 0,066(3) | 0,188(1) | 1 | 1 |
| O(14) | 18f | 0,102(3) | 0,126(3) | 0,220(1) | 1 | 1 |
| O(15) | 18f | 0,846(4) | 0,229(4) | 0,130(1) | 1 | 1 |
| O(16) | 18f | 0,191(4) | 0,031(3) | 0,239(1) | 1 | 1 |
| O(17) | 18f | 0,237(4) | 0,521(4) | 0,198(1) | 1 | 1 |
| O(18) | 18f | 0,100(4) | 0,395(3) | 0,207(1) | 1 | 1 |
| O(19) | 18f | 0,259(3) | 0,384(3) | 0,224(1) | 1 | 1 |
| O(20) | 18f | 0,294(3) | 0,536(3) | 0,248(1) | 1 | 1 |
| O(21) | 18f | 0,493(3) | 0,218(4) | 0,248(1) | 1 | 1 |
| O(22) | 18f | 0,399(4) | 0,128(3) | 0,270(1) | 1 | 1 |
| O(23) | 18f | 0,425(3) | 0,315(4) | 0,280(1) | 1 | 1 |
| O(24) | 18f | 0,531(3) | 0,259(4) | 0,3116(9) | 1 | 1 |

Tableau 35.- Distances interatomiques (Å) et angles O-P-O (°) pour le composé Na₂(Mn₇Cd)(PO₄)₆ (FS98N) à structure fillowite.

| | | | | | |
|----------------|-------------------|----------------|-------------------|----------------|-------------------|
| Mn1-O(24) x 6 | 2,15(3) | Mn2-O(17) x 6 | 2,20(4) | Mn3-O(21) x 3 | 2,28(3) |
| Moyenne | 2,15 | Moyenne | 2,20 | Mn3-O(10) x 3 | 2,57(4) |
| | | | | Moyenne | 2,42(0,21) |
| Mn4-O(7) x 3 | 2,28(4) | Mn5-O(20) x 3 | 1,93(3) | Mn6-O(22) | 2,21(2) |
| Mn4-O(2) x 3 | 2,44(4) | Mn5-O(2) x 3 | 2,17(4) | Mn6-O(1) | 1,95(4) |
| Moyenne | 2,36(0,11) | Moyenne | 2,05(0,17) | Mn6-O(7) | 2,17(4) |
| | | | | Mn6-O(16) | 2,25(4) |
| | | | | Mn6-O(5) | 2,24(3) |
| | | | | Mn6-O(6) | 2,75(4) |
| | | | | Mn6-O(23) | 3,02(3) |
| | | | | Moyenne | 2,37(0,37) |
| Mn7-O(20) | 2,34(3) | Mn8-O(19) | 2,16(4) | Mn9-O(11) | 1,99(4) |
| Mn7-O(8) | 2,03(4) | Mn8-O(4) | 2,30(4) | Mn9-O(12) | 2,29(3) |
| Mn7-O(6) | 1,98(2) | Mn8-O(15) | 2,15(4) | Mn9-O(22) | 1,94(4) |
| Mn7-O(2) | 2,43(3) | Mn8-O(12) | 2,17(3) | Mn9-O(18) | 2,35(4) |
| Mn7-O(4) | 2,33(3) | Mn8-O(23) | 2,13(4) | Mn9-O(3) | 2,17(5) |
| Mn7-O(3) | 2,69(4) | Mn8-O(5) | 2,24(2) | Moyenne | 2,15(0,18) |
| Mn7-O(2) | 2,71(4) | Moyenne | 2,19(0,06) | | |
| Moyenne | 2,36(0,29) | | | | |
| Mn10-O(16) | 2,16(3) | Mn11-O(15) | 2,10(3) | Na12-O(3) | 2,29(4) |
| Mn10-O(14) | 1,96(3) | Mn11-O(13) | 2,10(4) | Na12-O(1) | 2,43(3) |
| Mn10-O(18) | 2,09(4) | Mn11-O(10) | 2,40(4) | Na12-O(23) | 2,34(4) |
| Mn10-O(9) | 2,40(4) | Mn11-O(11) | 2,10(4) | Na12-O(4) | 2,50(3) |
| Mn10-O(19) | 2,21(3) | Mn11-O(21) | 2,18(4) | Na12-O(24) | 2,72(4) |
| Mn10-O(13) | 2,54(3) | Mn11-O(13) | 3,07(4) | Na12-O(8) | 2,66(4) |
| Moyenne | 2,23(0,21) | Moyenne | 2,32(0,38) | Na12-O(22) | 2,82(4) |
| | | | | Na12-O(1) | 2,84(3) |
| | | | | Moyenne | 2,57(0,21) |
| Na13-O(10) x 3 | 2,14(4) | Na21-O(7) x 3 | 2,51(5) | Na31-O(19) | 2,55(4) |
| Na13-O(14) x 3 | 2,40(4) | Na21-O(14) x 3 | 2,69(5) | Na31-O(9) | 2,39(3) |
| Moyenne | 2,27(0,18) | Na21-O(16) x 3 | 2,84(3) | Na31-O(9) | 2,50(2) |
| | | Moyenne | 2,68(0,17) | Na31-O(18) | 2,41(4) |
| | | | | Na31-O(17) | 2,28(4) |
| | | | | Na31-O(11) | 3,03(3) |
| | | | | Moyenne | 2,53(0,26) |

Tableau 35 (suite). Distances interatomiques (Å) et angles O-P-O (°) pour le composé Na₂(Mn₇Cd)(PO₄)₆ (FS98N) à structure fillowite.

| | | | |
|----------------|-------------------|------------------|----------------|
| P(1)-O(3) | 1,60(3) | O(3)-P(1)-O(4) | 125(2) |
| P(1)-O(4) | 1,60(3) | O(3)-P(1)-O(2) | 103(2) |
| P(1)-O(2) | 1,49(4) | O(3)-P(1)-O(1) | 104(2) |
| P(1)-O(1) | 1,62(4) | O(4)-P(1)-O(2) | 111(2) |
| Moyenne | 1,58(0,06) | O(4)-P(1)-O(1) | 94(2) |
| | | O(2)-P(1)-O(1) | 121(2) |
| | | Moyenne | 110(12) |
| P(2)-O(8) | 1,63(4) | O(8)-P(2)-O(5) | 99(1) |
| P(2)-O(5) | 1,66(3) | O(8)-P(2)-O(6) | 117(2) |
| P(2)-O(6) | 1,36(4) | O(8)-P(2)-O(7) | 108(2) |
| P(2)-O(7) | 1,46(4) | O(5)-P(2)-O(6) | 117(2) |
| Moyenne | 1,53(0,14) | O(5)-P(2)-O(7) | 104(2) |
| | | O(6)-P(2)-O(7) | 111(2) |
| | | Moyenne | 109(7) |
| P(3)-O(11) | 1,49(2) | O(11)-P(3)-O(12) | 97(2) |
| P(3)-O(12) | 1,47(4) | O(11)-P(3)-O(9) | 127(2) |
| P(3)-O(9) | 1,52(4) | O(11)-P(3)-O(10) | 105(2) |
| P(3)-O(10) | 1,64(4) | O(12)-P(3)-O(9) | 104(2) |
| Moyenne | 1,53(0,08) | O(12)-P(3)-O(10) | 118(2) |
| | | O(9)-P(3)-O(10) | 107(2) |
| | | Moyenne | 110(11) |
| P(4)-O(16) | 1,53(4) | O(16)-P(4)-O(14) | 104(2) |
| P(4)-O(14) | 1,65(2) | O(16)-P(4)-O(13) | 99(2) |
| P(4)-O(13) | 1,67(4) | O(16)-P(4)-O(15) | 103(2) |
| P(4)-O(15) | 1,60(4) | O(14)-P(4)-O(13) | 119(2) |
| Moyenne | 1,61(0,06) | O(14)-P(4)-O(15) | 111(2) |
| | | O(13)-P(4)-O(15) | 116(2) |
| | | Moyenne | 109(8) |
| P(5)-O(18) | 1,52(4) | O(18)-P(5)-O(17) | 125(2) |
| P(5)-O(17) | 1,78(4) | O(18)-P(5)-O(19) | 89(2) |
| P(5)-O(19) | 1,69(3) | O(18)-P(5)-O(20) | 137(2) |
| P(5)-O(20) | 1,54(4) | O(17)-P(5)-O(19) | 92(2) |
| Moyenne | 1,63(0,12) | O(17)-P(5)-O(20) | 96(2) |
| | | O(19)-P(5)-O(20) | 99(2) |
| | | Moyenne | 106(20) |
| P(6)-O(21) | 1,71(4) | O(21)-P(6)-O(22) | 82(2) |
| P(6)-O(22) | 1,67(4) | O(21)-P(6)-O(23) | 94(2) |
| P(6)-O(23) | 1,69(3) | O(21)-P(6)-O(24) | 129(2) |
| P(6)-O(24) | 1,41(4) | O(22)-P(6)-O(23) | 115(1) |
| Moyenne | 1,62(0,14) | O(22)-P(6)-O(24) | 121(2) |
| | | O(23)-P(6)-O(24) | 111(2) |
| | | Moyenne | 109(18) |

Tableau 36.- Distances interatomiques (Å) et angles O-P-O (°) pour le composé Na₂(Mn₆Cd₂)(PO₄)₆ (FS67N) à structure fillowite.

| | | | | | |
|----------------|-------------------|----------------|-------------------|----------------|-------------------|
| Mn1-O(24) x 6 | 2,22(4) | Mn2-O(17) x 6 | 2,09(4) | Mn3-O(21) x 3 | 2,31(3) |
| Moyenne | 2,22 | Moyenne | 2,09 | Mn3-O(10) x 3 | 2,47(4) |
| | | | | Moyenne | 2,39(0,11) |
| Mn4-O(7) x 3 | 2,26(4) | Mn5-O(20) x 3 | 2,08(3) | Mn6-O(22) | 2,28(2) |
| Mn4-O(2) x 3 | 2,17(4) | Mn5-O(2) x 3 | 2,43(4) | Mn6-O(1) | 2,11(4) |
| Moyenne | 2,21(0,06) | Moyenne | 2,25(0,25) | Mn6-O(7) | 2,16(4) |
| | | | | Mn6-O(16) | 2,15(4) |
| | | | | Mn6-O(5) | 2,15(4) |
| | | | | Mn6-O(6) | 2,69(5) |
| | | | | Moyenne | 2,26(0,22) |
| Mn7-O(20) | 2,22(4) | Mn8-O(19) | 2,02(5) | Mn9-O(11) | 2,19(5) |
| Mn7-O(8) | 2,11(4) | Mn8-O(4) | 2,21(5) | Mn9-O(12) | 2,24(3) |
| Mn7-O(6) | 2,20(2) | Mn8-O(15) | 2,19(4) | Mn9-O(22) | 1,86(4) |
| Mn7-O(2) | 2,46(3) | Mn8-O(12) | 2,23(3) | Mn9-O(18) | 2,36(5) |
| Mn7-O(4) | 2,39(4) | Mn8-O(23) | 2,22(5) | Mn9-O(3) | 2,20(5) |
| Mn7-O(3) | 2,55(4) | Mn8-O(5) | 2,23(3) | Mn9-O(21) | 2,99(5) |
| Mn7-O(2) | 2,77(4) | Moyenne | 2,18(0,08) | Moyenne | 2,30(0,37) |
| Moyenne | 2,39(0,23) | | | | |
| Mn10-O(16) | 2,37(4) | Mn11-O(15) | 1,99(3) | Na12-O(3) | 2,33(5) |
| Mn10-O(14) | 2,05(3) | Mn11-O(13) | 2,31(5) | Na12-O(1) | 2,43(3) |
| Mn10-O(18) | 2,10(4) | Mn11-O(10) | 2,13(5) | Na12-O(23) | 2,36(4) |
| Mn10-O(9) | 2,12(5) | Mn11-O(11) | 1,96(4) | Na12-O(4) | 2,58(4) |
| Mn10-O(19) | 2,13(4) | Mn11-O(21) | 2,41(5) | Na12-O(24) | 2,62(5) |
| Mn10-O(13) | 2,39(4) | Mn11-O(10) | 3,06(3) | Na12-O(8) | 2,52(4) |
| Moyenne | 2,19(0,15) | Moyenne | 2,31(0,41) | Na12-O(22) | 2,79(5) |
| | | | | Na12-O(1) | 2,94(3) |
| | | | | Moyenne | 2,57(0,21) |
| Na13-O(10) x 3 | 2,39(5) | Na21-O(7) x 3 | 2,72(6) | Na31-O(19) | 2,63(5) |
| Na13-O(14) x 3 | 2,46(4) | Na21-O(14) x 3 | 2,54(5) | Na31-O(9) | 2,41(3) |
| Moyenne | 2,42(0,05) | Na21-O(16) x 3 | 2,73(3) | Na31-O(9) | 2,48(3) |
| | | Moyenne | 2,66(0,11) | Na31-O(18) | 2,32(5) |
| | | | | Na31-O(17) | 2,44(4) |
| | | | | Na31-O(11) | 2,96(4) |
| | | | | Moyenne | 2,54(0,23) |

Tableau 36 (suite). Distances interatomiques (Å) et angles O-P-O (°) pour le composé Na₂(Mn₆Cd₂)(PO₄)₆ (FS67N) à structure fillowite.

| | | | |
|----------------|-------------------|------------------|----------------|
| P(1)-O(3) | 1,49(3) | O(3)-P(1)-O(4) | 126(3) |
| P(1)-O(4) | 1,55(4) | O(3)-P(1)-O(2) | 111(2) |
| P(1)-O(2) | 1,39(5) | O(3)-P(1)-O(1) | 110(3) |
| P(1)-O(1) | 1,53(5) | O(4)-P(1)-O(2) | 111(2) |
| Moyenne | 1,49(0,07) | O(4)-P(1)-O(1) | 90(2) |
| | | O(2)-P(1)-O(1) | 105(3) |
| | | Moyenne | 109(12) |
| P(2)-O(8) | 1,62(4) | O(8)-P(2)-O(5) | 106(2) |
| P(2)-O(5) | 1,68(3) | O(8)-P(2)-O(6) | 108(3) |
| P(2)-O(6) | 1,32(4) | O(8)-P(2)-O(7) | 118(3) |
| P(2)-O(7) | 1,46(4) | O(5)-P(2)-O(6) | 111(3) |
| Moyenne | 1,52(0,16) | O(5)-P(2)-O(7) | 111(3) |
| | | O(6)-P(2)-O(7) | 104(2) |
| | | Moyenne | 110(5) |
| P(3)-O(11) | 1,55(3) | O(11)-P(3)-O(12) | 98(2) |
| P(3)-O(12) | 1,52(5) | O(11)-P(3)-O(9) | 122(2) |
| P(3)-O(9) | 1,68(5) | O(11)-P(3)-O(10) | 106(2) |
| P(3)-O(10) | 1,72(5) | O(12)-P(3)-O(9) | 117(2) |
| Moyenne | 1,62(0,10) | O(12)-P(3)-O(10) | 107(2) |
| | | O(9)-P(3)-O(10) | 106(2) |
| | | Moyenne | 109(9) |
| P(4)-O(16) | 1,53(5) | O(16)-P(4)-O(14) | 93(2) |
| P(4)-O(14) | 1,59(3) | O(16)-P(4)-O(13) | 97(3) |
| P(4)-O(13) | 1,50(5) | O(16)-P(4)-O(15) | 107(2) |
| P(4)-O(15) | 1,63(5) | O(14)-P(4)-O(13) | 112(2) |
| Moyenne | 1,56(0,06) | O(14)-P(4)-O(15) | 116(2) |
| | | O(13)-P(4)-O(15) | 125(2) |
| | | Moyenne | 108(12) |
| P(5)-O(18) | 1,55(4) | O(18)-P(5)-O(17) | 110(3) |
| P(5)-O(17) | 1,63(5) | O(18)-P(5)-O(19) | 90(2) |
| P(5)-O(19) | 1,76(4) | O(18)-P(5)-O(20) | 132(3) |
| P(5)-O(20) | 1,51(5) | O(17)-P(5)-O(19) | 111(2) |
| Moyenne | 1,61(0,11) | O(17)-P(5)-O(20) | 110(3) |
| | | O(19)-P(5)-O(20) | 101(2) |
| | | Moyenne | 109(14) |
| P(6)-O(21) | 1,49(5) | O(21)-P(6)-O(22) | 79(3) |
| P(6)-O(22) | 1,78(6) | O(21)-P(6)-O(23) | 113(3) |
| P(6)-O(23) | 1,55(4) | O(21)-P(6)-O(24) | 116(2) |
| P(6)-O(24) | 1,57(5) | O(22)-P(6)-O(23) | 130(2) |
| Moyenne | 1,60(0,13) | O(22)-P(6)-O(24) | 106(3) |
| | | O(23)-P(6)-O(24) | 110(3) |
| | | Moyenne | 109(17) |

Tableau 37.- Distances interatomiques (Å) et angles O-P-O (°) pour le composé Na₂(Mn₅Cd₃)(PO₄)₆ (FS192N) à structure fillowite.

| | | | | | |
|----------------|-------------------|----------------|-------------------|----------------|-------------------|
| Mn1-O(24) x 6 | 2,22(4) | Mn2-O(17) x 6 | 2,40(4) | Mn3-O(21) x 3 | 2,41(4) |
| Moyenne | 2,40 | Moyenne | 2,40 | Mn3-O(10) x 3 | 2,73(5) |
| | | | | Moyenne | 2,57(0,23) |
| Mn4-O(7) x 3 | 2,16(5) | Mn5-O(20) x 3 | 2,00(4) | Mn6-O(22) | 2,31(3) |
| Mn4-O(2) x 3 | 2,51(5) | Mn5-O(2) x 3 | 2,07(5) | Mn6-O(1) | 2,45(6) |
| Moyenne | 2,33(0,25) | Moyenne | 2,03(0,05) | Mn6-O(7) | 2,07(4) |
| | | | | Mn6-O(16) | 2,19(5) |
| | | | | Mn6-O(5) | 2,26(4) |
| | | | | Mn6-O(6) | 2,67(5) |
| | | | | Moyenne | 2,32(0,21) |
| Mn7-O(20) | 2,62(4) | Mn8-O(19) | 2,03(5) | Mn9-O(11) | 2,14(5) |
| Mn7-O(8) | 1,99(5) | Mn8-O(4) | 2,50(5) | Mn9-O(12) | 2,44(3) |
| Mn7-O(6) | 2,12(4) | Mn8-O(15) | 2,98(5) | Mn9-O(22) | 2,05(5) |
| Mn7-O(2) | 2,38(5) | Mn8-O(12) | 2,24(4) | Mn9-O(18) | 2,51(5) |
| Mn7-O(4) | 2,27(4) | Mn8-O(23) | 2,04(5) | Mn9-O(3) | 2,13(5) |
| Mn7-O(3) | 3,02(5) | Mn8-O(5) | 2,22(3) | Mn9-O(21) | 2,77(5) |
| Mn7-O(2) | 2,83(4) | Moyenne | 2,33(0,36) | Moyenne | 2,34(0,28) |
| Moyenne | 2,46(0,38) | | | | |
| Mn10-O(16) | 2,10(4) | Mn11-O(15) | 2,24(3) | Na12-O(3) | 2,25(5) |
| Mn10-O(14) | 1,94(4) | Mn11-O(13) | 2,55(5) | Na12-O(1) | 2,23(3) |
| Mn10-O(18) | 2,26(5) | Mn11-O(10) | 1,97(5) | Na12-O(23) | 2,45(5) |
| Mn10-O(9) | 2,06(6) | Mn11-O(11) | 2,24(4) | Na12-O(4) | 2,76(4) |
| Mn10-O(19) | 2,34(4) | Mn11-O(21) | 2,25(6) | Na12-O(24) x 2 | 2,94(5) |
| Mn10-O(13) | 2,47(4) | Mn11-O(13) | 2,95(4) | Na12-O(8) | 2,92(5) |
| Moyenne | 2,19(0,20) | Moyenne | 2,37(0,34) | Na12-O(22) | 2,97(5) |
| | | | | Na12-O(1) | 2,93(4) |
| | | | | Moyenne | 2,71(0,32) |
| Na13-O(10) x 3 | 2,14(5) | Na21-O(7) x 3 | 2,60(7) | Na31-O(19) | 2,55(6) |
| Na13-O(14) x 3 | 2,64(5) | Na21-O(14) x 3 | 2,12(5) | Na31-O(9) | 2,53(5) |
| Moyenne | 2,39(0,35) | Na21-O(16) x 3 | 2,76(4) | Na31-O(9) | 2,81(5) |
| | | Moyenne | 2,49(0,33) | Na31-O(18) | 2,04(5) |
| | | | | Na31-O(17) | 2,53(4) |
| | | | | Na31-O(11) | 2,78(4) |
| | | | | Na31-O(17) | 2,72(5) |
| | | | | Moyenne | 2,57(0,26) |

Tableau 37 (suite). Distances interatomiques (Å) et angles O-P-O (°) pour le composé Na₂(Mn₅Cd₃)(PO₄)₆ (FS192N) à structure fillowite.

| | | | |
|----------------|-------------------|------------------|----------------|
| P(1)-O(3) | 1,49(5) | O(3)-P(1)-O(4) | 115(3) |
| P(1)-O(4) | 1,50(4) | O(3)-P(1)-O(2) | 113(3) |
| P(1)-O(2) | 1,61(5) | O(3)-P(1)-O(1) | 101(4) |
| P(1)-O(1) | 1,28(6) | O(4)-P(1)-O(2) | 104(3) |
| Moyenne | 1,47(0,14) | O(4)-P(1)-O(1) | 75(3) |
| | | O(2)-P(1)-O(1) | 141(4) |
| | | Moyenne | 108(22) |
| P(2)-O(8) | 1,56(5) | O(8)-P(2)-O(5) | 101(2) |
| P(2)-O(5) | 1,70(4) | O(8)-P(2)-O(6) | 128(4) |
| P(2)-O(6) | 1,25(5) | O(8)-P(2)-O(7) | 95(3) |
| P(2)-O(7) | 1,74(5) | O(5)-P(2)-O(6) | 120(3) |
| Moyenne | 1,56(0,22) | O(5)-P(2)-O(7) | 104(3) |
| | | O(6)-P(2)-O(7) | 104(3) |
| | | Moyenne | 109(13) |
| P(3)-O(11) | 1,59(3) | O(11)-P(3)-O(12) | 99(3) |
| P(3)-O(12) | 1,39(5) | O(11)-P(3)-O(9) | 105(3) |
| P(3)-O(9) | 1,57(6) | O(11)-P(3)-O(10) | 120(2) |
| P(3)-O(10) | 1,77(5) | O(12)-P(3)-O(9) | 125(3) |
| Moyenne | 1,58(0,16) | O(12)-P(3)-O(10) | 116(3) |
| | | O(9)-P(3)-O(10) | 93(3) |
| | | Moyenne | 110(13) |
| P(4)-O(16) | 1,84(5) | O(16)-P(4)-O(14) | 94(2) |
| P(4)-O(14) | 1,69(3) | O(16)-P(4)-O(13) | 89(2) |
| P(4)-O(13) | 1,42(4) | O(16)-P(4)-O(15) | 107(3) |
| P(4)-O(15) | 1,27(5) | O(14)-P(4)-O(13) | 159(3) |
| Moyenne | 1,55(0,26) | O(14)-P(4)-O(15) | 123(3) |
| | | O(13)-P(4)-O(15) | 76(3) |
| | | Moyenne | 108(30) |
| P(5)-O(18) | 1,74(5) | O(18)-P(5)-O(17) | 86(3) |
| P(5)-O(17) | 1,27(6) | O(18)-P(5)-O(19) | 102(3) |
| P(5)-O(19) | 1,65(4) | O(18)-P(5)-O(20) | 148(3) |
| P(5)-O(20) | 1,60(5) | O(17)-P(5)-O(19) | 123(3) |
| Moyenne | 1,56(0,21) | O(17)-P(5)-O(20) | 108(3) |
| | | O(19)-P(5)-O(20) | 94(2) |
| | | Moyenne | 110(22) |
| P(6)-O(21) | 1,44(6) | O(21)-P(6)-O(22) | 75(3) |
| P(6)-O(22) | 1,36(6) | O(21)-P(6)-O(23) | 106(3) |
| P(6)-O(23) | 1,84(5) | O(21)-P(6)-O(24) | 133(2) |
| P(6)-O(24) | 1,64(5) | O(22)-P(6)-O(23) | 117(2) |
| Moyenne | 1,57(0,22) | O(22)-P(6)-O(24) | 129(4) |
| | | O(23)-P(6)-O(24) | 96(3) |
| | | Moyenne | 109(22) |

Afin d'estimer la fiabilité d'une structure affinée par la méthode de Rietveld, on peut utiliser les critères suivants :

- les distances et angles P-O : puisque aucune substitution connue ne se produit sur les sites tétraédriques, les distances et angles P-O devraient être constants et proches des valeurs de la littérature (Araki & Moore, 1981 : P-O \approx 1,54 Å / O-P-O \approx 109,5°).
- le contenu chimique de la maille, calculé grâce aux facteurs d'occupation, doit être semblable à la composition de départ car on est en présence de *fillowite* pure.

Les moyennes des angles O-P-O, pour les *fillowites* pures de la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Cd_x)₈(PO₄)₆ (Tableaux 35 à 37), sont toutes comprises entre 106 et 110°. Ces valeurs sont assez proches de celles d'un tétraèdre idéal. Toutefois, les écart-types sont supérieurs à ceux obtenus par Araki & Moore (1981), sans doute à cause de la moindre précision de la méthode de Rietveld par rapport aux affinements structuraux sur monocristaux. Les moyennes des distances P-O (Tableaux 35 à 37), sont, quant à elles, comprises entre : 1,53 et 1,63 Å [Na₂Mn₇Cd(PO₄)₆], 1,49 et 1,62 Å [Na₂Mn₆Cd₂(PO₄)₆], et 1,47 et 1,58 Å [Na₂Mn₅Cd₃(PO₄)₆]. Ces valeurs, bien qu'acceptables, sont assez dispersées en comparaison des résultats obtenus par Araki & Moore (1981). Cela souligne donc la difficulté d'utiliser la méthode de Rietveld pour affiner les structures *fillowites* (voir 6.2).

La comparaison entre le contenu chimique de la maille, calculé à partir des facteurs d'occupation, et la composition chimique de départ est, quant à elle, satisfaisante (Tableau 38).

Tableau 38.- Contenu chimique de la maille, calculé à partir des facteurs d'occupation des sites obtenus grâce à la méthode de Rietveld, pour les composés Na₂(Mn_{1-x}Cd_x)₈(PO₄)₆ (x = 0,125 ; 0,250 et 0,375) à structure *fillowite*.

| | Na ₂ Mn ₇ Cd(PO ₄) ₆ (FS98N) | Na ₂ Mn ₆ Cd ₂ (PO ₄) ₆ (FS67N) | Na ₂ Mn ₅ Cd ₃ (PO ₄) ₆ (FS192N) |
|----|--|--|---|
| Na | 2,12 | 2,04 | 2,07 |
| Mn | 7,21 | 6,52 | 5,25 |
| Cd | 0,67 | 1,44 | 2,68 |

D'après les facteurs d'occupation des sites cristallographiques des composés à structure *fillowite* de la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Cd_x)₈(PO₄)₆ (Tableau 39), pour un taux de substitution faible (x = 0,125), Cd va se positionner sur tous les sites *Na*, à l'exception de Na21, ainsi que sur les sites Mn1, Mn2 et Mn6. On remarque également que Cd se positionne préférentiellement sur le site Na12, et, dans une moindre mesure, sur Na31. En augmentant la teneur en Cd dans la structure, ce dernier commence à occuper les sites Mn5 et Mn7, ainsi que les sites Mn9 à Mn11. Pour le taux de substitution le plus élevé (x = 0,375), le cadmium se distribue sur tous les sites de la structure *fillowite* à l'exception du seul site Na21, qui n'est occupé que par Na. L'unique site sur lequel Cd domine est Mn1 (0,52(4) Cd + 0,48(4) Mn). On peut donc en conclure que Cd peut occuper d'une manière désordonnée tous les sites de la structure et n'a aucune affinité pour un de ceux-ci en particulier. Ce désordre pourrait aussi être expliqué par la haute température de synthèse (800°C) ou encore par un temps de refroidissement trop court.

Tableau 39. - Répartition des cations sur les différents sites de la structure fillowite des échantillons purs appartenant à la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Cd_x)₈(PO₄)₆.

| M. | Sites | Na ₂ Mn ₈ (PO ₄) ₆ (S043) | Na ₂ (Mn ₇ Cd)(PO ₄) ₆ (FS98N) | Na ₂ (Mn ₆ Cd ₂)(PO ₄) ₆ (FS67N) | Na ₂ (Mn ₅ Cd ₃)(PO ₄) ₆ (FS192N) |
|----|-------|---|--|--|---|
| 18 | Na12 | 1 Na | 0,61(1) Na + 0,39(1) Cd | 0,59(1) Na + 0,41(1) Cd | 0,55(1) Na + 0,45(1) Cd |
| 18 | Mn12 | - | - | - | - |
| 3 | Mn1 | 1 Mn | 0,90(3) Mn + 0,10(3) Cd | 0,66(4) Mn + 0,34(4) Cd | 0,48(4) Mn + 0,52(4) Cd |
| 3 | Mn2 | 1 Mn | 0,90(3) Mn + 0,10(3) Cd | 0,78(4) Mn + 0,22(4) Cd | 0,60(5) Mn + 0,40(5) Cd |
| 6 | Mn3 | 1 Mn | 1 Mn | 1 Mn | 0,66(3) Mn + 0,34(3) Cd |
| 6 | Mn4 | 1 Mn | 1 Mn | 1 Mn | 0,75(3) Mn + 0,25(3) Cd |
| 6 | Mn5 | 1 Mn | 1 Mn | 0,84(2) Mn + 0,16(2) Cd | 0,87(3) Mn + 0,13(3) Cd |
| 18 | Mn6 | 1 Mn | 0,91(1) Mn + 0,09(1) Cd | 0,86(2) Mn + 0,14(2) Cd | 0,64(2) Mn + 0,36(2) Cd |
| 18 | Mn7 | 1 Mn | 1 Mn | 0,85(2) Mn + 0,15(2) Cd | 0,68(2) Mn + 0,32(2) Cd |
| 18 | Mn8 | 1 Mn | 1 Mn | 1 Mn | 0,74(2) Mn + 0,26(2) Cd |
| 18 | Mn9 | 1 Mn | 1 Mn | 0,87(1) Mn + 0,13(1) Cd | 0,71(2) Mn + 0,29(2) Cd |
| 18 | Mn10 | 1 Mn | 1 Mn | 0,84(2) Mn + 0,16(2) Cd | 0,76(2) Mn + 0,24(2) Cd |
| 18 | Mn11 | 1 Mn | 1 Mn | 0,91(2) Mn + 0,09(2) Cd | 0,78(2) Mn + 0,22(2) Cd |
| 6 | Na13 | 0,69(6) Na + 0,31(6) Mn | 0,93(1) Na + 0,07(1) Cd | 0,87(2) Na + 0,13(2) Cd | 0,93(2) Na + 0,07(2) Cd |
| 6 | Na21 | 1 Na | 1 Na | 1 Na | 1 Na |
| 18 | Na31 | 0,43(5) Na + 0,57(5) Mn | 0,85(1) Na + 0,15(1) Cd | 0,83(1) Na + 0,17(1) Cd | 0,87(1) Na + 0,13(1) Cd |

M. : Multiplicité

7.3 Relation *fillowite/alluaudite*

La présence d'*alluaudite* à basse température et de *fillowite* à haute température, pour les solutions solides Na₂Cd(Mn_{1-x}Mg_x)₇(PO₄)₆ (Tableau 24 et Figure 51 – voir 7.1.2) et Na₂Cd₂(Mn_{1-x}Mg_x)₆(PO₄)₆ (Tableau 28 et Figure 53 – voir 7.1.3), a été soulignée dans ce chapitre. Il n'est pas surprenant de trouver de l'*alluaudite* contenant du cadmium comme le montre un grand nombre de composés de synthèse décrit dans la littérature (Antenucci, 1992 ; Antenucci *et al.*, 1993 et 1995 ; Hatert *et al.*, 2002 ; Kacimi *et al.*, 2005 ; Hatert, 2008 ou encore Rondeux & Hatert, 2010). De plus, l'*alluaudite* Na₂Ca₂Cd₂Mg₄(PO₄)₆, obtenue par Antenucci *et al.* (1995), présente un polymorphisme avec la *fillowite* (Antenucci *et al.*, 1996). On peut également noter l'importance de Mg pour la synthèse d'*alluaudite*. En effet, le petit cation Mg, qui va se positionner sur les sites M(2), est nécessaire à l'obtention d'*alluaudite* (Figures 51 et 53) puisque cette phase n'est pas détectée pour les compositions ne contenant que Mn.

Afin de vérifier si un polymorphisme *fillowite/alluaudite* est présent dans les synthèses effectuées lors de l'étude du système Na-Mn-Cd-Mg-(PO₄), des analyses chimiques à la microsonde électronique ont été réalisées sur les différentes phases présentes dans les échantillons FS97N, FS124N, FS133N et FS146N (Tableau 41). Afin de simplifier la comparaison des compositions chimiques de ces deux différents phosphates, une base de 6 P a été choisie pour la *fillowite* ainsi que pour l'*alluaudite*. Les diagrammes triangulaires représentent les résultats de ces analyses (Figure 55 à 58). Bien que de l'*alluaudite* soit observée à basse température et de la *fillowite* à haute température, en accord avec les observations de Antenucci *et al.* (1996), on remarque directement qu'il n'existe pas de correspondance entre les compositions chimiques de ces deux phosphates (Tableau 40). Cela exclu donc l'existence d'un polymorphisme au sens strict, entre ces deux phases, dans nos échantillons. Toutefois, les compositions chimiques très proches (Figures 55 à 58) ne nous permettent pas d'exclure totalement l'existence d'un polymorphisme entre la *fillowite* et l'*alluaudite*, tel qu'il avait été décrit par Antenucci *et al.* (1996). En effet, ces auteurs n'avaient pas effectués les analyses chimiques nécessaires afin de vérifier l'exacte correspondance entre les compositions chimiques de l'*alluaudite* et de la *fillowite*.

Tableau 40.- Formules chimiques de composés à structure *fillowite* et *alluaudite* présents dans les solutions solides Na₂Cd(Mn_{1-x}Mg_x)₇(PO₄)₆ et Na₂Cd₂(Mn_{1-x}Mg_x)₆(PO₄)₆.

| Composition de départ | <i>Fillowite</i> | <i>Alluaudite</i> |
|---|---|--|
| Na ₂ Cd(Mn ₂ Mg ₅)(PO ₄) ₆ | FS133N (900°C) Na _{1,98} Cd _{1,51} Mn _{2,60} Mg _{3,94} (PO ₄) ₆ | FS124N (800°C) Na _{2,47} Cd _{1,58} Mn ²⁺ _{1,43} Mn ³⁺ _{0,98} Mg _{3,28} (PO ₄) ₆ |
| Na ₂ Cd ₂ (Mn ₂ Mg ₄)(PO ₄) ₆ | FS146N (970°C) Na _{1,70} Cd _{2,17} Mn _{2,34} Mg _{3,71} (PO ₄) ₆ | FS97N (800°C) Na _{2,44} Cd _{2,61} Mn ²⁺ _{1,85} Mn ³⁺ _{0,20} Mg _{3,01} (PO ₄) ₆ |

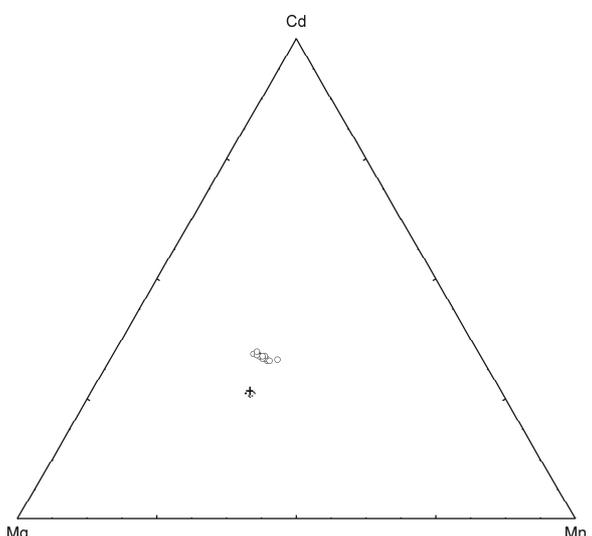
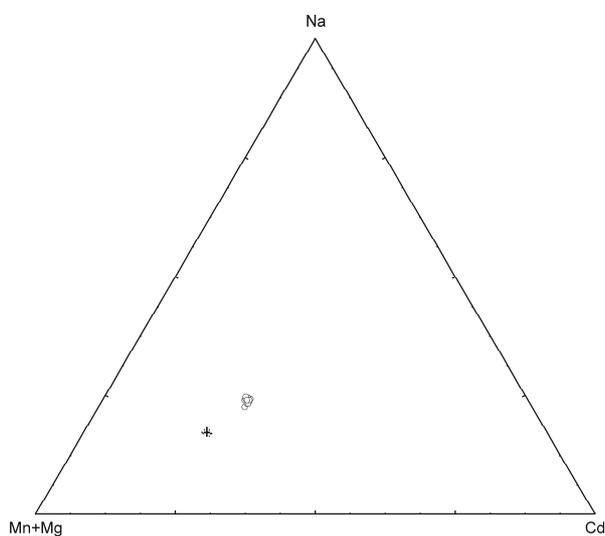
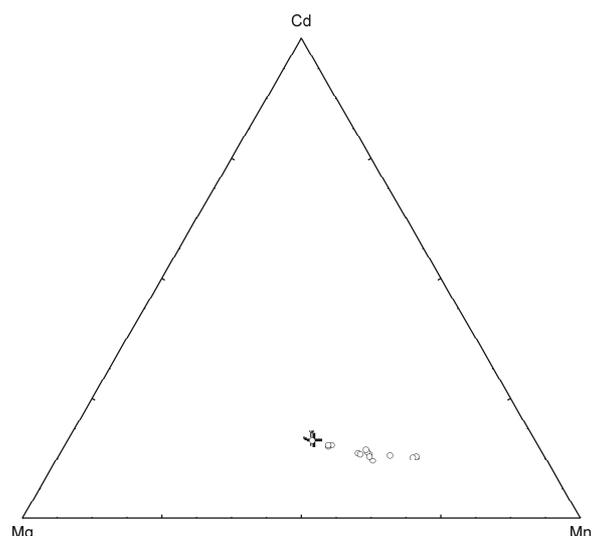
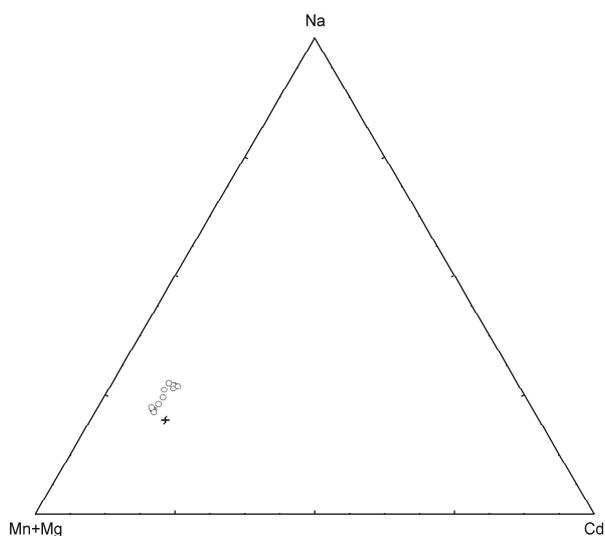


Figure 55.- Diagramme triangulaire (Mn+Mg)-Cd-Na, dans lequel ont été positionnées les populations cationiques déduites des analyses chimiques à la microsonde électronique des *fillowites* (FS134N) et des *alluaudites* (FS123N) [composition initiale Na₂Cd(Mn₃Mg₄)(PO₄)₆].

+ : *fillowites*
o : *alluaudites*

Figure 56.- Diagramme triangulaire Mg-Mn-Cd, dans lequel ont été positionnées les populations cationiques déduites des analyses chimiques à la microsonde électronique des *fillowites* (FS134N) et des *alluaudites* (FS123N) [composition initiale Na₂Cd(Mn₃Mg₄)(PO₄)₆].

Figure 57.- Diagramme triangulaire (Mn+Mg)-Cd-Na, dans lequel ont été positionnées les analyses chimiques à la microsonde électronique des *fillowites* (FS146N) et des *alluaudites* (FS97N) [composition initiale Na₂Cd₂(Mn₂Mg₄)(PO₄)₆].

+ : *fillowites*
o : *alluaudites*

Figure 58.- Diagramme triangulaire Mg-Mn-Cd, dans lequel ont été positionnées les analyses chimiques à la microsonde électronique des *fillowites* (FS146N) et des *alluaudites* (FS97N) [composition initiale Na₂Cd₂(Mn₂Mg₄)(PO₄)₆].

Tableau 41.- Analyses chimiques à la microsonde électronique des composés à structure fillowite (FS133N et FS146N) et alluaudite (FS97N et FS124N), observés dans les solutions solides Na₂Cd(Mn_{1-x}Mg_x)₇(PO₄)₆ et Na₂Cd₂(Mn_{1-x}Mg_x)₆(PO₄)₆.

| | <i>Fillowite</i> | | <i>Alluaudite</i> | |
|---|------------------|--------------|-------------------|--------------|
| | FS133N | FS146N | FS124N | FS97N |
| Nbr d'analyses | 9 | 10 | 12 | 14 |
| P ₂ O ₅ | 41,23 (0,18) | 39,38 (0,33) | 42,05 (0,84) | 37,99 (0,90) |
| CdO | 18,76 (0,19) | 25,79 (0,16) | 20,10 (0,67) | 29,86 (0,48) |
| MgO | 15,40 (0,14) | 13,82 (0,11) | 13,06 (0,21) | 10,84 (0,26) |
| MnO (*) | 17,86 (0,27) | 15,33 (0,15) | 10,01 (2,32) | 11,74 (2,54) |
| Mn ₂ O ₃ (*) | 0,00 | 0,00 | 7,64 (2,75) | 1,43 (2,39) |
| Na ₂ O | 5,93 (0,13) | 4,87 (0,04) | 7,57 (0,14) | 6,74 (0,20) |
| Total | 99,19 (0,26) | 99,20 (0,42) | 100,42 (1,17) | 98,60 (1,29) |
| Nombre de cations calculés sur base de 6 P <i>puf</i> | | | | |
| P | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 |
| Cd | 1,509 | 2,172 | 1,585 | 2,607 |
| Mg | 3,945 | 3,706 | 3,280 | 3,014 |
| Mn ²⁺ (*) | 2,600 | 2,337 | 1,429 | 1,855 |
| Mn ³⁺ (*) | - | - | 0,980 | 0,203 |
| Na | 1,977 | 1,699 | 2,473 | 2,437 |

() : écart-type

(*) : les teneurs en MnO et Mn₂O₃ ont été calculées afin de maintenir l'équilibre des charges.

On remarque la grande variabilité de la composition chimique des *alluaudites* par rapport à celle des *fillowites*, ainsi que la teneur en Na, plus importante dans les *alluaudites*, en accord avec les observations de Hatert (2002 et 2004), Hatert *et al.* (2006) et Rondeux (2006) (Tableau 41 – Figures 55 à 58). De plus, le contenu en Mg est plus faible dans les *alluaudites* que dans les *fillowites*, à l'inverse de la teneur en Cd. Enfin, la présence de Mn³⁺ dans les composés à structure alluaudite pourrait expliquer leur couleur rose (voir 10.1).

7.4 Discussion

7.4.1 Le système Na-Mn-Cd-Mg-(PO₄)

Les synthèses réalisées lors de l'étude de ce système nous ont permis de mettre en évidence le rôle important que peut jouer Cd dans la structure *fillowite*, puisque cette dernière a été détectée sans impureté jusqu'à la composition de départ Na₂(Mn₅Cd₃)(PO₄)₆ ($x = 0,375$). De plus, Cd continue à s'incorporer dans la structure, même après l'apparition du composé NaCd₄(PO₄)₃ ($x = 0,500$), comme en témoigne l'augmentation linéaire des paramètres cristallographiques des *fillowites* observées dans la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Cd_x)₈(PO₄)₆. Le rapport Mn/Cd dans les *fillowites* pourrait donc y atteindre une valeur proche de 1 (voir 7.1.1). De même, Mn s'insère facilement dans la structure NaCd₄(PO₄)₃ où il pourrait, lui aussi, atteindre un taux de substitution $x \approx 0,500$ (voir 7.1.1). On peut donc supposer que c'est ce rapport Mn/Cd qui favorise la formation du composé NaCd₄(PO₄)₃ ou celle de la *fillowite*. Cependant, des analyses chimiques à la microsonde électronique sont nécessaires afin de confirmer cette hypothèse.

On souligne également que le rapport Na/Cd influence l'incorporation de Mg dans la structure *fillowite*. En effet, si de la *fillowite* est présente jusqu'aux compositions Na₂Mg₈(PO₄)₆ et Na₂CdMg₇(PO₄)₆, aucune *fillowite* n'a été détectée pour le mélange initial Na₂Cd₂Mg₆(PO₄)₆ (Tableaux 24 et 28). On peut donc en déduire que Mg s'incorpore dans les composés à structure *fillowite*, jusqu'au taux de substitution $x = 1$, lorsque le rapport Na/Cd du système est égal à 2, alors qu'un rapport Na/Cd inférieur à 1 ne permet pas à Mg de s'incorporer jusqu'à $x = 1$.

Les affinements structuraux réalisés sur les composés Na₂(Mn_{1-x}Cd_x)₈(PO₄)₆ ($x = 0 ; 0,125 ; 0,250 ; 0,375$) ont permis de constater que Cd se distribue sur tous les sites de la structure *fillowite* à l'exception du seul site Na21.

Enfin, les analyses chimiques à la microsonde électronique ont exclu un polymorphisme *fillowite/alluaudite* au sens strict dans les échantillons synthétisés dans le cadre de l'étude de ce système. Toutefois, il faut être prudent car les compositions chimiques très proches de ces deux phases (Figures 55 à 58) ne nous permettent pas d'exclure totalement l'existence d'un polymorphisme entre la *fillowite* et l'*alluaudite*.

7.4.2 Comparaison des systèmes Na-Mn-Cd-Mg-(PO₄) et Na-Mn-Ca-Mg-(PO₄)

On constate un remplacement plus important de Mn par Cd que par Ca dans les *fillowites* des solutions solides Na₂(Mn_{1-x}M²⁺)₈(PO₄)₆ ($M^{2+} = \text{Cd ou Ca}$) (voir 7.1.1 et 6.1.2). En effet, le taux de substitution (x) maximum de Ca est de 0,250 (700°C). Cependant, l'augmentation de la température permettrait d'atteindre un taux de substitution (x) plus proche de 0,375. Cd, quant à lui, s'incorpore dans la structure *fillowite* jusqu'à $x = 0,375$. L'absence de rupture de pente de la variation des paramètres cristallographiques des composés à structure *fillowite*, lorsque NaCd₄(PO₄)₃ apparaît, prouve que Cd continue à s'incorporer dans la structure *fillowite*, où il pourrait atteindre un taux de substitution (x) avoisinant 0,500. On note également que l'augmentation de la température a un effet favorable sur l'incorporation de Ca mais n'influence en rien l'insertion de Cd.

Comme on détecte de la *fillowite* pour les compositions de départ Na₂CaMg₇(PO₄)₆ et Na₂Ca₂Mg₆(PO₄)₆, et pas pour Na₂Ca₄Mg₄(PO₄)₆, le rapport Na/Ca dans le système doit être compris entre 1 et 2 afin d'obtenir aisément des *fillowites* très riches en Mg. En ce qui concerne Cd, le rapport Na/Cd du système doit être égal à 2 pour synthétiser facilement des *fillowites* sans Mn. On ne peut malheureusement pas interpréter ces observations car les *fillowites* de ces échantillons sont en association avec des composés tels que Mg₂P₂O₇. On ne connaît donc pas leur composition chimique exacte.

La comparaison des deux systèmes nous permet également de constater que c'est la présence de Cd qui induit la synthèse d'*alluaudite* aux basses températures et de *fillowite* aux hautes températures. En effet, aucune *alluaudite* n'a été détectée dans le cadre de l'étude du système Na-Mn-Ca-Mg-(PO₄) et on synthétise préférentiellement la *whitlockite*, riche en Ca (voir 6).

Enfin, la Figure 59 nous permet de percevoir l'analogie entre les droites de régression ($y = ax + b$) mettant en relation le taux de substitution (x) et le volume de la maille des *fillowites* purs des solutions solides Na₂Cd(Mn_{1-x}Mg_x)₇(PO₄)₆ ($x = 0$ à 0,286) et Na₂Ca(Mn_{1-x}Mg_x)₇(PO₄)₆ ($x = 0$ à 0,571). En effet, les pentes de ces droites (a) sont semblables et on peut entrevoir l'utilisation que nous pourrions en faire. En effet, imaginons la synthèse d'une *fillowite* obtenue à partir d'une substitution de type Mn → Mg mais associée à des impuretés, comme par exemple dans l'hypothétique solution solide Ag₂Ca(Mn_{1-x}Mg_x)₇(PO₄)₆. Si l'on observe de la *fillowite* pure pour $x = 0$, on peut donc calculer le volume initial de la maille (b). Puisque la pente (a) est également connue, on peut écrire l'équation $y = ax + b$. En calculant le volume de la maille (y) de cette *fillowite* observée en association avec des impuretés, on peut déduire x de l'équation et donc connaître le taux de substitution approximatif de Mn par Mg. Il est toutefois nécessaire de réaliser de nouvelles synthèses afin d'obtenir plus de 3 points pour calculer une meilleure droite de régression pour la solution solide Na₂Cd(Mn_{1-x}Mg_x)₇(PO₄)₆ ($x = 0$ à 0,286) et donc, d'augmenter la précision de cette technique.

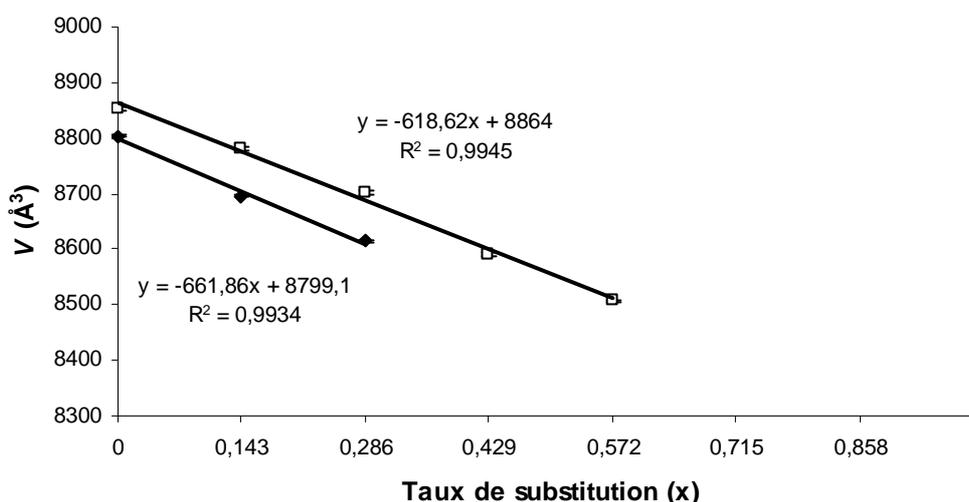


Figure 59.- Variation du volume de la maille en fonction du taux de substitution x , pour les composés à structure *fillowite* purs synthétisés dans les solutions solides Na₂Cd₂(Mn_{1-x}Mg_x)₆(PO₄)₆ (◆) et Na₂Ca₂(Mn_{1-x}Mg_x)₆(PO₄)₆ (□) à 970°C.

8. Rôle du cation monovalent

En examinant la littérature, on constate que le rôle des cations monovalents n'a encore jamais été discuté dans les composés à structure fillowite. Cela peut s'expliquer par leur très faible diversité au sein des *fillowites* naturelles. D'après le tableau reprenant les analyses chimiques des *fillowites* naturelles de la littérature (Annexes 8), le cation monovalent dominant dans ces minéraux est invariablement Na. En effet, si l'on considère une base de 6 P, Na varie de 1,351 *apuf* dans la stornesite-(Y) de Larsemann Hills (Grew *et al.*, 2006), à 2,325 *apuf* dans la fillowite provenant de la pegmatite de Midnight Owl (London & Burt, 1982).

Les cations monovalents Li et K ont toutefois été rapportés dans la littérature, mais uniquement en de très faibles teneurs. Li⁺ varie de 0-0,043 *apuf* dans la fillowite de Branchville (Araki & Moore, 1981), à 0,394 *apuf* dans une johnsomervilleite de la pegmatite de Sapucaia (Araki & Moore, 1981). K⁺ varie de 0-0,002 *apuf* dans la galileiite provenant de la météorite métallique Mount Edith (Olsen *et al.*, 1999), à 0,239 *apuf* dans la galileiite de la météorite métallique Bear Creek (Olsen *et al.*, 1999). Cependant, ces faibles teneurs peuvent être discutées. En effet, Li⁺ a été dosé grâce aux analyses chimiques par voie humide, dans lesquelles on ne peut exclure une contamination de l'échantillon.

Le tableau en Annexe 8 reprend également deux minéraux décrits dans la littérature comme appartenant au groupe de la fillowite, uniquement sur base de leur formule chimique. Le minéral découvert par Zinovieva *et al.* (1997) dans une chondrite ordinaire, présente un problème analytique ou ne peut appartenir aux minéraux du groupe de la fillowite. En effet, les sites A, décrits par Fransolet *et al.* (1998), sont au nombre de 5 pour 72 O, alors qu'on en dénombre plus de 8 dans le composé de Zinovieva *et al.* (1997). De même, le minéral décrit par Olsen *et al.* (1999), dans la météorite métallique Sandtown, est un phosphate indéterminé dont la formule est proche de celle d'une hypothétique galileiite au K, de formule idéale K₂Fe₈(PO₄)₆.

On remarque également qu'il n'existe aucune *fillowite* sans cations monovalents.

Ces différentes observations nous ont incité à synthétiser des *fillowites* contenant d'autres cations monovalents que le sodium, afin de mieux appréhender le rôle de ces cations dans la structure fillowite. Le deuxième objectif de ce travail a été de comparer les solutions solides avec et sans calcium afin de voir si Ca joue un rôle significatif dans l'incorporation des cations monovalents dans la structure fillowite. Pour ce faire, on a tenté de remplacer Na par Li, K ou Ag dans les solutions solides (Na_{1-x}M⁺_x)₂Mn₈(PO₄)₆ et (Na_{1-x}M⁺_x)₂CaMn₇(PO₄)₆. Les solutions solides avec Li et K ont été synthétisées jusqu'aux taux de substitution de x = 0,25 (solution solide sans Ca) et 0,5 (solution solide avec Ca). Celles avec Ag ont été réalisées jusqu'à x = 0,5 (solution solide sans Ca) et 1 (solution solide avec Ca).

8.1 (Na_{1-x}M⁺_x)₂Mn₈(PO₄)₆ avec M⁺ = Li, Ag, K

Les diffractogrammes de poudre nous apprennent que seule l'incorporation de Ag produit de la *fillowite* pure, et ce, jusqu'au taux de substitution x = 0,25 (Tableau 42). L'insertion de plus d'argent provoque la formation d'impuretés non identifiées, différentes pour les taux de substitution x = 0,35 (phase *c* – Annexes 5) et x = 0,50 (phase *d* – Annexes 5).

Si l'on tente de remplacer Na par Li, la *fillowite* n'est jamais obtenue comme phase dominante, même si elle est détectée au moins jusqu'à x = 0,25. En effet, déjà pour x = 0,10, c'est le composé Mn₂P₂O₇ qui apparaît en grande proportion (Tableau 42). En augmentant encore le rapport Li/Na, Mn₂P₂O₇ disparaît au profit de la *triphylite* (structure olivine) et de la *beusite* (structure graftonite).

L'insertion de K^+ provoque immédiatement l'apparition du composé $KMn_4(PO_4)_3$ (Tableau 42). Pour $x = 0,10$, la *fillowite* domine [$I_F/(I_F+I_K) = 0,844$], mais lorsqu'on augmente la teneur en potassium ($x = 0,25$), c'est le composé $KMn_4(PO_4)_3$ qui devient la phase principale [$I_F/(I_F+I_K) = 0,447$].

Tableau 42.- Résultats des synthèses par voie sèche réalisées à partir des compositions $(Na_{1-x}M^+_x)_2Mn_8(PO_4)_6$ ($M^+ = Li, K$ et Ag) ($P = 1$ atm).

| Composition | x | T (°C) | Composés synthétisés | n° |
|--|------|--------|---|---------|
| $Na_2Mn_8(PO_4)_6$ | 0 | 725 | <i>Fillowite</i> | FS149N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> | FS41N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> | FS156N |
| Li⁺ (bordeaux à beige brun) | | | | |
| $(Na_{0,90}Li_{0,10})_2Mn_8(PO_4)_6$ | 0,10 | 900 | $Mn_2P_2O_7 + \textit{Fillowite}$ | FS270N* |
| $(Na_{0,75}Li_{0,25})_2Mn_8(PO_4)_6$ | 0,25 | 800 | $LiMn(PO_4)$ (triphylite) + <i>Fillowite</i> + $Mn_3(PO_4)_2$ (beusite) | FS214N |
| | | 900 | $LiMn(PO_4) + \textit{Fillowite} + Mn_3(PO_4)_2$ | FS218N |
| K⁺ (beige brun à brun beige) | | | | |
| $(Na_{0,90}K_{0,10})_2Mn_8(PO_4)_6$ | 0,10 | 900 | <i>Fillowite</i> + $KMn_4(PO_4)_3$ | FS269N |
| $(Na_{0,75}K_{0,25})_2Mn_8(PO_4)_6$ | 0,25 | 800 | $KMn_4(PO_4)_3 + \textit{Fillowite}$ | FS216N |
| | | 900 | $KMn_4(PO_4)_3 + \textit{Fillowite}$ | FS248N |
| Ag⁺ (bordeaux à beige) | | | | |
| $(Na_{0,75}Ag_{0,25})_2Mn_8(PO_4)_6$ | 0,25 | 800 | <i>Fillowite</i> | FS215N |
| $(Na_{0,65}Ag_{0,35})_2Mn_8(PO_4)_6$ | 0,35 | 900 | <i>Fillowite</i> + phase <i>c</i> | FS268N |
| $(Na_{0,50}Ag_{0,50})_2Mn_8(PO_4)_6$ | 0,50 | 800 | <i>Fillowite</i> + phase <i>d</i> | FS243N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + phase <i>d</i> | FS246N |

* indique la fusion de l'échantillon

Comme la solution solide avec Ag est la seule dans laquelle de la *fillowite* pure a été détectée, elle est donc utilisée pour étudier la variation des paramètres cristallographiques (Tableau 43). On remarque que le paramètre de maille *a* et le volume augmentent avec le taux de substitution ($T = 800^\circ\text{C}$), et cela, même après l'apparition de l'impureté à $x = 0,50$. Ceci laisse à penser que Ag continue à s'incorporer dans la structure *fillowite*. L'accroissement des paramètres de maille est à mettre en relation avec les rayons ioniques des cations Na^+ et Ag^+ (Tableau 60, p 125). Il est plus surprenant de constater que le paramètre *c* diminue fortement jusqu'au taux de substitution $x = 0,25$ avant d'augmenter légèrement pour $x = 0,50$.

Tableau 43.- Paramètres cristallographiques des *fillowites* de la solution solide $(Na_{1-x}Ag_x)_2Mn_8(PO_4)_6$ ($x = 0$ à $0,5$) synthétisées par voie sèche.

| N°/T(°C) | Composition de départ | <i>a</i> (Å) | <i>c</i> (Å) | Volume (Å ³) |
|---------------|--------------------------------------|--------------|--------------|--------------------------|
| FS41N/800(*) | $Na_2Mn_8(PO_4)_6$ | 15,258(2) | 43,32(2) | 8735(3) |
| FS215N/800(*) | $(Na_{0,75}Ag_{0,25})_2Mn_8(PO_4)_6$ | 15,296(2) | 43,19(1) | 8751(2) |
| FS268N/900 | $(Na_{0,65}Ag_{0,35})_2Mn_8(PO_4)_6$ | 15,286(2) | 43,20(2) | 8742(3) |
| FS243N/800 | $(Na_{0,50}Ag_{0,50})_2Mn_8(PO_4)_6$ | 15,331(3) | 43,23(2) | 8798(4) |

(*) indique les *fillowites* pures

8.2 $(\text{Na}_{1-x}\text{M}^+_x)_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ ($\text{M}^+ = \text{Li}, \text{Ag}, \text{K}$)

Le Tableau 44 révèle que la *fillowite* pure a été détectée lors des essais d'incorporation des cations Li^+ ($x = 0,25$), K^+ ($x = 0,10$) et Ag^+ ($x = 0,25$ à 800°C / $0,50$ à 900°C). On remarque également que les *fillowites* pures contenant la plus grande proportion de cation monovalent autre que Na^+ appartiennent à la solution solide avec Ag^+ .

Tableau 44.- Résultats des synthèses par voie sèche réalisées à partir des compositions $(\text{Na}_{1-x}\text{M}^+_x)_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ ($\text{M}^+ = \text{Li}, \text{K}$ et Ag) ($P = 1 \text{ atm}$).

| Composition | x | T ($^\circ\text{C}$) | Composés synthétisés | n° |
|--|------|------------------------|--|--------|
| $\text{Na}_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | 0 | 800 | <i>Fillowite</i> | FS47N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> | FS108N |
| Li⁺ (beige brun à beige rouge) | | | | |
| $(\text{Na}_{0,75}\text{Li}_{0,25})_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | 0,25 | 800 | <i>Fillowite</i> | FS217N |
| $(\text{Na}_{0,65}\text{Li}_{0,35})_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | 0,35 | 900 | <i>Fillowite</i> + $\text{LiMn}(\text{PO}_4)$ (<i>triphylite</i>) (ft) | FS271N |
| $(\text{Na}_{0,50}\text{Li}_{0,50})_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | 0,50 | 800 | <i>Fillowite</i> + $\text{LiMn}(\text{PO}_4)$ + $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ (<i>beusite</i>) | FS252N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + $\text{LiMn}(\text{PO}_4)$ + $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ | FS258N |
| K⁺ (bordeaux à beige brun) | | | | |
| $(\text{Na}_{0,90}\text{K}_{0,10})_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | 0,10 | 900 | <i>Fillowite</i> | FS272N |
| $(\text{Na}_{0,75}\text{K}_{0,25})_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | 0,25 | 800 | <i>Fillowite</i> + $\text{KMn}_4(\text{PO}_4)_3$ | FS220N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + $\text{KMn}_4(\text{PO}_4)_3$ | FS225N |
| $(\text{Na}_{0,50}\text{K}_{0,50})_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | 0,50 | 800 | $\text{KMn}_4(\text{PO}_4)_3$ + <i>Fillowite</i> | FS241N |
| | | 900 | $\text{KMn}_4(\text{PO}_4)_3$ + <i>Fillowite</i> | FS244N |
| Ag⁺ (beige brun à beige rouge) | | | | |
| $(\text{Na}_{0,75}\text{Ag}_{0,25})_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | 0,25 | 800 | <i>Fillowite</i> | FS219N |
| $(\text{Na}_{0,50}\text{Ag}_{0,50})_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | 0,50 | 800 | <i>Fillowite</i> + phase <i>e</i> (ft) | FS242N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> | FS245N |
| $(\text{Na}_{0,25}\text{Ag}_{0,75})_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | 0,75 | 900 | <i>Fillowite</i> + phase <i>e</i> (ft) | FS273N |
| $\text{Ag}_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | 1 | 900 | <i>Fillowite</i> + phase <i>e</i> (ft) | FS274N |

* indique la fusion de l'échantillon

(ft) faibles teneurs

() couleur des échantillons de la solution solide

En tentant de substituer plus de Na par Li ($x = 0,35$), la *triphylite* apparaît en faible proportion, en association avec la *fillowite*. Quand x atteint 0,50, une association *fillowite*, *triphylite* et *beusite* est détectée. Le remplacement de Na^+ par le cation de plus petite taille Li^+ (Tableau 60, p 125), dans les *fillowites*, s'accompagne d'une diminution des paramètres cristallographiques a , c , ainsi que du volume (Tableau 45), quand x varie de 0 à 0,25. Ces paramètres vont ensuite rester constants lorsque la *triphylite* apparaît ($x = 0,50$), ce qui laisse supposer une interruption d'incorporation de Li^+ dans la *fillowite*.

Tableau 45.- Paramètres cristallographiques des *fillowites* des solutions solides $(\text{Na}_{1-x}\text{M}^+_x)_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ synthétisées par voie sèche ($\text{M}^+ = \text{Li}, \text{K}, \text{Ag}$).

| N°/T(°C) | Composition de départ | a (Å) | c (Å) | Volume (Å ³) |
|-----------------------|--|-----------|-----------|--------------------------|
| FS47N/800(*) | $\text{Na}_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | 15,318(3) | 43,57(2) | 8854(4) |
| Li⁺ | | | | |
| FS217N/800(*) | $(\text{Na}_{0,75}\text{Li}_{0,25})_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | 15,247(2) | 43,535(7) | 8765(2) |
| FS271N/900(tr) | $(\text{Na}_{0,65}\text{Li}_{0,35})_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | 15,247(1) | 43,538(7) | 8765(2) |
| K⁺ | | | | |
| FS272N/900(*) | $(\text{Na}_{0,90}\text{K}_{0,10})_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | 15,334(2) | 43,630(9) | 8884(2) |
| FS220N/800 | $(\text{Na}_{0,75}\text{K}_{0,25})_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | 15,348(2) | 43,67(1) | 8910(3) |
| FS241N/800 | $(\text{Na}_{0,50}\text{K}_{0,50})_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | 15,366(3) | 43,71(2) | 8936(4) |
| Ag⁺ | | | | |
| FS219N/800(*) | $(\text{Na}_{0,75}\text{Ag}_{0,25})_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | 15,311(2) | 43,604(8) | 8852(2) |
| FS245N/900(*) | $(\text{Na}_{0,50}\text{Ag}_{0,50})_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | 15,345(2) | 43,696(8) | 8911(2) |
| FS273N/900(tr) | $(\text{Na}_{0,25}\text{Ag}_{0,75})_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | 15,338(2) | 43,63(1) | 8889(3) |
| FS274N/900(tr) | $\text{Ag}_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | 15,324(2) | 43,70(1) | 8888(2) |

(*) indique les *fillowites* pures

(ft) faibles teneurs

L'insertion d'une plus grande proportion de K^+ ($x = 0,25$) provoque la formation du composé $\text{KMn}_4(\text{PO}_4)_3$ et de la *fillowite*. Pour ce taux de substitution, la *fillowite* domine toujours comme le montre le rapport $I_{\text{K}}/(I_{\text{F}}+I_{\text{K}}) = 0,216$. A partir du taux de substitution $x = 0,50$, la proportion en $\text{KMn}_4(\text{PO}_4)_3$ devient sensiblement plus importante que celle de la *fillowite* ($I_{\text{K}}/(I_{\text{F}}+I_{\text{K}}) = 0,571$). L'introduction de K^+ ($R.I_{\text{K}} > R.I_{\text{Na}}$ – Tableau 60, p 125) dans la structure provoque une augmentation des paramètres de maille, même lorsque le composé $\text{KMn}_4(\text{PO}_4)_3$ est détecté ($x = 0,25$) (Figure 60). Ceci implique que, contrairement au Li^+ , K^+ continue à s'incorporer dans la structure *fillowite*, même après l'apparition de $\text{KMn}_4(\text{PO}_4)_3$.

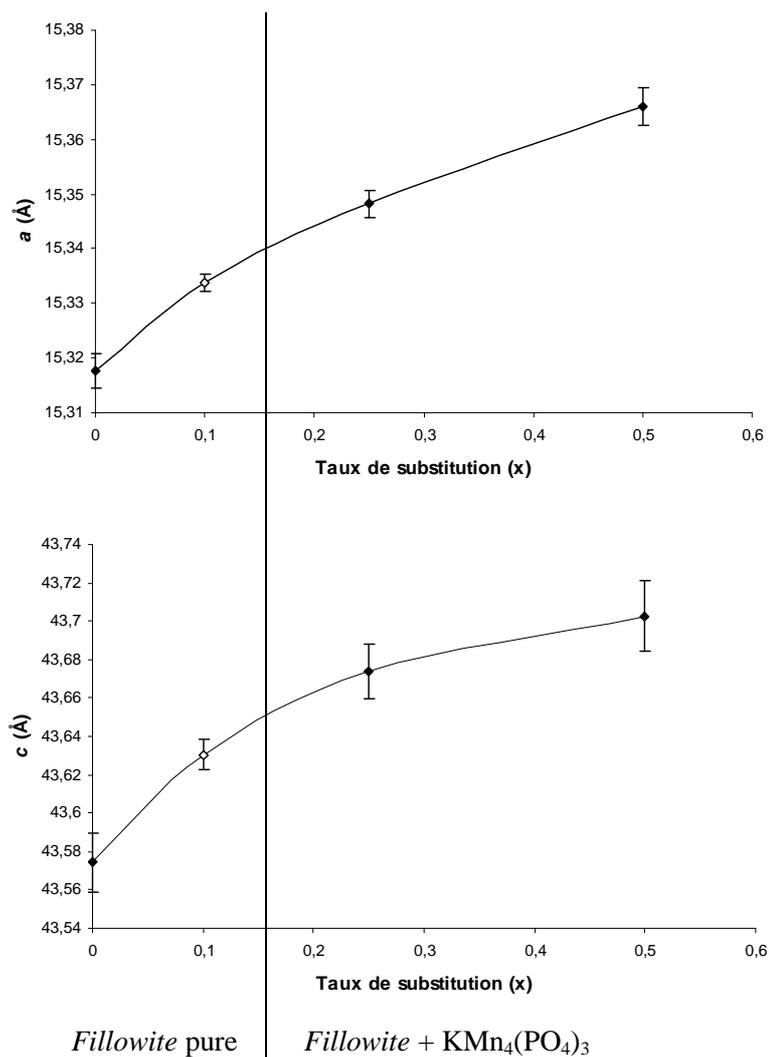


Figure 60.- Variation des paramètres cristallographiques en fonction du taux de substitution (x), dans les *fillowites* de la solution solide $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ ($x = 0$ à $0,50$), obtenues à 800°C (\blacklozenge) et à 900°C (\diamond).

L'incorporation de Ag^+ ($x = 0,50$) produit la phase *e* (800°C), qui disparaît lors du traitement thermique. En augmentant le rapport Ag/Na ($x = 0,75$ à 1), la phase *e* (Annexes 5) est présente en très faible quantité et est associée à la *fillowite*. De la *fillowite* exempte de Na existe, comme le prouve la détection de ce composé pour $x = 1$. Lorsque le taux de substitution augmente, le paramètre cristallographique c croît jusqu'à $x = 0,50$, puis diminue pour $x = 0,75$, et augmente une dernière fois à $x = 1,00$ (Figure 61). Le paramètre a diminue faiblement jusqu'au taux de substitution $x = 0,25$, augmente pour $x = 0,50$, puis diminue ensuite pour les taux $x = 0,75$ et $1,00$ (Figure 61). On remarque également que la variation du paramètre de maille a est moins importante que celle du paramètre c .

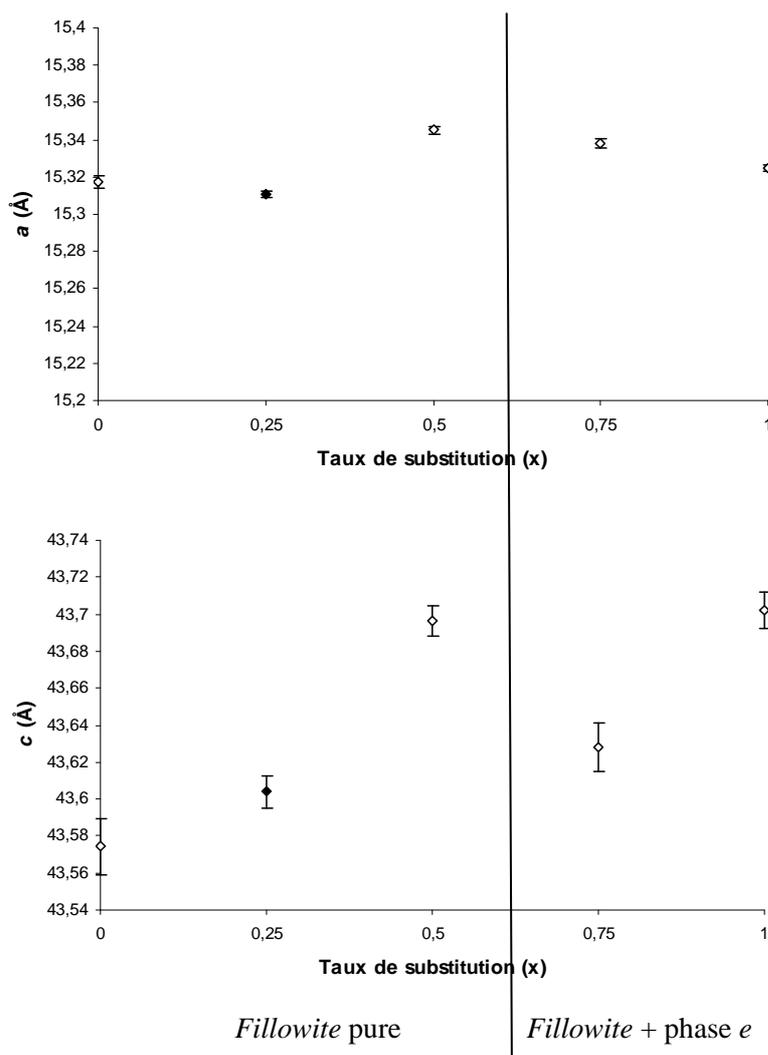


Figure 61.- Variation des paramètres cristallographiques en fonction du taux de substitution (x), dans les *fillowites* de la solution solide $(\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ ($x = 0$ à 1), obtenues à 800°C (\blacklozenge) et à 900°C (\diamond).

Comme la phase e , obtenue lors de l'incorporation de Ag , n'est présente qu'en faible quantité, les droites de régression devraient être presque linéaires. Or, ce n'est pas le cas. Ceci peut s'expliquer par la quantité de cations substitués qui atteint au maximum 2 atomes *puf* dans le cas des cations monovalents, alors que pour les cations bivalents, on en substituait au maximum 6 à 8. L'imprécision est donc plus grande pour les substitutions de cations monovalents. De plus, la différence de rayon ionique entre Ag^+ et Na^+ est assez faible (Tableau 60, p 125), ce qui augmente encore l'imprécision. En effet, la solution solide donnant la meilleure variation est celle avec K^+ (Figure 60), qui a une forte différence de rayon ionique par rapport à Na^+ (Tableau 60, p 125). Enfin, le faible nombre de cations monovalents *puf* dans la structure *fillowite* implique que leur substitution influence moins la maille cristalline de cette dernière que lors de la substitution des cations bivalents.

9. Rôle des cations bivalents Zn et Ni

L'existence de johnsomervilleite, de galileiite, de chladniite et de stornesite-(Y) sous entend que les cations bivalents Fe^{2+} et Mg^{2+} peuvent occuper une place importante dans la structure fillowite (voir chapitre 3). Zn, qui a un rayon ionique compris entre ceux de ces deux cations (Tableau 60, p 125), devrait donc pouvoir s'y incorporer également. De plus, un examen attentif de la littérature nous apprend que Ma *et al.* (2005) ont dosé jusqu'à 0,157 *apuf* de Zn dans une fillowite provenant de la pegmatite de Altay area (Chine) (Annexes 8). L'étude de l'insertion de Ni a également été envisagée car des *fillowites* ont été recensées dans des météorites métalliques. Selon Hutchinson (2004), ce type de météorite peut contenir de 5,3 à 60,8 % en poids de nickel. Or, ce cation n'a été dosé dans aucune *fillowite* naturelle (Annexes 8). Il serait donc intéressant de savoir si Ni peut s'insérer dans la structure fillowite.

Pour ce faire, les solutions solides $\text{Na}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{M}^{2+}_x)_8(\text{PO}_4)_6$ ($\text{M}^{2+} = \text{Zn}$ et Ni, avec $x = 0$ à 1) et $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{M}^{2+}_x)_6(\text{PO}_4)_6$ ($\text{M}^{2+} = \text{Zn}$ avec $x = 0$ à 1 et Ni avec $x = 0$ à 0,33) ont été synthétisées.

9.1 $\text{Na}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{M}^{2+}_x)_8(\text{PO}_4)_6$ ($\text{M}^{2+} = \text{Zn}, \text{Ni}$)

Les échantillons de la solution solide $\text{Na}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x)_8(\text{PO}_4)_6$ ($x = 0$ à 1) apparaissent avec des couleurs variant du beige ($x = 0$) au rose pâle à blanc pour les termes riches en Zn, alors que les échantillons contenant Ni se distinguent par une couleur jaune safran.

Les Tableaux 46 et 47 reprennent les résultats obtenus lors des essais d'incorporation des cations bivalents Zn et Ni à partir de la composition de départ $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$. Le détail des conditions expérimentales sous lesquelles ont été réalisées ces synthèses est repris en Annexes 3.

Tableau 46.- Résultats des synthèses par voie sèche réalisées à partir des compositions $\text{Na}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x)_8(\text{PO}_4)_6$ ($P = 1 \text{ atm}$).

| Composition | x | T (°C) | Composés synthétisés | n° |
|--|-------|--------|--|---------|
| $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ | 0 | 725 | <i>Fillowite</i> | FS149N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> | FS41N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> | FS156N |
| $\text{Na}_2(\text{Mn}_7\text{Zn})(\text{PO}_4)_6$ | 0,125 | 800 | <i>Fillowite</i> | FS229N |
| $\text{Na}_2(\text{Mn}_6\text{Zn}_2)(\text{PO}_4)_6$ | 0,250 | 700 | <i>Fillowite</i> + phase <i>f</i> (ft) | FS116N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> + phase <i>f</i> (ft) | FS72N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + phase <i>f</i> (ft) | FS120N |
| $\text{Na}_2(\text{Mn}_4\text{Zn}_4)(\text{PO}_4)_6$ | 0,500 | 700 | <i>Fillowite</i> + phase <i>g</i> + phase <i>f</i> (ft) | FS117N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> + phase <i>f</i> (ft) | FS75N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + phase <i>g</i> + phase <i>f</i> (ft) | FS121N* |
| $\text{Na}_2(\text{Mn}_3\text{Zn}_5)(\text{PO}_4)_6$ | 0,625 | 800 | $\text{NaZn}(\text{PO}_4)$ + phase <i>g</i> + phase <i>f</i> (ft) | FS201N |
| $\text{Na}_2(\text{Mn}_2\text{Zn}_6)(\text{PO}_4)_6$ | 0,750 | 700 | phase <i>g</i> + $\text{NaZn}(\text{PO}_4)$ + $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ + $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | FS118N |
| | | 800 | phase <i>g</i> + $\text{NaZn}(\text{PO}_4)$ + $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ + $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | FS119N |
| $\text{Na}_2\text{Zn}_8(\text{PO}_4)_6$ | 1 | 800 | phase <i>g</i> + $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ + $\text{NaZn}(\text{PO}_4)$ + $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | FS45N |

* indique la fusion de l'échantillon
(ft) faibles teneurs

Dans la solution solide $\text{Na}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x)_8(\text{PO}_4)_6$ ($x = 0$ à 1) (Tableau 46), seul l'échantillon obtenu pour un taux de substitution $x = 0,125$ contient de la *fillowite* pure. L'incorporation de plus de zinc ($x = 0,250$ entre 700 et 900°C / $0,500$ à 800°C) provoque l'apparition, en faible teneur, d'une phase indéterminée *f*, en plus de la *fillowite*. Pour les échantillons obtenus à 700 et 900°C ($x = 0,500$), la phase indéterminée *g* apparaît, en association avec la *fillowite* et la phase *f* (Annexes 5). Du taux de substitution $x = 0,625$ jusqu'à la fin de la solution solide, plus aucune *fillowite* n'est observée. Les échantillons sont alors constitués du composé $\text{NaZn}(\text{PO}_4)$, décrit par Elammari *et al.* (1987), associé aux phases *g* et *f* ($x = 0,625$) (Annexes 5). Pour $x = 0,750$ et 1 , la phase *g* et le composé $\text{NaZn}(\text{PO}_4)$ sont détectés avec $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. La structure $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ a été décrite pour la première fois par Calvo (1965b).

Tableau 47.- Résultats des synthèses par voie sèche réalisées à partir des compositions $\text{Na}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x)_8(\text{PO}_4)_6$ ($P = 1 \text{ atm}$).

| Composition | x | T (°C) | Composés synthétisés | n° |
|--|-------|--------|--|--------|
| $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ | 0 | 725 | <i>Fillowite</i> | FS149N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> | FS41N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> | FS156N |
| $\text{Na}_2(\text{Mn}_7\text{Ni})(\text{PO}_4)_6$ | 0,125 | 800 | <i>Fillowite</i> | FS204N |
| $\text{Na}_2(\text{Mn}_6\text{Ni}_2)(\text{PO}_4)_6$ | 0,250 | 700 | <i>Alluaudite</i> + <i>Fillowite</i> + $\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$ (ft) | FS65N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> + $\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$ | FS68N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> + $\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$ | FS71N |
| $\text{Na}_2(\text{Mn}_4\text{Ni}_4)(\text{PO}_4)_6$ | 0,500 | 800 | Phase <i>h</i> + <i>Alluaudite</i> + $\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$ | FS228N |
| $\text{Na}_2\text{Ni}_8(\text{PO}_4)_6$ | 1 | 800 | $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ (<i>olivine</i>) + $\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$ + $\text{NaNi}(\text{PO}_4)$ | FS44N |

(ft) faibles teneurs

Les diffractogrammes de poudre indiquent que l'incorporation de Ni dans la solution solide $\text{Na}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x)_8(\text{PO}_4)_6$ ($x = 0$ à 1) provoque également la formation de *fillowite* pure jusqu'au taux de substitution $x = 0,125$ (Tableau 47). En augmentant le rapport Ni/Mn, l'*alluaudite* apparaît en association avec la *fillowite*, ainsi que le composé $\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$. Ces phases sont présentes en proportions différentes selon la température. A partir de $x = 0,500$ jusqu'à 1 , plus aucune *fillowite* n'est observée (Tableau 47). Le taux de substitution $x = 0,500$ est caractérisé par la présence d'une phase indéterminée *h* (Annexes 5), en association avec l'*alluaudite* et $\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$. Lorsque Mn est absent de l'échantillon ($x = 1$), le composé $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ à structure olivine (Nord & Stefanidis, 1983) est obtenu avec $\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$ et $\text{NaNi}(\text{PO}_4)$ (Kolsi, 1979).

Les Figures 62 et 63 mettent en évidence la diminution des paramètres de maille avec l'augmentation du taux de substitution dans les *fillowites* des 2 solutions solides. Cette contraction est à mettre en relation avec la substitution de Mn par les petits cations Zn ou Ni (Tableau 60, p 125).

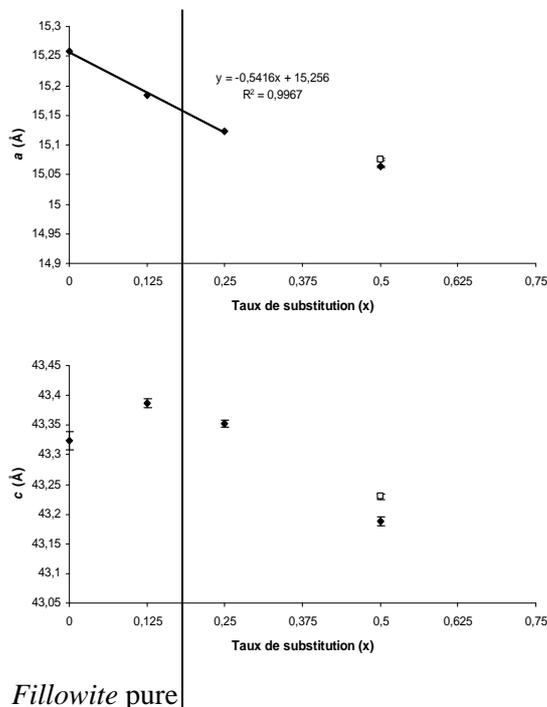


Figure 62.- Variations des paramètres de maille en fonction du taux de substitution (x), dans les composés à structure *fillowite*, obtenus dans la solution solide $\text{Na}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x)_8(\text{PO}_4)_6$ ($x = 0$ à $0,5$), à 700°C (□) et 800°C (◆).

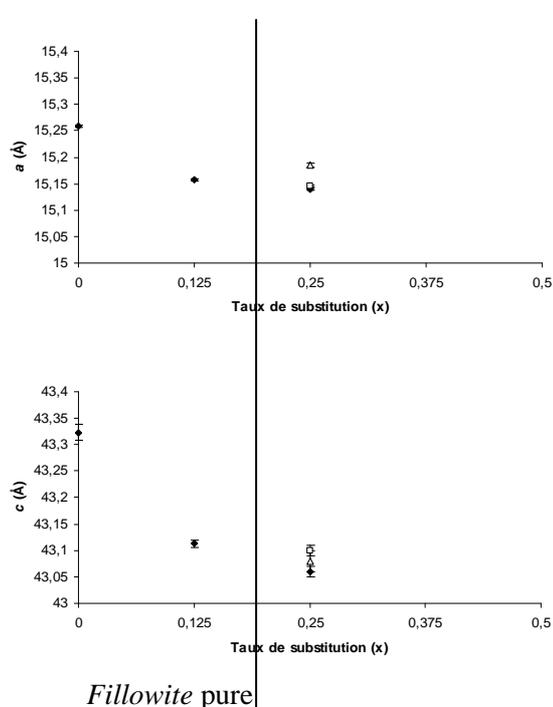


Figure 63.- Variations des paramètres de maille en fonction du taux de substitution (x), dans les composés à structure *fillowite*, obtenus dans la solution solide $\text{Na}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x)_8(\text{PO}_4)_6$, à 700°C ($x = 0$ à $0,250$), 800°C (◆), et 900°C (□).

Pour la solution solide $\text{Na}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x)_8(\text{PO}_4)_6$, la Figure 62 met en évidence la très bonne corrélation entre le taux de substitution (x) et la dimension de la maille a quand x varie de 0 et 0,25, et ce, même après l'apparition de la phase indéterminée f . A $x = 0,50$, cette contraction du paramètre cristallographique a se poursuit après une légère rupture de pente. Cette dernière peut être causée par la faible augmentation de la proportion de phase f . La diminution des paramètres de maille indique que Zn continue à s'incorporer dans la structure *fillowite*, même lorsque des impuretés sont produites. La variation du paramètre cristallographique c est plus surprenante. En effet, le paramètre c de la *fillowite* $\text{Na}_2(\text{Mn}_7\text{Zn})(\text{PO}_4)_6$ est plus grand que celui de la *fillowite* $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$. Ce paramètre va ensuite diminuer avec l'augmentation de la concentration en Zn dans l'échantillon. Enfin, on remarque également que les paramètres de maille (Tableau 48) de la *fillowite* synthétisée à 700°C ($x = 0,5$) sont supérieurs à ceux de la *fillowite* obtenue à 800°C (Figure 62). Ceci pourrait être expliqué par le fait que la phase g cristallise à 700°C , en association avec la *fillowite* et de très faible proportion de phase f , alors que, à 800°C , la *fillowite* est uniquement associée à la phase f , qui n'est présente qu'en de très faibles teneurs.

Tableau 48.- Paramètres cristallographiques des *fillowites* de la solution solide $\text{Na}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x)_8(\text{PO}_4)_6$, synthétisées par voie sèche.

| N°/T(°C) | Composition de départ | a (Å) | c (Å) | Volume (Å ³) |
|---------------|--|-----------|-----------|--------------------------|
| FS41N/800(*) | $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ | 15,258(2) | 43,32(2) | 8735(3) |
| FS229N/800(*) | $\text{Na}_2(\text{Mn}_7\text{Zn})(\text{PO}_4)_6$ | 15,184(2) | 43,387(8) | 8663(2) |
| FS72N/800 | $\text{Na}_2(\text{Mn}_6\text{Zn}_2)(\text{PO}_4)_6$ | 15,123(1) | 43,352(6) | 8587(1) |
| FS117N/700 | $\text{Na}_2(\text{Mn}_4\text{Zn}_4)(\text{PO}_4)_6$ | 15,075(2) | 43,229(5) | 8508(2) |
| FS75N/800 | | 15,063(1) | 43,188(8) | 8486(2) |

(*) indique les *fillowites* pures

Une rupture de pente de la variation des paramètres cristallographiques des *fillowites* contenant Ni (Tableau 49), lorsque l'*alluaudite* et le composé $\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$ apparaissent ($x = 0,250$) est également présente lors de la substitution de Mn par Ni (Figure 63). Cela nous laisse supposer que ce cation ne va plus s'incorporer en grande proportion dans les *fillowites* au-delà de cette limite.

Tableau 49.- Paramètres cristallographiques des *fillowites* de la solution solide $\text{Na}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x)_8(\text{PO}_4)_6$, synthétisées par voie sèche.

| N°/T | Composition de départ | a (Å) | c (Å) | Volume (Å ³) |
|---------------|--|-----------|-----------|--------------------------|
| FS41N/800(*) | $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ | 15,258(2) | 43,32(2) | 8735(3) |
| FS204N/800(*) | $\text{Na}_2(\text{Mn}_7\text{Ni})(\text{PO}_4)_6$ | 15,158(2) | 43,113(7) | 8579(2) |
| FS65N/700 | $\text{Na}_2(\text{Mn}_6\text{Ni}_2)(\text{PO}_4)_6$ | 15,186(4) | 43,08(2) | 8603(4) |
| FS68N/800 | | 15,140(2) | 43,06(1) | 8549(2) |
| FS71N/900 | | 15,146(2) | 43,10(1) | 8562(3) |

(*) indique les *fillowites* pures

9.2 $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{M}^{2+}_x)_6(\text{PO}_4)_6$ ($\text{M}^{2+} = \text{Zn et Ni}$)

Alors que les échantillons de la solution solide $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x)_6(\text{PO}_4)_6$ ($x = 0$ à 1) présentent une couleur variant du beige rose (termes riches en Mn), à blanc (termes riches en Zn), les échantillons contenant Ni révèlent une gamme de couleurs plus rosées.

Seul le taux de substitution $x = 0,33$ de la solution solide au zinc présente de la *fillowite* pure (Tableau 50). Un traitement thermique est toutefois nécessaire afin d'obtenir ce composé, puisque la phase indéterminée *i* (Annexes 5), présente en faible quantité à 700°C ($x = 0,33$), disparaît totalement lors de la montée en température. L'incorporation de plus de zinc ($x = 0,50$ à 0,67) induit la formation de $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, en plus de la *fillowite* et de la phase *i*. Pour le taux de substitution $x = 1$, plus aucune *fillowite* n'est détectée, montrant que le zinc ne peut remplacer totalement Mn dans la structure. On est maintenant en présence de $\text{NaZn}(\text{PO}_4)$, de $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, de la phase indéterminée *i*, de *whitlockite* et de $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

L'incorporation de nickel implique l'apparition immédiate d'*alluaudite*, comme c'était le cas pour la solution solide $\text{Na}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x)_8(\text{PO}_4)_6$. Seul l'échantillon obtenu à 700°C est caractérisé par la présence du composé $\text{NaNi}(\text{PO}_4)$ avec les deux autres phosphates (Tableau 50).

Tableau 50.- Résultats des synthèses par voie sèche, réalisées à partir des compositions $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{M}^{2+}_x)_6(\text{PO}_4)_6$ ($\text{M}^{2+} = \text{Zn}$ et Ni) ($P = 1 \text{ atm}$).

| Composition | x | T(°C) | Composés synthétisés | n° |
|---|------|-------|--|--------|
| $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Mn}_6(\text{PO}_4)_6$ | 0 | 700 | <i>Fillowite</i> + ? (ft) | FS63N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> + ? (ft) | FS66N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + ? (ft) | FS69N |
| Zn | | | | |
| $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{Mn}_4\text{Zn}_2)(\text{PO}_4)_6$ | 0,33 | 700 | <i>Fillowite</i> + phase <i>i</i> (ft) | FS83N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> | FS151N |
| $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{Mn}_3\text{Zn}_3)(\text{PO}_4)_6$ | 0,50 | 800 | <i>Fillowite</i> + phase <i>i</i> + $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | FS230N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + phase <i>i</i> (ft) | FS267N |
| $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{Mn}_2\text{Zn}_4)(\text{PO}_4)_6$ | 0,67 | 800 | <i>Fillowite</i> + phase <i>i</i> + $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | FS203N |
| $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Zn}_6(\text{PO}_4)_6$ | 1 | 800 | $\text{NaZn}(\text{PO}_4)$ + $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + phase <i>i</i> + <i>whitlockite</i> + $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | FS232N |
| | | 900 | $\text{NaZn}(\text{PO}_4)$ + $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + phase <i>i</i> + <i>whitlockite</i> + $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | FS247N |
| Ni | | | | |
| $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{Mn}_4\text{Ni}_2)(\text{PO}_4)_6$ | 0,33 | 700 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> + $\text{NaNi}(\text{PO}_4)$ | FS84N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> | FS152N |
| | | 970 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> | FS200N |

(ft) faibles teneurs

La diminution du paramètre cristallographique *a* des composés à structure fillowite observés dans la solution solide $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x)_6(\text{PO}_4)_6$ (Tableau 51) peut être expliquée par la substitution de Mn par le cation de plus petite taille Zn (Figure 64 – Tableau 60, p 125). Aucune corrélation entre le taux de substitution (x) et le paramètre cristallographique *c* n'est possible, nous rappelant la mauvaise corrélation entre ces variables dans la solution solide $\text{Na}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x)_8(\text{PO}_4)_6$.

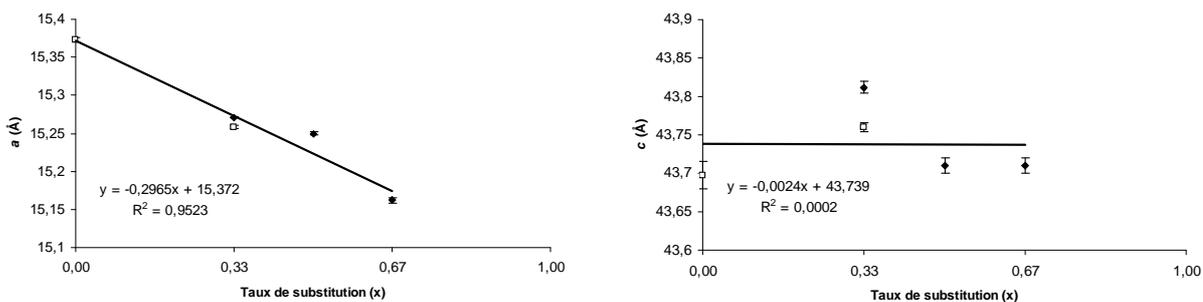


Figure 64.- Variations des paramètres de maille en fonction du taux de substitution (x), dans les composés à structure fillowite, obtenus dans la solution solide $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x)_6(\text{PO}_4)_6$, à 700 (□) et 800°C (◆).

Tableau 51.- Paramètres cristallographiques des *fillowites* de composition $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x)_6(\text{PO}_4)_6$ ($x = 0$ à $0,67$), synthétisées par voie sèche.

| N°/T(°C) | Composition de départ | a (Å) | c (Å) | Volume (Å ³) |
|---------------|---|-----------|-----------|--------------------------|
| FS63N/700 | $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Mn}_6(\text{PO}_4)_6$ | 15,373(2) | 43,70(2) | 8944(3) |
| FS83N/700 | $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{Mn}_4\text{Zn}_2)(\text{PO}_4)_6$ | 15,158(2) | 43,760(6) | 8823(2) |
| FS151N/800(*) | | 15,271(1) | 43,812(8) | 8849(2) |
| FS230N/800 | $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{Mn}_3\text{Zn}_3)(\text{PO}_4)_6$ | 15,250(2) | 43,71(1) | 8805(2) |
| FS203N/800 | $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{Mn}_2\text{Zn}_4)(\text{PO}_4)_6$ | 15,162(3) | 43,71(1) | 8702(3) |

(*) indique les *fillowites* pures

9.3 Discussion

Le nickel s'incorpore dans la structure fillowite jusqu'à la composition $\text{Na}_2(\text{Mn}_7\text{Ni})(\text{PO}_4)_6$ ($x = 0,125$) (Tableau 47). L'apparition d'*alluaudite* et du composé $\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$, très tôt dans la solution solide ($x = 0,250$), prouve que Ni ne va pas continuer à s'insérer en grande proportion dans la structure fillowite. En effet, il est connu que ce cation s'incorpore facilement dans la structure $\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$ et, dans une moindre mesure, dans la structure alluaudite (Hatert, 2002 et 2008 ; Rondeux *et al.*, 2010). La variation des paramètres cristallographiques des *fillowites* (Figure 63) confirme cette hypothèse puisque l'on remarque une rupture de pente de la diminution des paramètres lors de l'apparition de l'*alluaudite* et de $\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$. Cette difficulté d'incorporation de Ni dans la structure fillowite n'est pas étonnante. En effet, ce cation n'est pas mesuré dans les *fillowites* naturelles (Annexes 8), même dans celles recensées dans les météorites. Pourtant, Ni est un élément important des météorites métalliques (de 5,3 à 60,8 % en poids de Ni – Hutchinson, 2004).

Les essais d'insertion du zinc donnent de meilleurs résultats que pour Ni. En effet, on détecte de la *fillowite* pure pour les compositions $\text{Na}_2(\text{Mn}_7\text{Zn})(\text{PO}_4)_6$ ($x = 0,125$) et $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{Mn}_4\text{Zn}_2)(\text{PO}_4)_6$ ($x = 0,33$) (Tableaux 46 et 50). De plus, la diminution des paramètres cristallographiques des *fillowites* de la solution solide $\text{Na}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x)_8(\text{PO}_4)_6$ (Figure 62) laisse supposer que Zn continue à s'incorporer dans la structure au moins jusqu'au taux de substitution $x = 0,50$, même après l'apparition de la phase *f*. Cependant, comme pour les solutions solides au nickel, aucune *fillowite* n'a été détectée dans les échantillons sans Mn ($x = 1$).

10. Rôle du cation trivalent

Bien que les cations trivalents ne soient pas souvent présents dans la structure *fillowite*, ils n'y sont pourtant pas anecdotiques (voir 3.2). Dans les *fillowites* naturelles, le problème de la présence de Fe^{3+} a déjà été soulevé par Livingstone (1980) et Fransolet *et al.* (1998). Le tableau en Annexes 8 met en évidence la présence d'autres cations trivalents, comme Al^{3+} et Cr^{3+} , dans les *fillowites* naturelles. La découverte de la stornesite-(Y) (Grew *et al.*, 2006) prouve que les cations Y^{3+} et Yb^{3+} peuvent aussi s'incorporer dans cette structure. Cette observation a été corroborée très récemment par Jerbi *et al.* (2010), qui ont synthétisé une *fillowite* de composition $\text{Na}_{2,5}\text{Y}_{0,5}\text{Mg}_7(\text{PO}_4)_6$. Toutefois, c'est le scandium qui est le seul cation trivalent à avoir été introduit en quantité appréciable dans la structure *fillowite* : $\text{Na}_2\text{Na}(\text{NaCd}_4\text{Sc}_2)_{\Sigma=7}(\text{PO}_4)_6$ (Hatert, 2002).

Le peu d'information disponible dans la littérature indique qu'il est nécessaire de mieux comprendre la cristallographie des cations trivalents dans les *fillowites*. Pour ce faire, différents types de substitution tels que $3 \text{Mn}^{2+} \rightarrow 2 \text{M}^{3+} + \square$ et $2 \text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{M}^{3+}$ ont été utilisés et les solutions solides $\text{Na}_2(\text{Mn}_{8-3x}\text{M}^{3+}_{2x})(\text{PO}_4)_6$ ($\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Y}, \text{Cr}$ et Sc), $\text{Na}_{2+2x}(\text{Mn}_{8-4x}\text{M}^{3+}_{2x})(\text{PO}_4)_6$ ($\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Y}, \text{Cr}$ et Sc) et $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn}_{7-3x}\text{M}^{3+}_{2x})(\text{PO}_4)_6$ ($\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Y}, \text{Cr}$ et Sc) ont été étudiées. Enfin, la solution solide $\text{Na}_{2+2x}\text{Mn}_{8-8x}\text{Cd}_{4x}\text{Sc}_{2x}(\text{PO}_4)_6$ a été synthétisée afin de tenter d'obtenir des *fillowites* pures. En effet, ses pôles extrêmes, $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ et $\text{Na}_4\text{Cd}_4\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_6$, avaient été observés sans impuretés par Hatert (2002).

10.1 $\text{Na}_2(\text{Mn}_{8-3x}\text{M}^{3+}_{2x})(\text{PO}_4)_6$ ($\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Y}, \text{Cr}$ et Sc)

Le Tableau 53 résume les résultats obtenus lors des essais d'incorporation des cations trivalents dans la structure *fillowite* grâce au mécanisme de substitution $3 \text{Mn}^{2+} \rightarrow 2 \text{M}^{3+} + \square$ ($\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Fe}, \text{Cr}$ et Sc). Ce tableau reprend également les résultats de Hatert (2002) concernant les substitutions de même type.

Seule l'insertion des trivalents Al et Y permet la synthèse de *fillowite* pure, et ce, jusqu'au taux de substitution $x = 0,20$ (Al^{3+}) et $x = 0,1$ (Y^{3+}), à 900°C (Tableau 53).

La température favorise la synthèse de *fillowite* sans impureté avec Al puisque le composé $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, présent à 800°C ($x = 0,20$), disparaît lors du traitement thermique. Il faut cependant noter que le faible nombre de pics intenses ainsi que leur superposition avec ceux de la *fillowite* rendent difficile la certitude d'identification de cette phase. En poursuivant l'incorporation de Al, la *berlinite* (AlPO_4) apparaît et sa teneur devient de plus en plus importante comme le montre l'augmentation du rapport $I_{\text{berlinite}}/(I_{\text{fillowite}}+I_{\text{berlinite}})$ qui passe de 0,069 ($x = 0,30$) à 0,243 ($x = 0,75$).

L'insertion d'une plus grande quantité de Y^{3+} ($x > 0,1$) occasionne l'apparition de *xénotime* (YPO_4) dont la proportion augmente avec le taux de substitution (x). En effet, le rapport $I_{\text{xénotime}}/(I_{\text{fillowite}}+I_{\text{xénotime}})$ est de 0,075 ($x = 0,20$) et il atteint 0,411 ($x = 0,5$). Pour la composition de départ $\text{Na}_2(\text{Mn}_2\text{Y}_4)(\text{PO}_4)_6$ ($x = 1$), plus aucune *fillowite* n'est détectée et Hatert (2002) observe du *xénotime*, de la *mariçite*, du composé $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$, ainsi qu'une impureté non identifiée.

L'incorporation d'une très faible quantité ($x = 0,1$) de Fe^{3+} ou de Cr^{3+} dans le système induit immédiatement la formation d'*alluaudite* en association avec la *fillowite* [$I_{\text{alluaudite}}/(I_{\text{fillowite}}+I_{\text{alluaudite}}) = 0,061$ (Fe^{3+}) ; $0,060$ (Cr^{3+})]. L'analyse chimique à la microsonde électronique de l'échantillon $\text{Na}_2(\text{Mn}_{7,7}\text{Fe}^{3+}_{0,2})(\text{PO}_4)_6$ a pu révéler la présence d'une phase non identifiée très riche en Mn, en association avec la *fillowite* et l'*alluaudite*. Si on poursuit l'insertion de Fe^{3+} , la proportion d'*alluaudite* devient plus grande que celle de la *fillowite* [$I_{\text{alluaudite}}/(I_{\text{fillowite}}+I_{\text{alluaudite}}) > 0,500$], à partir du taux de substitution $x = 0,5$ (Hatert, 2002). Pour la composition de départ $\text{Na}_2(\text{Mn}_5\text{Fe}^{3+}_2)(\text{PO}_4)_6$, l'unique phase détectée est l'*alluaudite* (Hatert, 2002).

Lors du remplacement de Mn^{2+} par Sc^{3+} , la présence de *prétilite* ($ScPO_4$), isotype du xénotime, est directement détectée pour le taux de substitution $x = 0,10$. Le rapport $I_{prétilite}/(I_{fillowite}+I_{prétilite})$ de 0,029 montre que cette impureté n'est présente qu'en très faible quantité. A partir de $x = 0,25$, la concentration de $ScPO_4$ dans le système augmente ($I_{prétilite}/(I_{fillowite}+I_{prétilite})$ de 0,097 ($x = 0,25$) à 0,440 ($x = 1$).

La Figure 65, fournissant les variations des paramètres de maille des *fillowites* de la solution solide $Na_2(Mn_{8-3x}Al_{2x})(PO_4)_6$ (Tableau 52), met en évidence une forte variation du paramètre c ($\Delta c = 0,354$), alors que le paramètre a ne présente que de très faibles écarts ($\Delta a = 0,029$), en accord avec les observations de Hatert (2002) et Rondeux (2006). Cette observation peut être faite pour les 4 solutions solides étudiées dans ce chapitre (Tableau 52). On constate également la diminution du paramètre cristallographique c des *fillowites* de la solution solide $Na_2(Mn_{8-3x}Al_{2x})(PO_4)_6$ lorsque x passe de 0 à 0,20, suivi de son augmentation jusqu'au taux de substitution $x = 0,5$ (Tableau 52 – Figure 65). Cette extension de maille peut être mise en relation avec l'accroissement de la proportion en *berlinite* [$I_{berlinite}/(I_{fillowite}+I_{berlinite})$] qui passe de 0 à 0,185. De $x = 0,50$ à 0,75, le paramètre c recommence alors à diminuer, et la proportion en *berlinite* ($AlPO_4$) continue à augmenter.

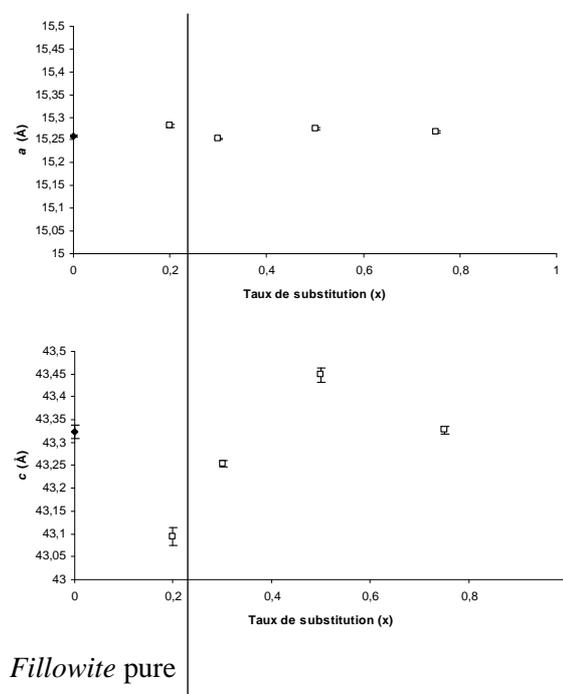


Figure 65.- Variations des paramètres de maille en fonction du taux de substitution (x), dans les composés à structure *fillowite*, obtenus dans la solution solide $Na_2(Mn_{8-3x}Al_{2x})(PO_4)_6$ ($x = 0$ à 0,8), à 800 (◆) et 900°C (□).

Toutefois, ce type de substitution complexe rend difficile l'interprétation des variations des paramètres de maille des *fillowites* pures (Al : FS41N/FS186N et Y : FS41N/FS262N). En effet, on remplace 3 cations Mn^{2+} par 2 cations M^{3+} ($M^{3+} = Al$ et Y) et par une lacune. Ceci peut expliquer pourquoi le paramètre cristallographique c diminue lorsqu'on passe de $x = 0$ à 0,2 (Al – Figure 65 – Tableau 52) ou 0,1 (Y – Tableau 52). S'il est logique que c diminue lorsque Mn est remplacé par Al ($R.I._{Al} < R.I._{Mn}$: Tableau 60, p 125), cette contraction est moins facile à comprendre lorsque Y se

substituée à Mn ($R.I._{Mn} < R.I._Y$: Tableau 60, p 125). Ainsi, le remplacement de **3** Mn^{2+} par seulement **2** Y^{3+} pourrait expliquer ce phénomène.

Tableau 52.- Paramètres cristallographiques des *fillowites* de la solution solide $Na_2(Mn_{8-3x}M^{3+}_{2x})(PO_4)_6$ ($M^{3+} = Al, Y, Fe$ et Sc).

| N°/T(°C) | Composition de départ | a (Å) | c (Å) | Volume (Å ³) |
|------------------------|---------------------------------------|-----------|-----------|--------------------------|
| FS41N/800(*) | $Na_2Mn_8(PO_4)_6$ | 15,258(2) | 43,32(2) | 8735(3) |
| Al³⁺ | | | | |
| FS186N/900(*) | $Na_2(Mn_{7,4}Al_{0,4})(PO_4)_6$ | 15,281(3) | 43,09(2) | 8715(4) |
| FS266N/900 | $Na_2(Mn_{7,1}Al_{0,6})(PO_4)_6$ | 15,253(1) | 43,254(8) | 8715(2) |
| FS236N/900 | $Na_2(Mn_{6,5}Al)(PO_4)_6$ | 15,275(2) | 43,45(1) | 8780(3) |
| FS261N/900 | $Na_2(Mn_{5,75}Al_{1,5})(PO_4)_6$ | 15,268(2) | 43,328(9) | 8748(2) |
| Y³⁺ | | | | |
| FS262N/800(*) | $Na_2(Mn_{7,7}Y_{0,2})(PO_4)_6$ | 15,308(2) | 43,25(1) | 8777(3) |
| FS208N/800 | $Na_2(Mn_{7,4}Y_{0,4})(PO_4)_6$ | 15,333(1) | 43,47(1) | 8851(2) |
| FS237N/900 | $Na_2(Mn_{6,5}Y)(PO_4)_6$ | 15,330(2) | 43,436(8) | 8840(2) |
| Fe³⁺ | | | | |
| FS264N/800 | $Na_2(Mn_{7,7}Fe^{3+}_{0,2})(PO_4)_6$ | 15,237(1) | 43,279(8) | 8701(2) |
| FS234N/800 | $Na_2(Mn_{7,4}Fe^{3+}_{0,4})(PO_4)_6$ | 15,245(1) | 43,340(6) | 8723(1) |
| Sc³⁺ | | | | |
| FS263N/900 | $Na_2(Mn_{7,7}Sc_{0,2})(PO_4)_6$ | 15,262(2) | 42,92(1) | 8657(2) |
| FS221N/800 | $Na_2(Mn_{7,25}Sc_{0,5})(PO_4)_6$ | 15,285(2) | 43,03(1) | 8707(2) |
| FS226N/900 | | 15,283(1) | 43,09(1) | 8716(2) |
| FS222N/800 | $Na_2(Mn_{6,5}Sc)(PO_4)_6$ | 15,275(2) | 43,30(1) | 8750(2) |
| FS227N/900 | $Na_2(Mn_{5,75}Sc_{1,5})(PO_4)_6$ | 15,264(3) | 43,24(1) | 8725(3) |
| FS224N/800 | $Na_2(Mn_5Sc_2)(PO_4)_6$ | 15,244(3) | 43,17(2) | 8689(4) |

(*) indique les *fillowites* pures

Tableau 53.- Résultats des synthèses par voie sèche réalisées à partir des compositions $\text{Na}_2(\text{Mn}_{8-3x}\text{M}^{3+}_{2x})(\text{PO}_4)_6$ ($M^{3+} = \text{Al, Y, Fe, Cr et Sc}$) ($P = 1 \text{ atm}$).
Mécanisme de substitution $3 \text{ Mn}^{2+} \rightarrow 2 \text{ M}^{3+} + \square$.

| Composition | x | T (°C) | Composés synthétisés | n° |
|---|------|--------|--|-----------|
| $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ | 0 | 725 | <i>Fillowite</i> | FS149N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> | FS41N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> | FS156N |
| Al³⁺ (brun-rouge à bordeaux pour les termes riches en Al) | | | | |
| $\text{Na}_2(\text{Mn}_{7,4}\text{Al}_{0,4})(\text{PO}_4)_6$ | 0,20 | 800 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (?) | FS181N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> | FS186N |
| $\text{Na}_2(\text{Mn}_{7,1}\text{Al}_{0,6})(\text{PO}_4)_6$ | 0,30 | 900 | <i>Fillowite</i> + AlPO_4 (berlinite) | FS266N* |
| $\text{Na}_2(\text{Mn}_{6,5}\text{Al})(\text{PO}_4)_6$ | 0,50 | 900 | <i>Fillowite</i> + AlPO_4 | FS236N* |
| $\text{Na}_2(\text{Mn}_{5,75}\text{Al}_{1,5})(\text{PO}_4)_6$ | 0,75 | 900 | <i>Fillowite</i> + AlPO_4 | FS261N* |
| Y³⁺ (beige à beige rosâtre) | | | | |
| $\text{Na}_2(\text{Mn}_{7,7}\text{Y}_{0,2})(\text{PO}_4)_6$ | 0,1 | 900 | <i>Fillowite</i> | FS262N |
| $\text{Na}_2(\text{Mn}_{7,4}\text{Y}_{0,4})(\text{PO}_4)_6$ | 0,2 | 800 | <i>Fillowite</i> + YPO_4 (xénotime) | FS208N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + YPO_4 | FS211N |
| | | 950 | <i>Fillowite</i> + YPO_4 | FS240N |
| $\text{Na}_2(\text{Mn}_{6,5}\text{Y})(\text{PO}_4)_6$ | 0,5 | 900 | <i>Fillowite</i> + YPO_4 | FS237N |
| $\text{Na}_2(\text{Mn}_2\text{Y}_4)(\text{PO}_4)_6$ | 1 | 900 | YPO_4 + NaMnPO_4 (mariçite) + $\gamma\text{Na}_3\text{PO}_4$ + ? | S119(**) |
| Fe³⁺ (brun orange à brun miel) | | | | |
| $\text{Na}_2(\text{Mn}_{7,7}\text{Fe}_{0,2})(\text{PO}_4)_6$ | 0,1 | 900 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> + ? | FS264N(M) |
| $\text{Na}_2(\text{Mn}_{7,4}\text{Fe}_{0,4})(\text{PO}_4)_6$ | 0,2 | 800 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> | FS234N |
| $\text{Na}_2(\text{Mn}_{6,8}\text{Fe}_{0,8})(\text{PO}_4)_6$ | 0,4 | 900 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> | S041(**) |
| $\text{Na}_2(\text{Mn}_{6,5}\text{Fe}^{3+})(\text{PO}_4)_6$ | 0,5 | 900 | <i>Alluaudite</i> + <i>Fillowite</i> | S040(**) |
| $\text{Na}_2(\text{Mn}_{6,2}\text{Fe}_{1,2})(\text{PO}_4)_6$ | 0,6 | 900 | <i>Alluaudite</i> + <i>Fillowite</i> | S039(**) |
| $\text{Na}_2(\text{Mn}_{5,6}\text{Fe}_{1,6})(\text{PO}_4)_6$ | 0,8 | 900 | <i>Alluaudite</i> + <i>Fillowite</i> | S038(**) |
| $\text{Na}_2(\text{Mn}_5\text{Fe}_2)(\text{PO}_4)_6$ | 1 | 900 | <i>Alluaudite</i> | S037(**) |
| Cr³⁺ (vert) | | | | |
| $\text{Na}_2(\text{Mn}_{7,7}\text{Cr}_{0,2})(\text{PO}_4)_6$ | 0,1 | 900 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> | FS265N |
| $\text{Na}_2(\text{Mn}_{7,4}\text{Cr}_{0,4})(\text{PO}_4)_6$ | 0,2 | 800 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> | FS250N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> | FS256N |
| Sc³⁺ (beige) | | | | |
| $\text{Na}_2(\text{Mn}_{7,7}\text{Sc}_{0,2})(\text{PO}_4)_6$ | 0,10 | 900 | <i>Fillowite</i> + ScPO_4 (prétulite) (ft) | FS263N |
| $\text{Na}_2(\text{Mn}_{7,25}\text{Sc}_{0,5})(\text{PO}_4)_6$ | 0,25 | 800 | <i>Fillowite</i> + ScPO_4 | FS221N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + ScPO_4 | FS226N |
| | | 970 | <i>Fillowite</i> + ScPO_4 | FS239N |
| $\text{Na}_2(\text{Mn}_{6,5}\text{Sc})(\text{PO}_4)_6$ | 0,50 | 800 | <i>Fillowite</i> + ScPO_4 | FS222N |
| $\text{Na}_2(\text{Mn}_{5,75}\text{Sc}_{1,5})(\text{PO}_4)_6$ | 0,75 | 800 | <i>Fillowite</i> + ScPO_4 | FS223N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + ScPO_4 | FS227N |
| $\text{Na}_2(\text{Mn}_5\text{Sc}_2)(\text{PO}_4)_6$ | 1 | 800 | <i>Fillowite</i> + ScPO_4 | FS224N |

(ft) faibles teneurs

() couleur des échantillons de la solution solide

* montre la fusion de l'échantillon

(**) synthétisé par Hatert (2002)

(M) échantillon analysé à la microsonde (Stuttgart – Allemagne)

Le problème de Fe³⁺ dans les composés à structure fillowite

Les photos 9 et 10, obtenues au microscope électronique à balayage, montrent une association intime entre les *alluaudites* (au cœur) et les *fillowites* (en couronne).

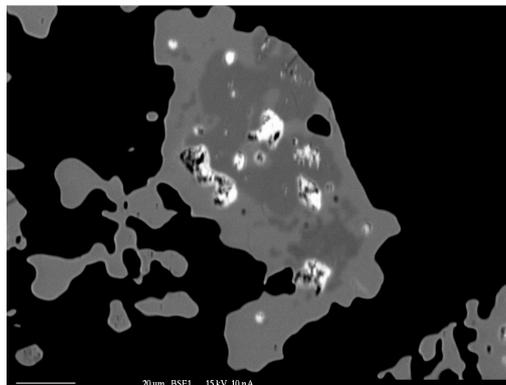


Photo 9.- *Alluaudite* (gris foncé – au centre) en association intime avec de la *fillowite* (gris clair) (FS264N, microscope électronique à balayage, électrons rétrodiffusés, 1 cm \approx 20 μ m).

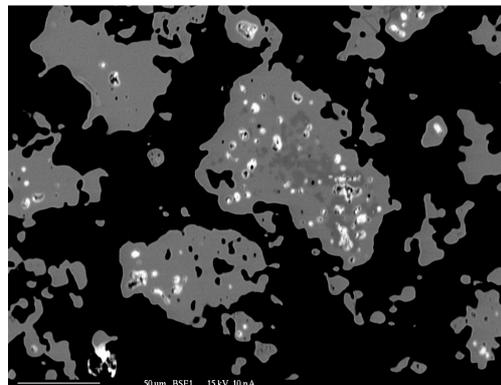


Photo 10.- *Alluaudite* (gris foncée – au centre) en association intime avec de la *fillowite* (gris clair) (FS264N, microscope électronique à balayage, électrons rétrodiffusés, 1 cm \approx 50 μ m).

La présence d'*alluaudite* en association avec la *fillowite*, rend impossible la certitude que Fe³⁺ puisse s'incorporer dans cette dernière structure (Tableau 53, photos 9 et 10). Les paramètres de maille des *fillowites* de la solution solide au Fe³⁺ diminuent lorsque x passe de 0 à 0,1. Ceux-ci augmentent ensuite quand x varie de 0,1 à 0,2 (Tableau 52), en restant toutefois inférieurs aux paramètres cristallographiques de la *fillowite* de composition Na₂Mn₈(PO₄)₆ (x = 0). Cette contraction de la maille tendrait à laisser supposer que Fe³⁺ peut s'incorporer, en faible quantité, dans la structure *fillowite*. Les analyses chimiques à la microsonde électronique (Tableau 54) réalisées sur les *fillowites* et les *alluaudites* présentes dans l'échantillon FS264N confirment cette hypothèse. En effet, si on considère une base de 6 P, on détecte en moyenne 0,232 *apuf* de Fe³⁺ dans les *fillowites* alors que la teneur moyenne en fer ferrique dans les *alluaudites* de cet échantillon est de 1,977 *apuf*. La proportion moyenne en Fe³⁺ est donc beaucoup plus grande dans les *alluaudites* que dans les *fillowites*, ce qui démontre bien que Fe³⁺ s'incorpore plus facilement dans la structure *alluaudite*, en accord avec les observations de Hatert (2004), Hatert *et al.* (2006) et Rondeux (2006). En effet, l'étude du système Na-Mn-Fe_{tot}-(PO₄) a montré que les *fillowites* se distribuent dans la partie riche en Mn du diagramme triangulaire, alors que les *alluaudites* se situent dans la partie plus riche en Fe (Rondeux, 2006).

Les interprétations des analyses chimiques à la microsonde électronique (Tableau 54) nous permettent également de constater la présence de Mn³⁺ dans les *alluaudites* comme dans les *fillowites*. Hatert (2002) avait déjà obtenu une *alluaudite* avec Mn³⁺, de composition Na_{1,88}Mn²⁺_{0,79}Fe³⁺_{1,66}Mn³⁺_{0,19}(PO₄)₃ (H121). De plus, l'*alluaudite* provenant de la pegmatite de Kibingo (Rwanda) contient 0,156 Mn³⁺ *puf* (Hatert, 2002).

La présence de ce cation trivalent dans les *fillowites* de synthèses obtenues par voie hydrothermale a été discutée par Hatert (2002) et Keller *et al.* (2006). Ces auteurs considéraient la présence de Mn³⁺ ou (HPO₄)²⁻ afin de maintenir l'équilibre des charges. Hatert (2002) soulignait que la couleur légèrement rosée des cristaux suggère la présence de Mn³⁺ plutôt que de (HPO₄)²⁻. Toutefois, l'existence de ces groupements (HPO₄)²⁻ ne pouvait être écartée puisque de faibles quantités d'hydrogène ne modifieraient pas notablement le total des analyses chimiques (Hatert, 2002). La synthèse par voie sèche de l'échantillon FS264N, ne pouvant contenir ces groupements (HPO₄)²⁻, confirme donc bien la présence de Mn³⁺ dans les *fillowites* et les *alluaudites*.

Tableau 54.- Analyses chimiques à la microsonde électronique des composés à structure fillowite et alluaudite observés dans l'échantillon $\text{Na}_2(\text{Mn}_{7,7}\text{Fe}^{3+}_{0,2})(\text{PO}_4)_6$ (FS264N).

| | <i>Fillowite</i> (30)** | <i>Alluaudite</i> (3)** |
|---|----------------------------|----------------------------|
| P_2O_5 | 40,67 (0,618) | 42,11 (0,788) |
| MnO_{tot} | 50,79 (0,738) | 34,45 (0,733) |
| FeO_{tot} | 1,59 (0,468) | 14,04 (0,300) |
| Na_2O | 6,24 (0,184) | 6,41 (0,820) |
| Total | 99,30 | 97,03 |
| Nombre de cations calculés sur base de 6 P <i>puf</i> | | |
| P | 6 | 6 |
| Mn^{2+*} | 7,301 | 4,759 |
| Mn^{3+*} | 0,196 | 0,152 |
| Mn_{tot} | 7,497 | 4,911 |
| Fe^{2+*} | 0,000 | 0,000 |
| Fe^{3+*} | 0,232 | 1,977 |
| Fe_{tot} | 0,232 | 1,977 |
| Na | 2,107 | 2,091 |

() **: Nombre d'analyses effectuées

() : Ecart-type

* : Les teneurs en Fe_2O_3 , FeO , Mn_2O_3 et MnO ont été calculées pour maintenir l'équilibre des charges

10.2 $\text{Na}_{2+2x}(\text{Mn}_{8-4x}\text{M}^{3+}_{2x})(\text{PO}_4)_6$ ($\text{M}^{3+} = \text{Al, Fe, Y, Cr et Sc}$)

Pour la loi de substitution $2 \text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{M}^{3+} + \text{Na}^+$, seule la solution solide au scandium conduit à la formation de *fillowite* pure ($x = 0,00$ à $0,50$) (Tableau 55). De plus, la présence d'une *fillowite* riche en Na, de composition $\text{Na}_3(\text{Mn}_6\text{Sc})(\text{PO}_4)_6$, implique que ce cation peut également se placer sur les sites ordinairement occupés par Mn et de ce fait, jouer un rôle structural plus étendu.

Tableau 55.- Résultats des synthèses par voie sèche réalisées à partir des compositions $\text{Na}_{2+2x}(\text{Mn}_{8-4x}\text{M}^{3+}_{2x})(\text{PO}_4)_6$ ($\text{M}^{3+} = \text{Al, Y, Fe, Cr et Sc}$) (P = 1 atm).
Mécanisme de substitution $2 \text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{M}^{3+} + \text{Na}^+$.

| Composition | x | T (°C) | Composés synthétisés | n° |
|---|-------|--------|--|---------------|
| $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ | 0 | 725 | <i>Fillowite</i> | FS149N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> | FS41N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> | FS156N |
| Al³⁺ (bordeaux) | | | | |
| $\text{Na}_{2,4}(\text{Mn}_{7,2}\text{Al}_{0,4})(\text{PO}_4)_6$ | 0,2 | 800 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (?) | FS175N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + AlPO_4 (berlinite) (ft) | FS178N* |
| $\text{Na}_{2,4}(\text{Mn}_6\text{Al})(\text{PO}_4)_6$ | 0,5 | 900 | <i>Fillowite</i> + AlPO_4 | FS231N* |
| $\text{Na}_4(\text{Mn}_4\text{Al}_2)(\text{PO}_4)_6$ | 1 | 800 | <i>Alluaudite</i> + AlPO_4 | S064/S180(**) |
| | | 900 | AlPO_4 + ? | S107(**) |
| Y³⁺ (couleur beige rosâtre) | | | | |
| $\text{Na}_{2,4}(\text{Mn}_{7,2}\text{Y}_{0,4})(\text{PO}_4)_6$ | 0,2 | 800 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (?) | FS174N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (?) | FS177N |
| Fe³⁺ (brun-orange) | | | | |
| $\text{Na}_{2,4}(\text{Mn}_{7,2}\text{Fe}_{0,4}^{3+})(\text{PO}_4)_6$ | 0,200 | 800 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> | FS233N |
| $\text{Na}_3(\text{Mn}_{6,13}\text{Fe}_{0,91}^{3+})(\text{PO}_4)_6$ | 0,455 | 900 | <i>Alluaudite</i> + <i>Fillowite</i> | S165(**) |
| $\text{Na}_4(\text{Mn}_4\text{Fe}_2^{3+})(\text{PO}_4)_6$ | 1 | 850 | <i>Alluaudite</i> | S029(**) |
| Cr³⁺ (vert) | | | | |
| $\text{Na}_{2,4}(\text{Mn}_{7,2}\text{Cr}_{0,4})(\text{PO}_4)_6$ | 0,2 | 900 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> | FS255N |
| $\text{Na}_4(\text{Mn}_4\text{Cr}_2)(\text{PO}_4)_6$ | 1 | 900 | <i>Alluaudite</i> | S181(**) |
| Sc³⁺ (beige rose) | | | | |
| $\text{Na}_{2,5}(\text{Mn}_7\text{Sc}_{0,5})(\text{PO}_4)_6$ | 0,25 | 800 | <i>Fillowite</i> | FS209N |
| $\text{Na}_3(\text{Mn}_6\text{Sc})(\text{PO}_4)_6$ | 0,50 | 800 | <i>Fillowite</i> | FS210N |
| $\text{Na}_{3,5}(\text{Mn}_5\text{Sc}_{1,5})(\text{PO}_4)_6$ | 0,75 | 800 | <i>Fillowite</i> + $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_2$ | FS212N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_2$ | FS235N |
| $\text{Na}_4(\text{Mn}_4\text{Sc}_2)(\text{PO}_4)_6$ | 1 | 800 | <i>Fillowite</i> + $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_2$ | FS213N |

(ft) faibles teneurs

() couleur des échantillons de la solution solide

* montre la fusion de l'échantillon

(**) synthétisé par Hatert (2002)

L'incorporation de Al dans la structure *fillowite* est possible puisque la *berlinite*, détectée en association avec la *fillowite*, pour $x = 0,2$ ($T = 900^{\circ}\text{C}$), n'est présente qu'en de très faibles proportions : $I_{berlinite}/(I_{fillowite}+I_{berlinite}) = 0,026$ (Tableau 55).

L'insertion de fer ferrique ou de Cr^{3+} dans le système provoque immédiatement ($x = 0,20$), comme c'était le cas dans les solutions solides précédentes, l'apparition d'*alluaudite* en association avec la *fillowite* [$I_{alluaudite}/(I_{fillowite}+I_{alluaudite}) = 0,059$ (Fe^{3+}) ; $0,154$ (Cr^{3+})] (Tableau 55).

Enfin, la même impureté $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, associée à la *fillowite*, est détectée lors des essais d'introduction de Y^{3+} . Cette impureté est présente en quantité relativement importante comme le montre le rapport $I_{impureté}/(I_{fillowite}+I_{impureté})$ de $0,206$ (Tableau 55).

Le paramètre cristallographique c des *fillowites* de la solution solide $\text{Na}_{2+2x}\text{Mn}_{8-4x}\text{Sc}_{2x}(\text{PO}_4)_6$ diminue quand x varie de 0 à 0,25, puis augmente pour $x = 0,50$ (Tableau 56), alors qu'aucune impureté n'est détectée. Cette observation peut être mise en relation avec la complexité de la substitution $2\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Sc}^{3+}$. En effet, si Na a un rayon ionique plus grand que Mn, celui de Sc est plus petit (Tableau 60, p 125). Il est donc également difficile d'expliquer le comportement complexe des paramètres cristallographiques en fonction du taux de substitution. On remarque toutefois une augmentation du volume jusqu'à $x = 0,50$ (Tableau 56). La diminution de ce paramètre, pour $x = 0,75$, se produit alors que le composé $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_2$ apparaît. On assiste ensuite à une augmentation du volume jusque $x = 1$ même si la proportion en $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_2$ dans l'échantillon continue à augmenter [$I_{\text{Na}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_2}/(I_{fillowite}+I_{\text{Na}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_2}) = 0,125$ ($x = 0,75$) ; $0,275$ ($x = 1$)].

Tableau 56.- Paramètres cristallographiques des *fillowites* de la solution solide $\text{Na}_{2+2x}\text{Mn}_{8-4x}\text{Sc}_{2x}(\text{PO}_4)_6$.

| N°/T(°C) | Composition de départ | a (Å) | c (Å) | Volume (Å ³) |
|---------------|--|-----------|-----------|--------------------------|
| FS41N/800(*) | $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ | 15,258(2) | 43,32(2) | 8735(3) |
| FS209N/800(*) | $\text{Na}_{2,5}\text{Mn}_7\text{Sc}_{0,5}(\text{PO}_4)_6$ | 15,299(2) | 43,242(8) | 8765(2) |
| FS210N/800(*) | $\text{Na}_3\text{Mn}_6\text{Sc}(\text{PO}_4)_6$ | 15,294(2) | 43,34(1) | 8779(2) |
| FS212N/800 | $\text{Na}_{3,5}\text{Mn}_5\text{Sc}_{1,5}(\text{PO}_4)_6$ | 15,274(2) | 43,269(7) | 8742(2) |
| FS213N/800 | $\text{Na}_4\text{Mn}_4\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_6$ | 15,298(2) | 43,39(1) | 8793(3) |

(*) indique les *fillowites* pures

10.3 $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn}_{7-3x}\text{M}^{3+}_{2x})(\text{PO}_4)_6$ ($\text{M}^{3+} = \text{Al, Fe, Y, Cr et Sc}$)

Seules les solutions solides avec Al et Sc produisent de la *fillowite* pure, au moins jusqu'au taux de substitution $x = 0,25$ ($T = 900^\circ\text{C}$) (Tableau 57). Les solutions solides n'ayant pas été terminées, on ne peut connaître exactement la limite d'incorporation de ces cations. On peut souligner que la présence de calcium dans le système de départ semble faciliter la synthèse de *fillowite* pure pour des taux de substitution plus élevés que dans les solutions solides $\text{Na}_2(\text{Mn}_{8-3x}\text{M}^{3+}_{2x})(\text{PO}_4)_6$ ($\text{M}^{3+} = \text{Al et Sc}$). En effet, pour le même type de mécanisme de substitution ($3 \text{Mn}^{2+} \rightarrow 2 \text{M}^{3+} + \square$), la limite de détection d'apparition des impuretés était pour un taux de substitution (x) supérieur à 0,2 (Al), et 0 (Sc) dans le système sans Ca (voir 10.1), alors qu'elle est de minimum 0,25 (Al et Sc) quand la structure contient également Ca.

L'incorporation de Fe^{3+} et de Cr^{3+} provoque immédiatement la formation d'*alluaudite* en association avec la *fillowite*, alors que l'insertion de Y entraîne la formation de *fillowite* et de *xénotime* (YPO_4).

Tableau 57.- Résultats des synthèses par voie sèche réalisées à partir des compositions $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn}_{7-3x}\text{M}^{3+}_{2x})(\text{PO}_4)_6$ ($\text{M}^{3+} = \text{Al, Y, Fe, Cr et Sc}$) ($P = 1 \text{ atm}$).

| Composition | x | T ($^\circ\text{C}$) | Composés synthétisés | n° |
|--|------|------------------------|--|--------|
| $\text{Na}_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | 0 | 800 | <i>Fillowite</i> | FS47N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> | FS108N |
| Al³⁺ (bordeaux) | | | | |
| $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn}_{6,25}\text{Al}_{0,5})(\text{PO}_4)_6$ | 0,25 | 800 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (?) | FS251N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> | FS257N |
| Y³⁺ (beige) | | | | |
| $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn}_{6,25}\text{Y}_{0,5})(\text{PO}_4)_6$ | 0,25 | 900 | <i>Fillowite</i> + YPO_4 (xénotime) | FS259N |
| Fe³⁺ (brun orange) | | | | |
| $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn}_{6,25}\text{Fe}_{0,5})(\text{PO}_4)_6$ | 0,25 | 900 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> | FS254N |
| Cr³⁺ (vert) | | | | |
| $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn}_{6,25}\text{Cr}_{0,5})(\text{PO}_4)_6$ | 0,25 | 900 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> + $\beta\text{-CrPO}_4$ | FS260N |
| Sc³⁺ (beige) | | | | |
| $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn}_{6,25}\text{Sc}_{0,5})(\text{PO}_4)_6$ | 0,25 | 900 | <i>Fillowite</i> | FS253N |

() : couleur des échantillons

10.4 $\text{Na}_{2+2x}\text{Mn}_{8-8x}\text{Cd}_{4x}\text{Sc}_{2x}(\text{PO}_4)_6$

Les compositions de départ $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ et $\text{Na}_4\text{Cd}_4\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_6$ produisent de la *fillowite* pure (Hatert, 2002), ce qui nous amène à considérer la solution solide $\text{Na}_{2+2x}\text{Mn}_{8-8x}\text{Cd}_{4x}\text{Sc}_{2x}(\text{PO}_4)_6$ afin d'obtenir un maximum de *fillowites* sans impuretés. Le mécanisme de substitution complexe, $4 \text{Mn}^{2+} \rightarrow 2 \text{Cd}^{2+} + \text{Sc}^{3+} + \text{Na}^+$, a donc été utilisé.

Les échantillons de la solution solide $\text{Na}_{2+2x}\text{Mn}_{8-8x}\text{Cd}_{4x}\text{Sc}_{2x}(\text{PO}_4)_6$ ($x = 0$ à 1) se distinguent par des couleurs variant du beige pour les termes pauvres en Sc à blanc pour les termes riches en Sc, en passant par du gris et du gris rosâtre.

Contrairement aux résultats obtenus par Hatert (2002), la *fillowite* pure n'a pas été détectée pour $x = 1$ et elle a seulement été observée jusqu'au taux de substitution $x = 0,3$ (725°C) et $x = 0,5$ (800°C) (Tableau 58). La température semble donc favoriser la synthèse de *fillowite* pure puisque la phase non identifiée *b* (Annexes 5), présente à 725°C ($x = 0,50$), disparaît lors de la montée en température. Si on essaie d'insérer davantage de scandium dans le système, le composé $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_2$ apparaît et persiste jusqu'au taux de substitution $x = 1$. On remarque une différence en proportion des deux impuretés. Pour $x = 0,5$ à $0,8$ (725°C), c'est la phase *b* qui est présente et le rapport $I_b/(I_{\text{fillowite}}+I_b)$ est approximativement de 0,200. Pour $x = 0,8$ (800 à 900°C) à 1 (725 à 900°C), c'est $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_2$ qui est détecté et le rapport $I_{\text{Na}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_2}/(I_{\text{fillowite}}+I_{\text{Na}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_2})$ est inférieur à 0,050.

Tableau 58.- Résultats des synthèses par voie sèche réalisées à partir des compositions $\text{Na}_{2+2x}\text{Mn}_{8-8x}\text{Cd}_{4x}\text{Sc}_{2x}(\text{PO}_4)_6$ ($P = 1 \text{ atm}$).

| Composition | x | T ($^\circ\text{C}$) | Composés synthétisés | n° |
|---|-----|------------------------|---|---------|
| $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ | 0 | 725 | <i>Fillowite</i> | FS149N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> | FS41N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> | FS156N |
| $\text{Na}_{2,6}\text{Mn}_{5,6}\text{Cd}_{1,2}\text{Sc}_{0,6}(\text{PO}_4)_6$ | 0,3 | 725 | <i>Fillowite</i> | FS147N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> | FS150N |
| $\text{Na}_3\text{Mn}_4\text{Cd}_2\text{Sc}(\text{PO}_4)_6$ | 0,5 | 725 | <i>Fillowite</i> + phase <i>b</i> | FS126N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> | FS129N |
| $\text{Na}_{3,6}\text{Mn}_{1,6}\text{Cd}_{3,2}\text{Sc}_{1,6}(\text{PO}_4)_6$ | 0,8 | 725 | <i>Fillowite</i> + phase <i>b</i> | FS125N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> + $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_2$ (ft) | FS128N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_2$ (ft) | FS166N* |
| $\text{Na}_4\text{Cd}_4\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_6$ | 1 | 725 | <i>Fillowite</i> + $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_2$ (ft) | FS127N |
| | | 800 | <i>Fillowite</i> + $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_2$ (ft) | FS130N |
| | | 900 | <i>Fillowite</i> + $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_2$ (ft) | FS158N |

* montre la fusion de l'échantillon
(ft) faibles teneurs

La Figure 66 représente la relation existant entre le taux de substitution et les paramètres cristallographiques des *fillowites* de cette solution solide (Tableau 59). Encore une fois, il est assez difficile de commenter cette relation en raison du type de substitution très complexe : $4 \text{Mn}^{2+} \rightarrow 2 \text{Cd}^{2+} + \text{Sc}^{3+} + \text{Na}^+$. L'augmentation des paramètres cristallographiques n'est cependant pas étonnante car on remplace 4Mn^{2+} par 3 cations plus gros (Na^+ et 2Cd^{2+}) et un seul plus petit (Sc^{3+}). On remarque une augmentation des paramètres de maille, même lorsque la phase *b* ou le composé $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_2$ apparaissent, ce qui prouve que Mn^{2+} continue à être remplacé dans la structure *fillowite*.

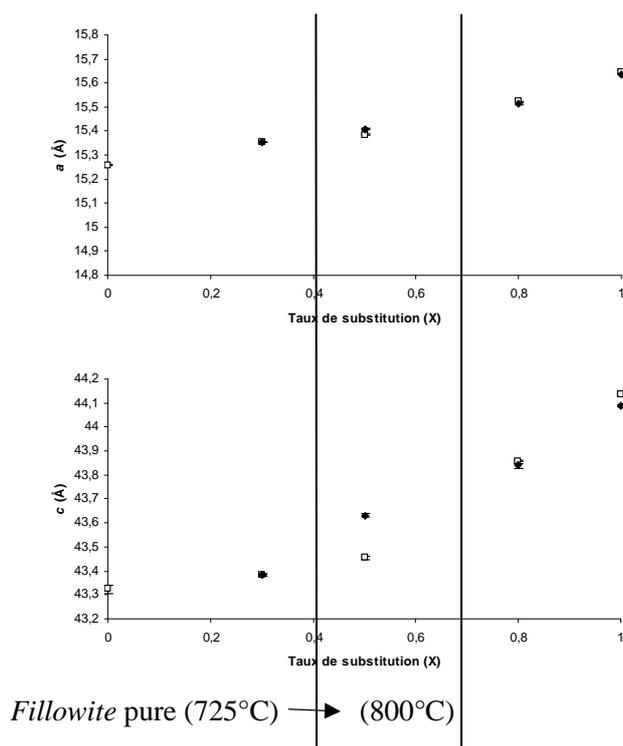


Figure 66.- Variations des paramètres de maille en fonction du taux de substitution (x), dans les composés à structure fillowite, obtenus dans la solution solide $\text{Na}_{2+2x}\text{Mn}_{8-8x}\text{Cd}_{4x}\text{Sc}_{2x}(\text{PO}_4)_6$ ($x = 0$ à 1), à 725 (□) et 800°C (◆).

Tableau 59.- Paramètres cristallographiques des *fillowites* de la solution solide $\text{Na}_{2+2x}\text{Mn}_{8-8x}\text{Cd}_{4x}\text{Sc}_{2x}(\text{PO}_4)_6$.

| N°/T(°C) | Composition de départ | a (Å) | c (Å) | Volume (Å ³) |
|---------------|---|-----------|-----------|--------------------------|
| FS41N/800(*) | $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ | 15,258(2) | 43,32(2) | 8735(3) |
| FS150N/800(*) | $\text{Na}_{2,6}\text{Mn}_{5,6}\text{Cd}_{1,2}\text{Sc}_{0,6}(\text{PO}_4)_6$ | 15,354(1) | 43,384(6) | 8858(2) |
| FS126N/725 | $\text{Na}_3\text{Mn}_4\text{Cd}_2\text{Sc}(\text{PO}_4)_6$ | 15,383(2) | 43,455(7) | 8906(2) |
| FS129N/800(*) | | 15,409(1) | 43,631(8) | 8972(2) |
| FS125N/725 | $\text{Na}_{3,6}\text{Mn}_{1,6}\text{Cd}_{3,2}\text{Sc}_{1,6}(\text{PO}_4)_6$ | 15,522(2) | 43,856(7) | 9150(2) |
| FS128N/800 | | 15,514(3) | 43,84(1) | 9139(4) |
| FS127N/725 | $\text{Na}_4\text{Cd}_4\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_6$ | 15,642(1) | 44,136(6) | 9352(2) |
| FS130N/800 | | 15,636(2) | 44,088(6) | 9334(2) |

(*) indique les *fillowites* pures

10.5 Discussion

Le scandium est le cation trivalent qui s'incorpore le plus facilement dans la structure *fillowite*, et ce, suivant plusieurs mécanismes de substitution (Tableaux 53, 55, 57 et 58). En effet, parmi les solutions solides $\text{Na}_{2+2x}(\text{Mn}_{8-4x}\text{M}^{3+}_{2x})(\text{PO}_4)_6$ ($\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Y}, \text{Fe}, \text{Cr}$ et Sc), celle avec Sc est la seule dans laquelle la *fillowite* pure a été détectée (Tableau 55). De plus, la présence d'une *fillowite* de composition $\text{Na}_3(\text{Mn}_6\text{Sc})(\text{PO}_4)_6$ démontre que Na peut occuper d'autres positions que les sites *Na* de Araki & Moore (1981).

L'aluminium s'insère assez facilement dans la structure *fillowite* (Tableaux 53 et 57) lorsque l'on remplace 3 Mn^{2+} par 2 Al^{3+} et une lacune. La présence de calcium dans le système semble favoriser la synthèse de *fillowite* pure avec un taux en Al légèrement plus élevé ($x = 0,25$) que dans la solution solide $\text{Na}_2(\text{Mn}_{8-3x}\text{Al}^{3+}_{2x})(\text{PO}_4)_6$ ($x = 0,20$).

L'yttrium se substitue également à Mn dans la structure *fillowite*, mais en plus faible quantité que Al . En effet, la *fillowite* pure est présente seulement pour $x = 0,1$ de la solution solide $\text{Na}_2(\text{Mn}_{8-3x}\text{Y}^{3+}_{2x})(\text{PO}_4)_6$ (Tableaux 53). La présence de Ca ne semble donc pas favoriser l'insertion de Y^{3+} dans les *fillowites*.

La présence de fer ferrique provoque immédiatement l'apparition d'*alluaudite* en association avec la *fillowite* dans toutes les solutions solides envisagées. Toutefois, les analyses chimiques à la microsonde électronique sur les *alluaudites* et *fillowites* constituant l'échantillon $\text{Na}_2(\text{Mn}_{7,7}\text{Fe}^{3+}_{0,2})(\text{PO}_4)_6$ prouvent que Fe^{3+} peut s'incorporer dans la structure *fillowite* jusqu'à 0,232 *apuf*. De plus, ce travail a permis de vérifier la présence de Mn^{3+} dans les *fillowites* ainsi que dans les *alluaudites*.

L'impossibilité de synthétiser de la *fillowite* pure à partir de compositions contenant Cr^{3+} est assez étonnante. En effet, Olsen *et al.* (1999) ont détecté jusqu'à 0,215 Cr^{3+} *puf* dans la galileiite de la météorite métallique Bear Creek (Annexes 8). Toutefois, aucune analyse chimique à la microsonde électronique n'a été réalisée afin de vérifier si Cr^{3+} n'est pas présent dans les *fillowites* obtenues dans ce travail comme c'est le cas pour Fe^{3+} . Antenucci (1992) et Hatert (2002) ont montré que Cr^{3+} entre facilement dans la structure *alluaudite* avec la synthèse des composés $\text{Na}_2\text{Cd}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Na}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$. La plus grande affinité de Cr^{3+} pour les *alluaudites* que pour les *fillowites* implique que la présence de ce cation va former préférentiellement des *alluaudites*, comme c'est également le cas avec Fe^{3+} . Mais cela ne signifie en rien que la structure *fillowite* n'accepte pas Cr^{3+} . Il est également important de souligner que, dans la littérature, Cr^{3+} n'a été dosé que dans les *galileiites* et les *johnsomervilleites* (composés riches en fer) des météorites. Ce qui peut être dû au rayon ionique de Cr^{3+} , plus proche de celui de Fe^{2+} que de celui de Mn , entraînant une substitution plus aisée de Fe que de Mn par Cr .

Tableau 60.- Rayons ioniques des cations susceptibles d'occuper les sites cristallographiques de composés à structure fillowite (Shannon, 1976).

| | [VI] | [VIII] |
|------------------|-------|--------|
| K ⁺ | 1,38 | 1,51 |
| Ag ⁺ | 1,15 | 1,28 |
| Na ⁺ | 1,02 | 1,18 |
| Li ⁺ | 0,76 | 0,92 |
| Ca ²⁺ | 1,00 | 1,12 |
| Cd ²⁺ | 0,95 | 1,10 |
| Mn ²⁺ | 0,830 | 0,96 |
| Fe ²⁺ | 0,780 | 0,92 |
| Zn ²⁺ | 0,740 | 0,90 |
| Mg ²⁺ | 0,720 | 0,89 |
| Ni ²⁺ | 0,690 | - |
| Y ³⁺ | 0,900 | 1,019 |
| Sc ³⁺ | 0,745 | 0,870 |
| Fe ³⁺ | 0,645 | 0,78 |
| Cr ³⁺ | 0,615 | - |
| Al ³⁺ | 0,535 | - |



PARTIE 3

**SYNTHESES PAR VOIE
HYDROTHERMALE**



Photo de la Partie 3. Fours verticaux utilisés lors des essais de synthèse par voie hydrothermale (ULg, Belgique).

Troisième partie : Synthèses par voie hydrothermale

| | |
|--|-----|
| 11. Synthèses hydrothermales et stabilité des phosphates | |
| dans le système Na-Mn-Fe-Mg-(PO ₄)..... | 127 |
| 11.1 Caractérisations minéralogiques..... | 128 |
| 11.2 Variation des paramètres cristallographiques des composés | |
| à structure fillowite et alluaudite..... | 138 |
| <i>Les fillowites</i> | 140 |
| <i>Les alluaudites</i> | 144 |
| 11.3 Stabilité et variation de la composition chimique | |
| des phosphates en fonction de la température..... | 145 |
| <i>Les fillowites</i> | 154 |
| <i>Les alluaudites</i> | 157 |
| <i>Les sarcopsides</i> | 158 |
| 11.4 Stabilité de la solution solide Na ₂ (Mn _{1-x} Fe ²⁺ _x) ₈ (PO ₄) ₆ à 500°C (3 kbar)..... | 160 |
| 11.6 Discussion..... | 161 |
| 12. Synthèses hydrothermales et stabilité des phosphates | |
| dans le système Na-Ca-Mn-Fe-Mg-(PO ₄)..... | 177 |
| 12.1 Caractérisations minéralogiques..... | 178 |
| 12.2 Stabilité et variation de la composition chimique | |
| des phosphates en fonction de la température..... | 182 |
| <i>Les fillowites</i> | 188 |
| <i>Les alluaudites</i> | 191 |
| 12.3 Substitution dans les <i>fillowites</i> du système Na-Ca-Mn-Fe-Mg-(PO ₄)..... | 193 |
| 12.4 Discussion..... | 196 |

11. Synthèse hydrothermale et stabilité des phosphates dans le système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄)

Afin de mieux appréhender la cristallogénèse et la stabilité des *fillophosites* dans des conditions plus proches de celles rencontrées dans le milieu naturel, les solutions solides Na₂(Mn_{1-x}Mg_x)₈(PO₄)₆ et Na₂(Mg_{1-x}Fe²⁺_x)₈(PO₄)₆ (x = 0 à 1), ainsi que les échantillons de composition de départ Na₂(Mn_{0,2}Mg_{0,2}Fe²⁺_{0,6})₈(PO₄)₆, Na₂(Mn_{0,2}Mg_{0,6}Fe²⁺_{0,2})₈(PO₄)₆, Na₂(Mn_{0,6}Mg_{0,2}Fe²⁺_{0,2})₈(PO₄)₆ et Na₂(Mn_{0,33}Mg_{0,33}Fe²⁺_{0,33})₈(PO₄)₆ ont été synthétisés par voie hydrothermale à des températures comprises entre 400 et 700°C, sous une pression de 1 kbar (Figure 67). Une étude préalable (Rondeux, 2006) avait également été réalisée sur la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Fe²⁺_x)₈(PO₄)₆ (400 à 700°C / 1 kbar ; 500°C / 3 kbar). Les conditions expérimentales sous lesquelles ont été obtenues ces synthèses sont reprises en Annexes 4.

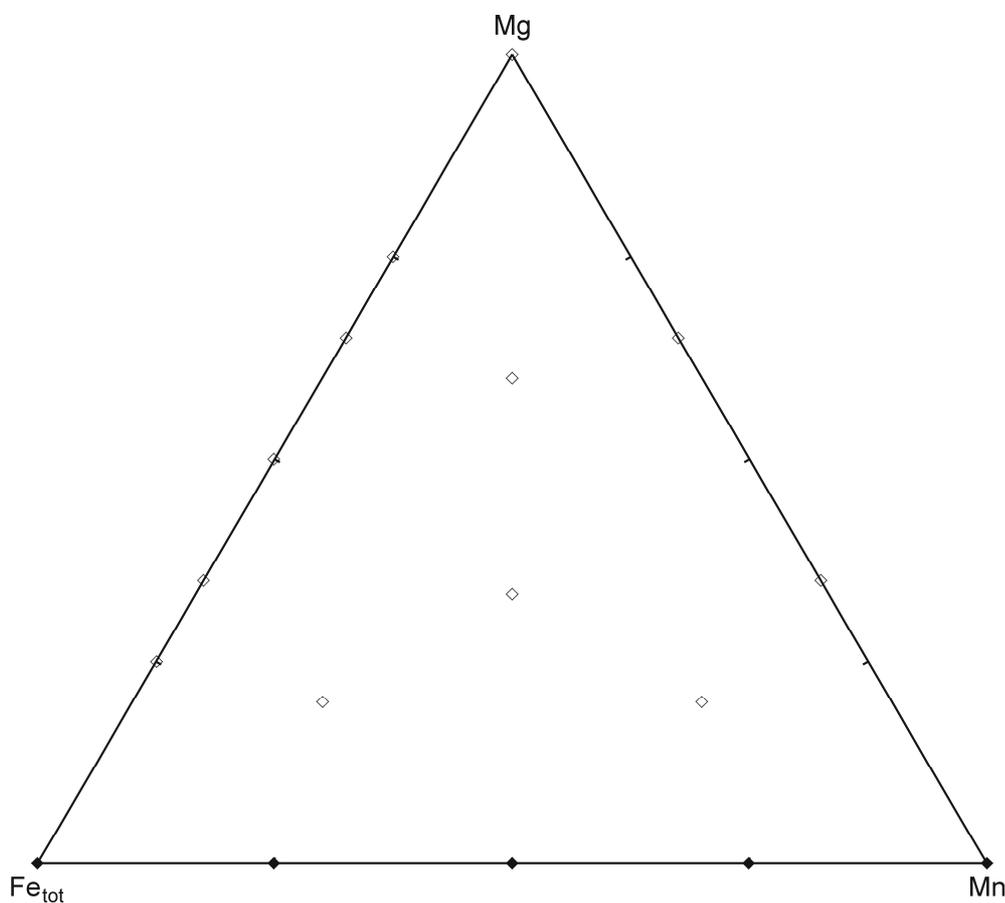


Figure 67.- Diagramme triangulaire Fe_{tot}-Mn-Mg. Les ◇ représentent les compositions de départ réalisées dans le cadre de l'étude du système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄). Les ◆ représentent les synthèses de Rondeux (2006).

11.1 Caractérisations minéralogiques

Les échantillons observés en synthèse hydrothermale dans le système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄) présentent, pour la plupart, de beaux cristaux automorphes (Photos 11 et 12). Seuls les spécimens dont la teneur en Mg est élevée sont constitués de plages finement dentelées et poreuses, difficiles à analyser à la microsonde électronique (Photos 13 et 14).

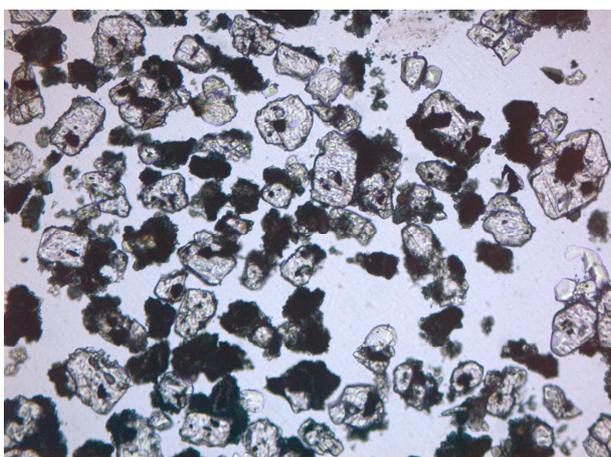


Photo 11.- Echantillon contenant de beaux cristaux de *sarcopside* (transparent) et d'*alluaudite* (vert) (FH25, microscope en transmission, lumière simplement polarisée, longueur de la photo = 2400 µm).

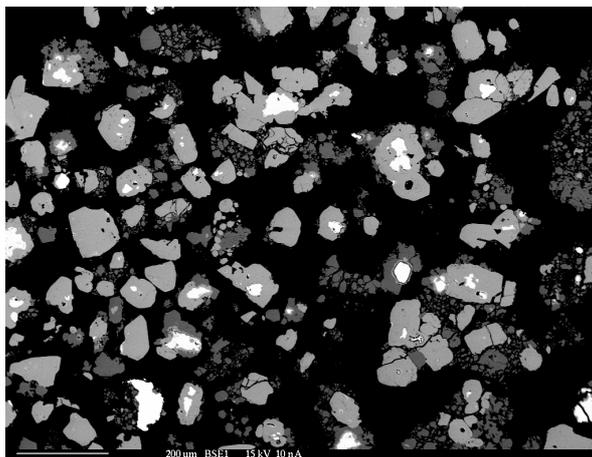


Photo 12.- Echantillon contenant de beaux cristaux de *sarcopside* (gris clair) et d'*alluaudite* (gris foncé) (FH25, microscope électronique à balayage, électrons rétrodiffusés, 1 cm ≈ 200 µm).

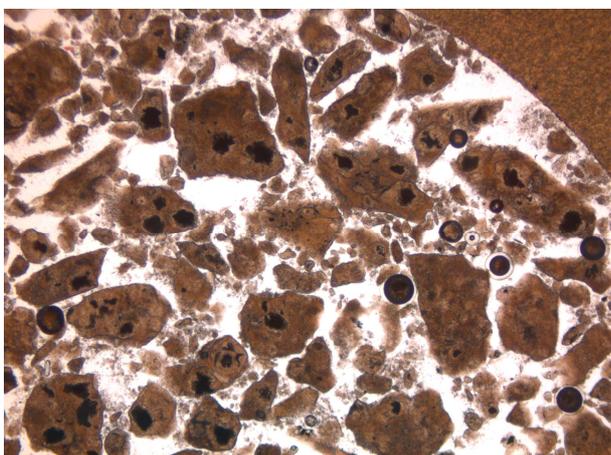


Photo 13.- Echantillon contenant le composé Na(Mg,Mn)₃(PO₄)(HPO₄)₂ ainsi que Mg₂P₂O₇ (FH74, microscope en transmission, lumière simplement polarisée, longueur de la photo = 2400 µm).

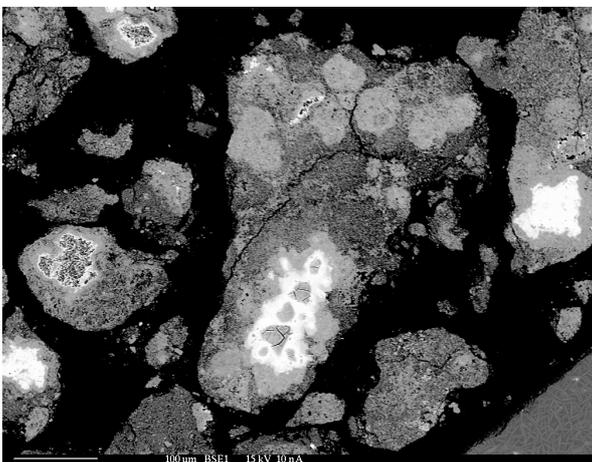


Photo 14.- Echantillon contenant le composé Na(Mg,Mn)₃(PO₄)(HPO₄)₂ (gris foncé et dentelle) ainsi que Mg₂P₂O₇ (gris clair) (FH74, microscope électronique à balayage, électrons rétrodiffusés, 1 cm ≈ 100 µm).

Les Tableaux 61 à 63 reprennent la liste des composants identifiés par diffraction des rayons X. Les analyses chimiques à la microsonde électronique (Tableaux 67 à 73) ont permis d'affiner les compositions chimiques de chacune de ces phases et de compléter les Tableaux 61 à 63. Pour une lecture plus fluide, les Tableaux 67 à 73 reprenant les interprétations de ces analyses chimiques, sont présentés à la fin du chapitre.

Les phases synthétisées lors de l'étude du système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄) sont principalement des composés à structure *fillowite*, *alluaudite* (voir 5.4), *sarcopside* (voir 5.5) et *mariçite* (Tableaux 61 à 63). On observe également les composés $M^{2+}_2P_2O_7$ ($M^{2+} = \text{Mn, Mg et Fe}$) (voir 5.2), les phosphates $\text{Na}(\text{Mg, Mn, Fe})_3(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2$ (Annexes 6), ainsi que de minces lamelles de composition $(\text{Mn, Mg, Fe}^{2+})_3(\text{PO}_4)_2.n\text{H}_2\text{O}$ qui peuvent se présenter sous forme de fines aiguilles en lames minces (Tableaux 61 à 63). Enfin, on rencontre occasionnellement des oxydes tels que FeO, Fe₂O₃, Fe²⁺Fe³⁺₂O₄, ainsi que des composés non identifiés très riches en Mn. Ces oxydes sont principalement localisés aux cœurs des plages présentant une zonation.

Seules les compositions de départ dépourvues de Mg et de Fe produisent de la *fillowite* pure aux quatre températures envisagées, parfois associée à de faibles quantités du composé lamellaire $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2.n\text{H}_2\text{O}$ (Tableaux 61 à 63). L'incorporation de Fe ou Mg, voire des deux, provoque immédiatement l'apparition d'*alluaudite* et de *sarcopside*, en association avec la *fillowite*. Le pôle riche en Fe_{tot} est caractérisé par une association systématique d'*alluaudite*, de *sarcopside* et de *mariçite*. La présence de *mariçite* est toutefois difficile à détecter par diffraction des rayons X car deux pics parmi les plus intenses de ce phosphate ($d = 2,729 \text{ \AA}$ et $2,707 \text{ \AA}$) se situent de part et d'autre du pic le plus intense de l'*alluaudite* ($d = 2,717 \text{ \AA}$), comme constaté par Hatert (2002). Enfin, ce n'est qu'aux basses températures (400 et 500°C) que l'on trouve le composé $\text{Na}(\text{Mg, Mn, Fe})_3(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2$, pour des compositions riches en Mg.

Les formules $\text{Na}(\text{Mg, Mn, Fe})_3(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2$ et $(\text{Mn, Mg, Fe}^{2+})_3(\text{PO}_4)_2.n\text{H}_2\text{O}$ ont été déduites uniquement grâce aux analyses chimiques à la microsonde électronique. La faible proportion des composés lamellaires $(\text{Mn, Mg, Fe}^{2+})_3(\text{PO}_4)_2.n\text{H}_2\text{O}$ dans les échantillons a rendu très difficile l'interprétation des résultats obtenus par diffraction des rayons X. En l'absence de données cristallographiques, la déduction d'une formule chimique idéalisée $[(\text{Mn, Mg, Fe}^{2+})_3(\text{PO}_4)_2.n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 7$ à 10)] ne permet pas d'aboutir à une identification définitive. Plusieurs possibilités existent, parmi lesquelles la *switzerite* ($n = 7$) et la *bariçite* ($n = 8$). C'est la difficulté d'analyse de ces lamelles, en raison de leur morphologie, qui implique une mauvaise qualité des analyses chimiques à la microsonde électronique, comme en témoigne la forte variation du contenu en eau dans ces composés.

Tableau 61.- Résultats des synthèses réalisées à partir des compositions Na₂(Mn_{1-x}Fe²⁺_x)₈(PO₄)₆ (x = 0 à 1), à 1 kbar (Rondeux, 2006).

| Composition | x | T (°C) | Composés synthétisés | n° |
|---|------|--------|---|------|
| Na ₂ Mn ₈ (PO ₄) ₆ | 0 | 400 | <i>Fillowite</i> + Mn ₃ (PO ₄) ₂ .nH ₂ O (ft) | FH1 |
| | | 500 | <i>Fillowite</i> + Mn ₃ (PO ₄) ₂ .nH ₂ O (ft) | FH11 |
| | | 600 | <i>Fillowite</i> | FH2 |
| | | 700 | <i>Fillowite</i> | FH12 |
| Na ₂ (Mn ₆ Fe ²⁺ ₂)(PO ₄) ₆ | 0,25 | 400 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + (Mn,Fe ²⁺) ₃ (PO ₄) ₂ .nH ₂ O (ft) | FH3 |
| | | 500 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> (ft) + (Mn,Fe ²⁺) ₃ (PO ₄) ₂ .nH ₂ O (ft) | FH13 |
| | | 600 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + (Mn,Fe ²⁺) ₃ (PO ₄) ₂ .nH ₂ O (ft) | FH4 |
| | | 700 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> | FH14 |
| Na ₂ (Mn ₄ Fe ²⁺ ₄)(PO ₄) ₆ | 0,50 | 400 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> | FH5 |
| | | 500 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + (Mn,Fe ²⁺) ₃ (PO ₄) ₂ .nH ₂ O (ft) | FH15 |
| | | 600 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + (Mn,Fe ²⁺) ₃ (PO ₄) ₂ .nH ₂ O (ft) | FH6 |
| | | 700 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + <i>Fillowite</i> (ft) | FH16 |
| Na ₂ (Mn ₂ Fe ²⁺ ₆)(PO ₄) ₆ | 0,75 | 400 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> | FH7 |
| | | 500 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + <i>Fillowite</i> (ft) | FH17 |
| | | 600 | <i>Fillowite</i> + <i>Sarcopside</i> + <i>Alluaudite</i> + (Mn,Fe ²⁺) ₃ (PO ₄) ₂ .nH ₂ O (ft) | FH8 |
| | | 700 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + (Mn,Fe ²⁺) ₃ (PO ₄) ₂ .nH ₂ O (ft) | FH18 |
| Na ₂ Fe ²⁺ ₈ (PO ₄) ₆ | 1 | 400 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + NaFe ²⁺ (PO ₄) (<i>Mariçite</i>) | FH9 |
| | | 500 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + NaFe ²⁺ (PO ₄) (<i>Mariçite</i>) | FH19 |
| | | 600 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> | FH10 |
| | | 700 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + Fe ²⁺ ₃ (PO ₄) ₂ .nH ₂ O (ft) | FH20 |

(ft) : faibles teneurs

Tableau 62.- Résultats des synthèses réalisées lors de l'étude du système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄) à 1 kbar.

| Composition | T (°C) | Composés synthétisés | n° |
|--|--------|--|------|
| Na ₂ (Mn _{0,2} Mg _{0,2} Fe ²⁺ _{0,6}) ₈ (PO ₄) ₆ | 400 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + (Mn,Mg,Fe ²⁺) ₃ (PO ₄) ₂ .nH ₂ O (ft) | FH42 |
| | 500 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> | FH43 |
| | 600 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + (Mn,Mg,Fe ²⁺) ₃ (PO ₄) ₂ .nH ₂ O (ft) | FH44 |
| | 700 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> | FH45 |
| Na ₂ (Mn _{0,2} Mg _{0,6} Fe ²⁺ _{0,2}) ₈ (PO ₄) ₆ | 400 | Na(Mg,Mn,Fe) ₃ (PO ₄)(HPO ₄) ₂ + <i>Alluaudite</i> + M ₂ P ₂ O ₇ + <i>Fillowite</i> | FH34 |
| | 500 | Na(Mg,Mn,Fe) ₃ (PO ₄)(HPO ₄) ₂ + <i>Alluaudite</i> + M ₂ P ₂ O ₇ + (Mn,Mg,Fe ²⁺) ₃ (PO ₄) ₂ .nH ₂ O (ft) | FH35 |
| | 600 | <i>Alluaudite</i> + M ₂ P ₂ O ₇ | FH36 |
| | 700 | <i>Alluaudite</i> + M ₂ P ₂ O ₇ | FH37 |
| Na ₂ (Mn _{0,6} Mg _{0,2} Fe ²⁺ _{0,2}) ₈ (PO ₄) ₆ | 400 | <i>Alluaudite</i> + <i>Fillowite</i> + <i>Sarcopside</i> + (Mn,Mg,Fe ²⁺) ₃ (PO ₄) ₂ .nH ₂ O (ft) | FH38 |
| | 500 | <i>Alluaudite</i> + <i>Fillowite</i> + <i>Sarcopside</i> + (Mn,Mg,Fe ²⁺) ₃ (PO ₄) ₂ .nH ₂ O (ft) | FH39 |
| | 600 | <i>Alluaudite</i> + <i>Fillowite</i> + <i>Sarcopside</i> + (Mn,Mg,Fe ²⁺) ₃ (PO ₄) ₂ .nH ₂ O (ft) | FH40 |
| | 700 | <i>Alluaudite</i> + <i>Fillowite</i> + <i>Sarcopside</i> + (Mn,Mg,Fe ²⁺) ₃ (PO ₄) ₂ .nH ₂ O (ft) | FH41 |
| Na ₂ (Mn _{0,33} Mg _{0,33} Fe ²⁺ _{0,33}) ₈ (PO ₄) ₆ | 400 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + M ₂ P ₂ O ₇ + (Mn,Mg,Fe ²⁺) ₃ (PO ₄) ₂ .nH ₂ O (ft) | FH30 |
| | 500 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + M ₂ P ₂ O ₇ | FH31 |
| | 600 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> | FH32 |
| | 700 | <i>Alluaudite</i> | FH33 |

M₂P₂O₇ (M²⁺ = Mn, Mg et/ou Fe²⁺)

(ft) : faibles teneurs

Tableau 63.- Résultats des synthèses réalisées à partir des compositions Na₂(Mn_{1-x}Mg_x)₈(PO₄)₆ et Na₂(Mg_{1-x}Fe²⁺_x)₈(PO₄)₆ (x = 0 à 1) à 1 kbar.

| Composition | x | T (°C) | Composés synthétisés | n° |
|---|------|--------|---|------|
| Na ₂ (Mn _{5,2} Mg _{2,8})(PO ₄) ₆ | 0,35 | 400 | <i>Fillowite</i> + Na(Mn,Mg) ₃ (PO ₄)(HPO ₄) ₂ + <i>Alluaudite</i> + M ₂ P ₂ O ₇ + (Mn,Mg) ₃ (PO ₄) ₂ .nH ₂ O | FH70 |
| | | 500 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> + M ₂ P ₂ O ₇ + (Mn,Mg) ₃ (PO ₄) ₂ .nH ₂ O | FH71 |
| | | 600 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> + M ₂ P ₂ O ₇ + (Mn,Mg) ₃ (PO ₄) ₂ .nH ₂ O | FH72 |
| | | 700 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> + M ₂ P ₂ O ₇ | FH73 |
| | | 400 | Na(Mg,Mn) ₃ (PO ₄)(HPO ₄) ₂ + M ₂ P ₂ O ₇ | FH74 |
| Na ₂ (Mn _{2,8} Mg _{5,2})(PO ₄) ₆ | 0,65 | 500 | Na(Mg,Mn) ₃ (PO ₄)(HPO ₄) ₂ + <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + M ₂ P ₂ O ₇ | FH75 |
| | | 600 | <i>Alluaudite</i> + M ₂ P ₂ O ₇ | FH76 |
| | | 700 | <i>Alluaudite</i> + M ₂ P ₂ O ₇ + (Mg,Mn) ₃ (PO ₄) ₂ .nH ₂ O | FH77 |
| | | 500 | NaMg ₃ (PO ₄)(HPO ₄) ₂ + Mg ₃ (PO ₄) ₂ .nH ₂ O | FH29 |
| Na ₂ (Mg ₆ Fe ₂)(PO ₄) ₆ | 0,25 | 500 | Na(Mg,Fe) ₃ (PO ₄)(HPO ₄) ₂ + <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> | FH28 |
| Na ₂ (Mg _{5,2} Fe _{2,8})(PO ₄) ₆ | 0,35 | 400 | Na(Mg,Fe) ₃ (PO ₄)(HPO ₄) ₂ + <i>Alluaudite</i> | FH66 |
| | | 500 | Na(Mg,Fe) ₃ (PO ₄)(HPO ₄) ₂ + <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + M ₂ P ₂ O ₇ | FH67 |
| | | 600 | <i>Alluaudite</i> + M ₂ P ₂ O ₇ | FH68 |
| | | 700 | <i>Alluaudite</i> + M ₂ P ₂ O ₇ | FH69 |
| Na ₂ (Mg ₄ Fe ₄)(PO ₄) ₆ | 0,50 | 500 | Na(Mg,Fe) ₃ (PO ₄)(HPO ₄) ₂ + <i>Alluaudite</i> | FH27 |
| Na ₂ (Mg _{2,8} Fe _{5,2})(PO ₄) ₆ | 0,65 | 400 | Na(Fe,Mg) ₃ (PO ₄)(HPO ₄) ₂ + <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> | FH62 |
| | | 500 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> | FH63 |
| | | 600 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> | FH64 |
| | | 700 | <i>Alluaudite</i> + ? | FH65 |
| Na ₂ (Mg ₂ Fe ₆)(PO ₄) ₆ | 0,75 | 500 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + <i>Mariçite</i> + (Fe,Mg) ₃ (PO ₄) ₂ .nH ₂ O | FH26 |

M₂P₂O₇ (M²⁺ = Mn, Mg et/ou Fe²⁺)

Les cristaux de *fillowite* sont souvent automorphes (Photos 15 et 16) et présentent une morphologie complexe avec de nombreuses facettes (Photos 15 et 17). Leurs contours sont habituellement nets, en opposition avec ceux de l'*alluaudite* qui sont en général fortement dentelés (Photo 18), mais qui peuvent toutefois présenter des contours similaires à ceux de la *fillowite*. On trouve les composés à structure fillowite seuls (Photo 19), en association intime avec l'*alluaudite* (Photo 20), avec le *sarcopside* (Photos 21 et 22) ou encore avec ces deux composés (Photo 23). L'*alluaudite* se rencontre en cristaux isolés ou avec la *fillowite* et/ou le *sarcopside* (Photos 25 et 26). De plus, les ordres de cristallisation *sarcopside* (au cœur) – *fillowite* – *alluaudite* (en bordure) ou *sarcopside* (au centre) – *alluaudite* – *fillowite* (en bordure) sont fréquemment observés (Photos 23 et 24). Les oxydes ou les composés non identifiés riches en Mn sont parfois positionnés au centre de ces amas (Photo 23). Les phosphates lamellaires (Photos 27 et 28) sont généralement associés à la *fillowite* (Photo 29), au *sarcopside* (Photo 30), à l'*alluaudite* (Photo 31) ou encore avec *sarcopside* + *alluaudite* (Photo 32). La *mariçite* forme de gros cristaux automorphes et limpides (Photos 33 et 34), comme les phosphates Na(Mg,Mn)₃(PO₄)(HPO₄)₂ (Photo 35). Ces phases sont souvent associées avec les *alluaudites*, les *fillowites* et/ou M²⁺₂P₂O₇ (Photo 36).

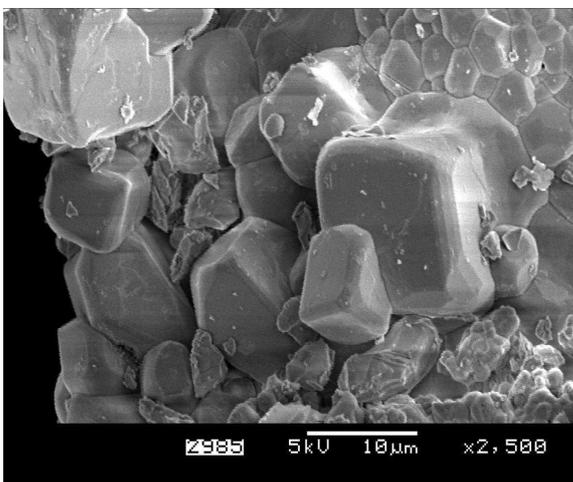


Photo 15.- Cristaux automorphes de *fillowites* (FH2, microscope électronique à balayage).

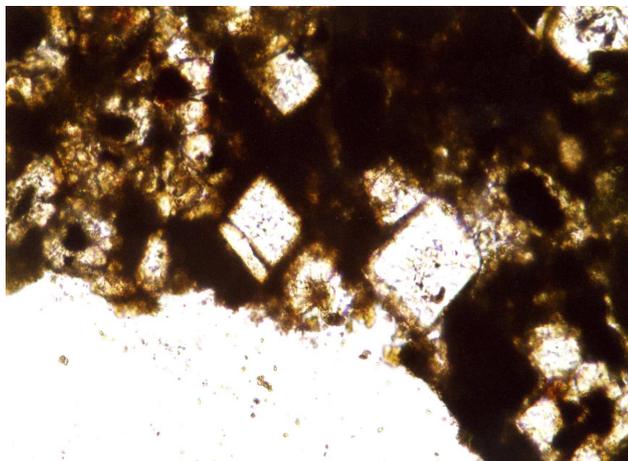


Photo 16.- Cristaux automorphes translucides de *fillowites* (FH5, microscope en transmission, lumière simplement polarisée, longueur de la photo = 2400 µm).

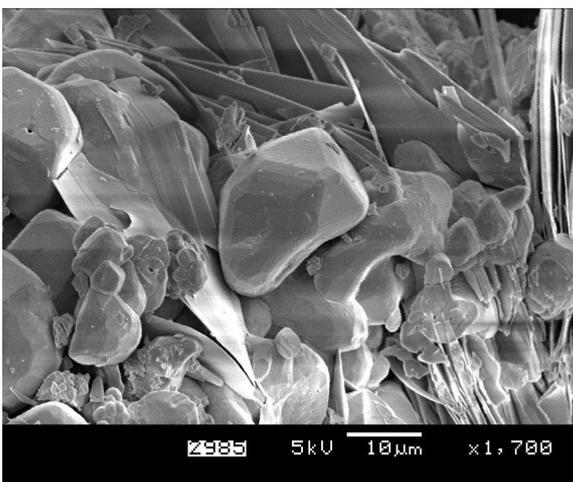


Photo 17.- Cristaux de *fillowite* avec de nombreuses facettes, en association avec des composés présentant une morphologie en lattes (FH4, microscope électronique à balayage).



Photo 18.- Cristaux d'*alluaudite* aux contours fortement dentelés (FH5, microscope électronique à balayage, électrons rétrodiffusés).

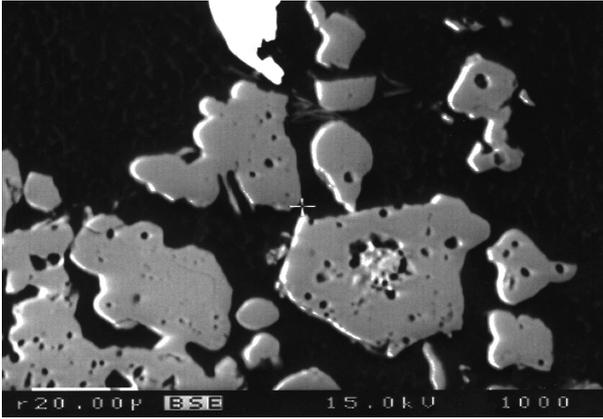


Photo 19.- Cristaux isolés de *fillowite* (FH12, microscope électronique à balayage, électrons rétrodiffusés).

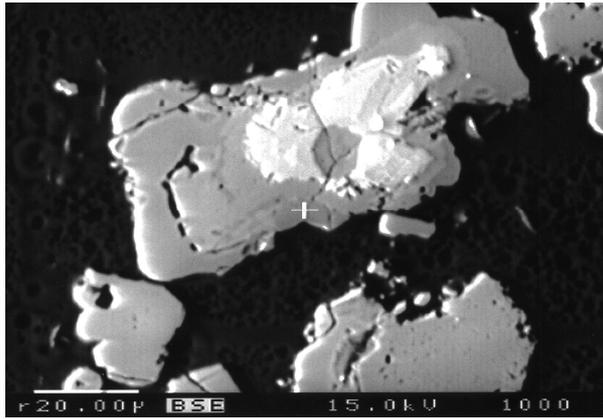


Photo 20.- Cristaux de *fillowite* (gris foncé) en association intime avec de *l'alluaudite* (gris clair) (FH13, microscope électronique à balayage, électrons rétrodiffusés).

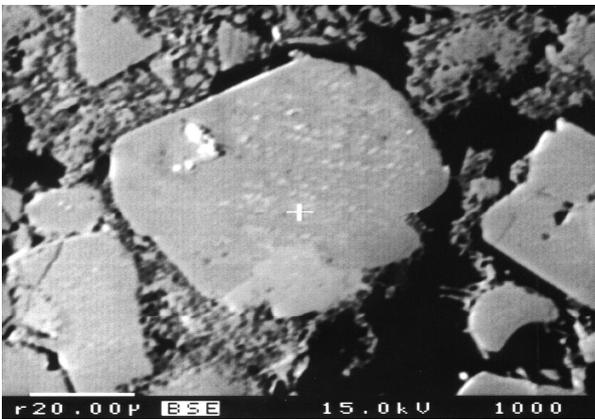


Photo 21.- Cristaux de *fillowite* (gris foncé) en association intime avec du *sarcopside* (gris clair) (FH5, microscope électronique à balayage, électrons rétrodiffusés).

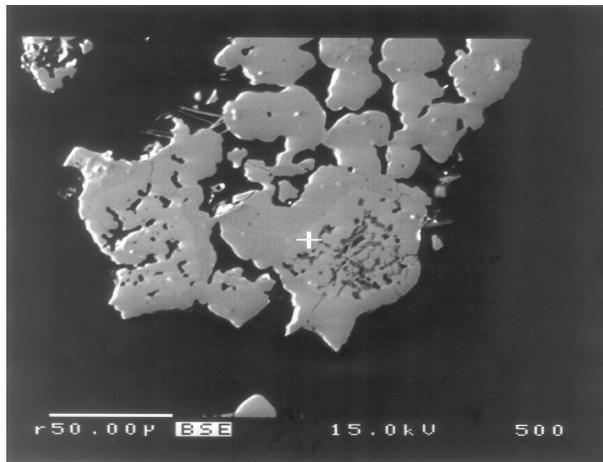


Photo 22.- Cristaux de *fillowite* (gris foncé) en association avec du *sarcopside* (gris clair) (FH4, microscope électronique à balayage, électrons rétrodiffusés).

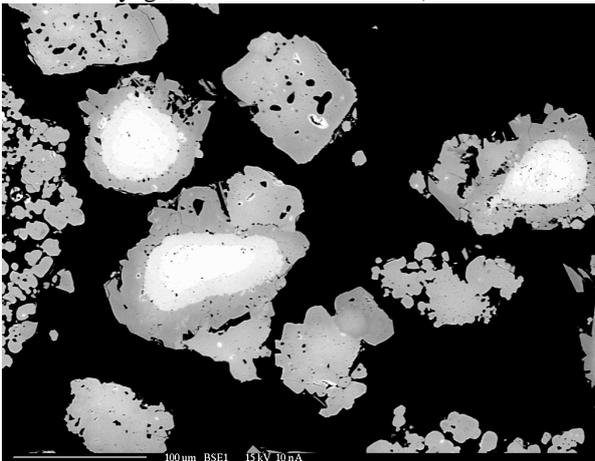


Photo 23.- Ordre de cristallisation *fillowite* (gris), *alluaudite* (gris foncé), et *sarcopside* (gris clair), qui entoure FeO (blanc) (FH4, microscope électronique à balayage, électrons rétrodiffusés, 2 cm ≈ 100 μm).

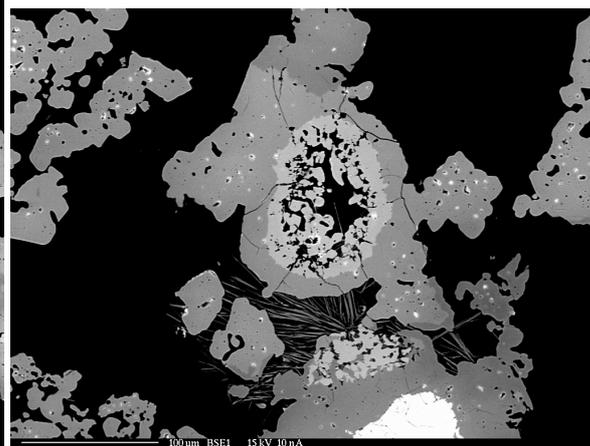


Photo 24.- Ordre de cristallisation souvent observé : *sarcopside* (gris clair au coeur), *fillowite* (gris), *alluaudite* (gris foncé) (FH41, microscope électronique à balayage, électrons rétrodiffusés, 2 cm ≈ 100 μm).

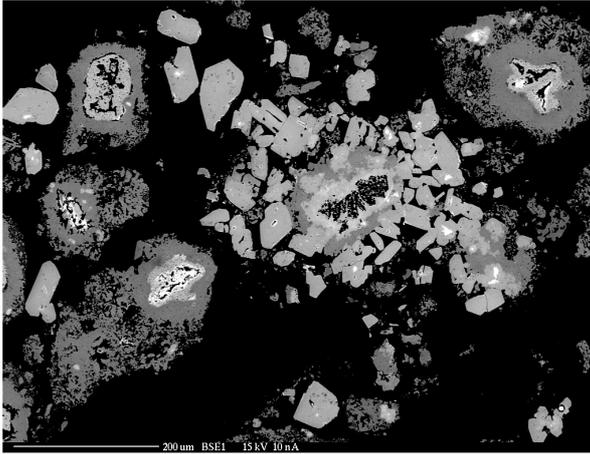


Photo 25.- Cristaux d'*alluaudite* (gris foncé) en association intime avec du *sarcopside* (gris clair) (FH43, microscope électronique à balayage, électrons rétrodiffusés, 2 cm ≈ 200 μm).

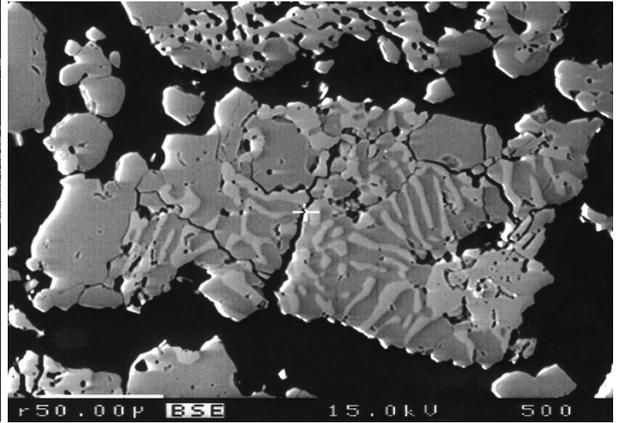


Photo 26.- Cristaux d'*alluaudite* (gris foncé) en association intime avec du *sarcopside* (gris clair) (FH20, microscope électronique à balayage, électrons rétrodiffusés).

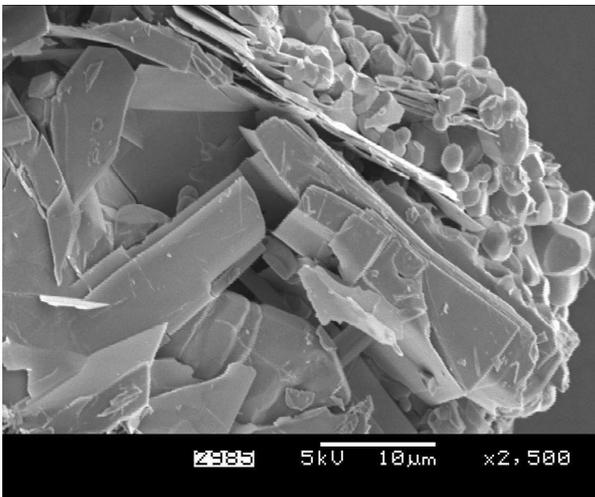


Photo 27.- Fines tablettes de composition $(\text{Mn,Fe}^{2+})_3(\text{PO}_4)_2.n\text{H}_2\text{O}$ (FH4, microscope électronique à balayage).

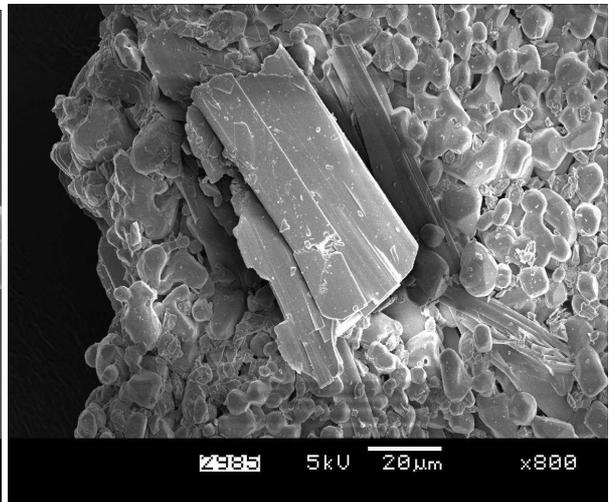


Photo 28.- Fines tablettes de composition $(\text{Mn,Fe}^{2+})_3(\text{PO}_4)_2.n\text{H}_2\text{O}$ (FH2, microscope électronique à balayage).

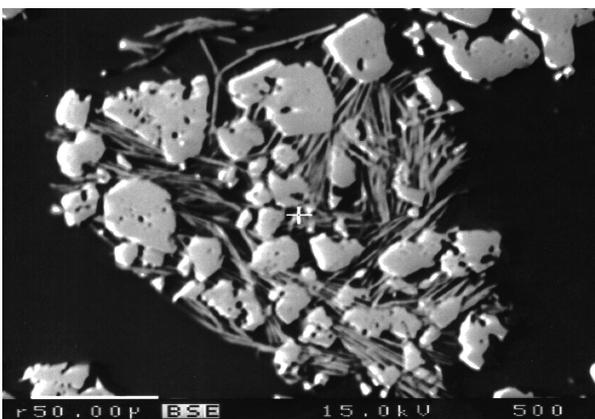


Photo 29.- Fines tablettes de composition $(\text{Mn,Fe}^{2+})_3(\text{PO}_4)_2.n\text{H}_2\text{O}$ se présentant en aiguilles, associées avec la *fillowite* (FH11, microscope électronique à balayage, électrons rétrodiffusés).

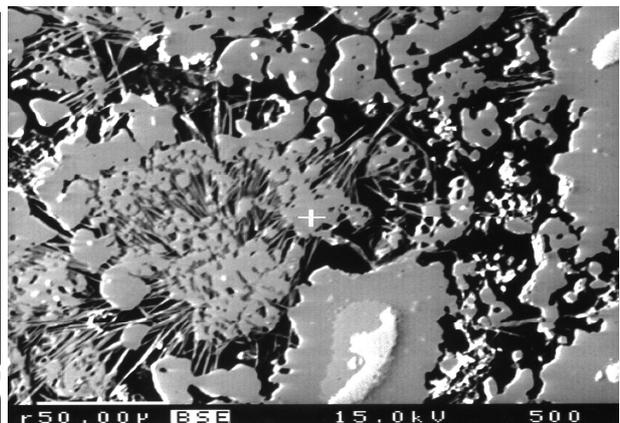


Photo 30.- Fines tablettes de composition $(\text{Mn,Fe}^{2+})_3(\text{PO}_4)_2.n\text{H}_2\text{O}$ se présentant en aiguilles, associées avec du *sarcopside* (FH6, microscope électronique à balayage, électrons rétrodiffusés).

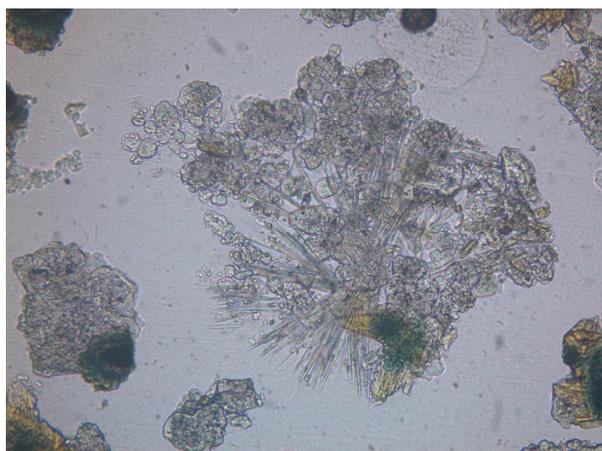


Photo 31.- Fines tablettes transparentes de composition $(\text{Mn,Fe}^{2+})_3(\text{PO}_4)_2.n\text{H}_2\text{O}$ se présentant en aiguilles, associées avec de l'*alluaudite* (vert et jaune) (FH38, microscope en transmission, lumière simplement polarisée, longueur de la photo = 600 μm).

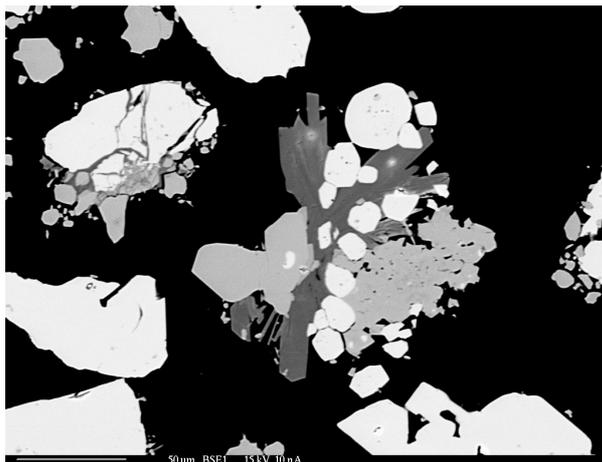


Photo 32.- Composé en tablettes $(\text{Mn,Fe}^{2+})_3(\text{PO}_4)_2.n\text{H}_2\text{O}$ (gris foncé), en association avec du *sarcopside* (blanc) et de l'*alluaudite* (gris) (FH25, microscope électronique à balayage, 1,5 cm \approx 50 μm).

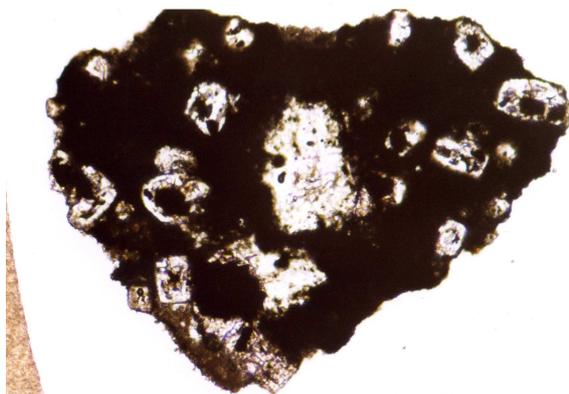


Photo 33.- Deux cristaux automorphes de *mariçite* incolores (FH9, microscope en transmission, lumière simplement polarisée, longueur de la photo = 2400 μm).

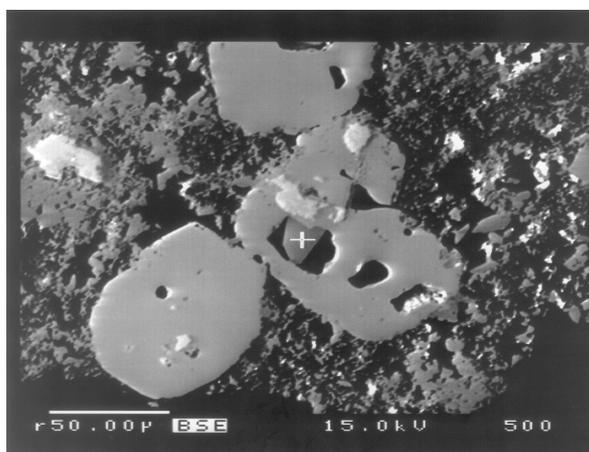


Photo 34.- Cristaux automorphes de *mariçite* (gris clair) en association avec du *sarcopside* (gris foncé) (FH9, microscope électronique à balayage, électrons rétrodiffusés).



Photo 35.- Cristaux incolores de $\text{NaMg}_3(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2$ (FH29, microscope en transmission, lumière simplement polarisée, longueur de la photo = 600 μm).

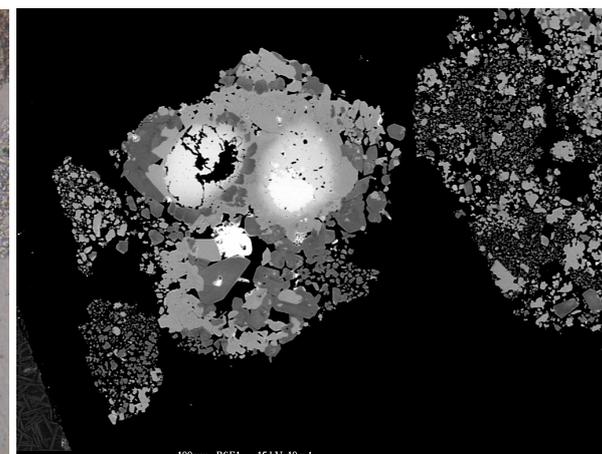


Photo 36.- Association de cristaux de *fillowite* (gris très clair), d'*alluaudite* (gris clair), de $M^{2+}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (gris foncé) et de $\text{Na}(\text{Mg,Mn,Fe})_3(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2$ (gris foncé) (FH34, MEB, 1,5 cm \approx 100 μm).

Une attention toute particulière doit être prêtée à l'échantillon FH38, synthétisé à partir de la composition de départ $\text{Na}_2(\text{Mn}_{0,6}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}^{2+}_{0,2})_8(\text{PO}_4)_6$ à 400°C / 1 kbar, qui est caractérisé par la présence d'un ordre de cristallisation spécifique, semblable à ce qui remarqué dans les spécimens de la pegmatite granitique de Kibingo (Rwanda) (Fransolet *et al.*, 2004). On observe, dans cet échantillon FH38, des plages formées de l'oxyde FeO au centre, entouré d'une couronne de *sarcopside*, puis d'une couronne d'*alluaudite* vert à vert bleu, et enfin d'*alluaudite* jaune (Photo 37 et 38). Cette configuration est vraisemblablement liée à l'oxydation croissante du fer ferreux en fer ferrique tout au long de la synthèse. La présence de Fe²⁺ dans la capsule, au début de la réaction favorise la formation de *sarcopside*. Le fer ferreux va ensuite commencer à s'oxyder en fer ferrique et c'est l'*alluaudite* verte, contenant Fe²⁺/Fe³⁺, qui apparaît au détriment du *sarcopside*. L'augmentation de la teneur en Fe³⁺ dans le système va finalement favoriser la création d'*alluaudite* jaune. En effet, en comparaison de l'*alluaudite* verte, l'*alluaudite* jaune est enrichie en Fe³⁺ et appauvrie en Na⁺, probablement en raison de la substitution $\text{Na}^+ + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \square + \text{Fe}^{3+}$. Bien que l'on observe des *alluaudites* vertes et des *alluaudites* jaunes dans d'autres échantillons de ce système, cet ordre de cristallisation particulier n'est plus recensé, même dans les échantillons de composition de départ $\text{Na}_2(\text{Mn}_{0,6}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}^{2+}_{0,2})_8(\text{PO}_4)_6$, obtenus aux plus hautes températures (500 à 700°C). Cela est vraisemblablement lié à l'oxydation de Fe²⁺ en Fe³⁺, plus rapide à haute température.



Photo 37.- Ordre de cristallisation avec FeO au centre, une couronne transparente de *sarcopside*, de l'*alluaudite* verte et de l'*alluaudite* jaune en bordure. Les autres cristaux transparents sont des *sarcopsides* et des *fillowites* (FH38, microscope en transmission, lumière simplement polarisée, longueur de la photo = 300 µm).

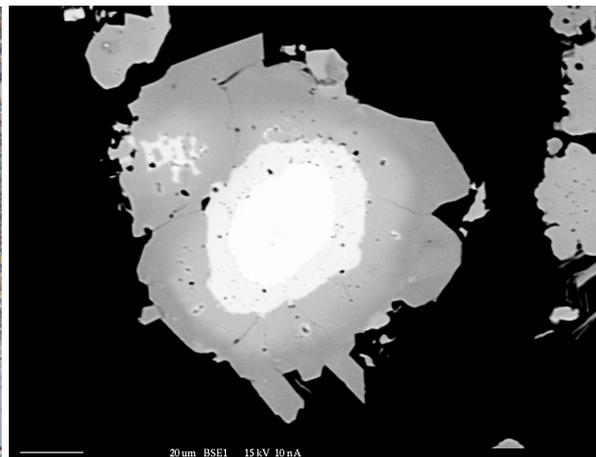


Photo 38.- Ordre de cristallisation avec FeO au cœur (plage blanche), une couronne de *sarcopside* (plage gris clair), de l'*alluaudite* contenant Fe²⁺/Fe³⁺ (plage grise) et de l'*alluaudite* riche en Fe³⁺ (plage gris foncé) (FH38, microscope électronique à balayage, 1 cm ≈ 20 µm).

11.2 Variation des paramètres cristallographiques et composition chimique des composés à structure fillowite et alluaudite

Les paramètres cristallographiques des phosphates à structure fillowite, alluaudite, sarcopside et mariçite ont été calculés à partir des diffractogrammes de poudre de rayon X et sont repris dans les Tableaux 64 et 65.

Tableau 64.- Paramètres cristallographiques des *fillowites* obtenues lors de l'étude du système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄).

| n° | a (Å) | c (Å) | Volume (Å ³) |
|------|-----------|----------|--------------------------|
| FH1 | 15,283(3) | 43,59(2) | 8817(4) |
| FH2 | 15,275(2) | 43,50(1) | 8788(3) |
| FH3 | 15,266(3) | 43,56(1) | 8791(3) |
| FH4 | 15,201(4) | 43,43(3) | 8691(6) |
| FH5 | 15,191(5) | 43,48(7) | 8689(13) |
| FH6 | 15,147(8) | 43,5(1) | 8639(27) |
| FH11 | 15,279(3) | 43,68(2) | 8831(4) |
| FH12 | 15,262(2) | 43,47(1) | 8768(3) |
| FH13 | 15,233(2) | 43,57(1) | 8755(3) |
| FH14 | 15,208(4) | 43,41(2) | 8696(5) |
| FH15 | 15,181(3) | 43,20(2) | 8622(4) |
| FH38 | 15,154(2) | 43,05(2) | 8562(4) |
| FH39 | 15,263(5) | 43,15(3) | 8705(6) |
| FH40 | 15,141(4) | 43,16(2) | 8568(5) |
| FH41 | 15,127(3) | 43,05(1) | 8532(3) |
| FH42 | 15,315(6) | 43,41(3) | 8819(6) |
| FH43 | 15,329(5) | 43,32(2) | 8815(6) |
| FH44 | 15,328(7) | 43,27(3) | 8803(8) |

Tableau 65.- Paramètres cristallographiques des *alluaudites*, *sarcopsides* et *mariçites* synthétiques obtenus lors de l'étude du système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄).

| n° | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (°) | Volume (Å ³) |
|--------------------|-----------|-----------|----------|-----------|--------------------------|
| <i>Alluaudites</i> | | | | | |
| FH3 | 11,954(5) | 12,606(6) | 6,475(2) | 114,82(4) | 885,6(4) |
| FH4 | 11,749(6) | 12,576(4) | 6,557(4) | 113,33(8) | 889,7(8) |
| FH5 | 11,994(4) | 12,590(4) | 6,491(3) | 115,08(3) | 887,7(4) |
| FH6 | 11,968(3) | 12,598(3) | 6,494(1) | 115,09(2) | 886,6(3) |
| FH7 | 11,912(6) | 12,550(6) | 6,502(3) | 115,00(4) | 881,0(5) |
| FH8 | 11,917(3) | 12,552(3) | 6,489(2) | 115,06(2) | 879,3(3) |
| FH9 | 11,866(6) | 12,537(6) | 6,504(3) | 114,99(4) | 877,0(5) |
| FH10 | 11,876(2) | 12,530(2) | 6,486(1) | 115,02(2) | 874,6(2) |
| FH15 | 11,987(4) | 12,610(3) | 6,495(2) | 115,08(2) | 889,2(3) |
| FH16 | 11,990(3) | 12,597(3) | 6,493(2) | 115,03(2) | 888,6(3) |
| FH17 | 11,911(4) | 12,571(3) | 6,515(2) | 115,06(2) | 883,7(3) |
| FH18 | 11,941(2) | 12,550(2) | 6,483(1) | 115,15(1) | 879,4(2) |
| FH19 | 11,866(3) | 12,524(3) | 6,494(1) | 114,90(2) | 875,3(3) |
| FH20 | 11,886(3) | 12,529(3) | 6,478(2) | 115,09(2) | 873,8(3) |
| <i>Sarcopsides</i> | | | | | |
| FH5 | 10,52(2) | 4,80(2) | 6,071(8) | 90,6(1) | 306,9(6) |
| FH7 | 10,449(4) | 4,789(3) | 6,048(4) | 91,21(5) | 302,5(2) |
| FH8 | 10,450(3) | 4,793(2) | 6,029(2) | 91,04(4) | 302,0(2) |
| FH9 | 10,438(3) | 4,791(1) | 6,029(2) | 90,93(4) | 301,5(1) |
| FH10 | 10,442(9) | 4,786(2) | 6,031(3) | 90,98(6) | 301,3(2) |
| FH17 | 10,473(5) | 4,792(4) | 6,044(4) | 91,17(5) | 303,3(3) |
| FH19 | 10,441(4) | 4,787(2) | 6,025(2) | 90,90(4) | 301,1(1) |
| FH20 | 10,439(4) | 4,790(2) | 6,027(2) | 91,06(4) | 301,4(2) |
| <i>Mariçites</i> | | | | | |
| FH9 | 6,880(5) | 8,979(8) | 5,019(2) | 90,00 | 310,0(7) |
| FH19 | 6,865(4) | 8,956(6) | 5,033(2) | 90,00 | 309,4(5) |
| FH20 | 6,863(4) | 8,954(6) | 5,030(2) | 90,00 | 309,1(5) |

Les fillowites

Les Figures 69 et 70 mettent en relation les paramètres cristallographiques et le rapport (Fe+Mg)/(Fe+Mg+Mn) des composés à structure fillowite appartenant à la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Fe_x)₈(PO₄)₆ ainsi que des échantillons Na₂(Mn_{0,6}Mg_{0,2}Fe²⁺_{0,2})₈(PO₄)₆ (T = 400 à 700°C). On note immédiatement que les barres d'erreur sur ce rapport (Fe+Mg)/(Fe+Mg+Mn) sont assez importantes (Figures 69 et 70). Le report des résultats des analyses chimiques à la microsonde électronique des phosphates dans un diagramme triangulaire (Mg+Fe_{tot})-Mn-Na (Figure 68), indique que le taux de substitution Mn → (Mg+Fe) varie fortement au sein des *fillowites*, mais aussi des *alluaudites* et des *sarcopsides*. La variabilité de la composition chimique des ces composés rend donc les corrélations fortement imprécises pour ceux-ci.

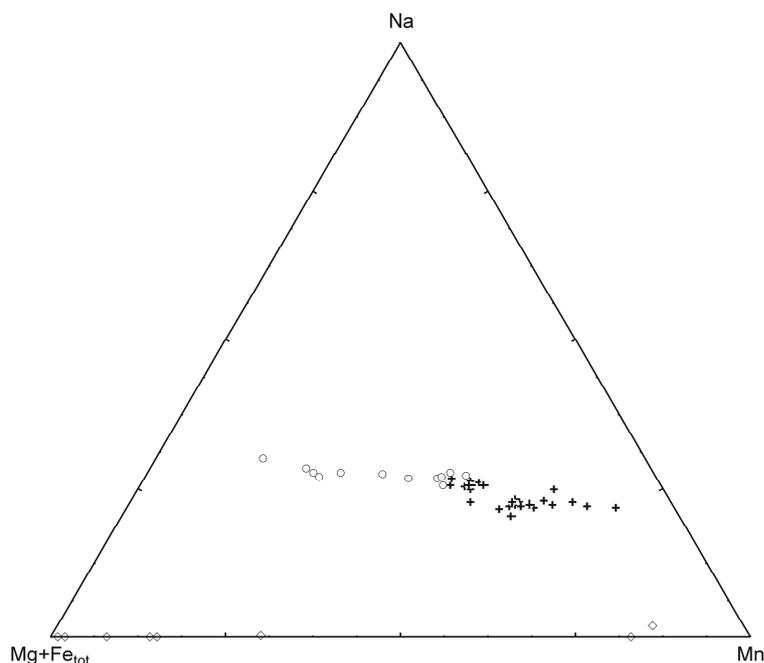


Figure 68.- Diagramme triangulaire Na-Mn-(Mg+Fe_{tot}), dans lequel ont été positionnées les analyses chimiques à la microsonde électronique des *fillowites* (+), *alluaudites* (o) et *sarcopsides* (◇) de l'échantillon FH38.

D'une manière générale, les paramètres cristallographiques des *fillowites* diminuent lorsque le rapport (Fe+Mg)/(Fe+Mg+Mn) augmente (Figure 69 et 70). La contraction moins importante de la maille des *fillowites* détectées dans la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Fe_x)₈(PO₄)₆ est liée au type de substitution (Figure 69). En effet, dans cette solution solide, Mn est remplacé uniquement par Fe, tandis qu'il est remplacé par le couple (Fe+Mg) dans les *fillowites* formées à partir de Na₂(Mn_{0,6}Mg_{0,2}Fe²⁺_{0,2})₈(PO₄)₆ (Figure 70 – Tableau 60, p 125).

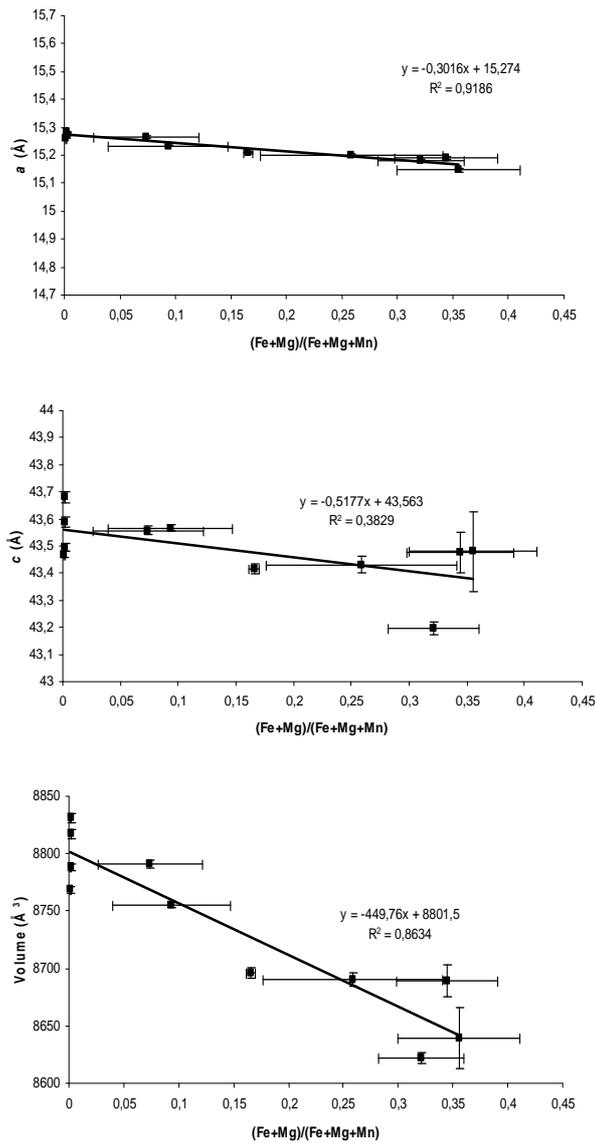


Figure 69.- Variation des paramètres cristallographiques en fonction du rapport $(Fe+Mg)/(Fe+Mg+Mn)$, pour les composés à structure fillowite obtenus entre 400 et 700°C, dans la solution solide $Na_2(Mn_{1-x}Fe_x)_8(PO_4)_6$.

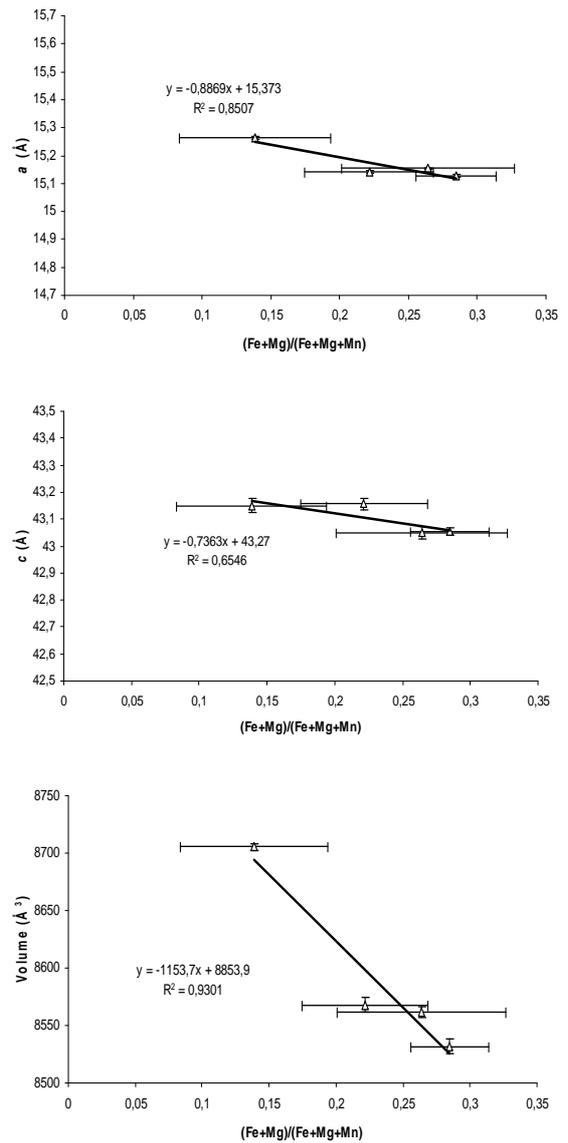


Figure 70.- Variation des paramètres cristallographiques en fonction du rapport $(Fe+Mg)/(Fe+Mg+Mn)$, pour les fillowites des échantillons dont la composition de départ est $Na_2(Mn_{0,6}Mg_{0,2}Fe^{2+}_{0,2})_8(PO_4)_6$ (entre 400 et 700°C).

Les résultats des analyses chimiques à la microsonde électronique des *fillowites* de la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Fe_x)₈(PO₄)₆ ont été positionnées dans un diagramme (Fe³⁺ +) vs. (Fe²⁺ + Mn²⁺) afin de vérifier la présence de la même loi de substitution observée dans les échantillons de Hatert (2002) (Figure 71). La bonne correspondance entre nos analyses et les données de cet auteur (Figure 72) confirme un mécanisme de substitution du type Mn²⁺ + 2 Fe²⁺ → + 2 Fe³⁺ (Hatert, 2002). Toutefois, contrairement à ce dernier, aucune corrélation n'a pu être établie entre Fe³⁺ et (Figures 73 et 74), montrant que les mécanismes de substitution présents ici sont plus complexes que dans les *fillowites* synthétisées par cet auteur.

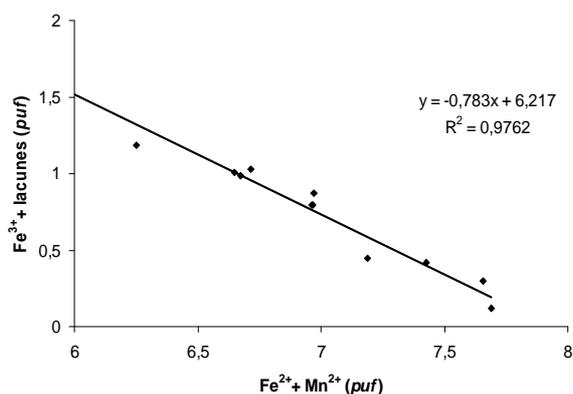


Figure 71.- Relation entre (Fe³⁺ +) vs. (Fe²⁺ + Mn²⁺), pour les composés à structure fillowite de la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Fe_x)₈(PO₄)₆ (T = 400 à 700°C).

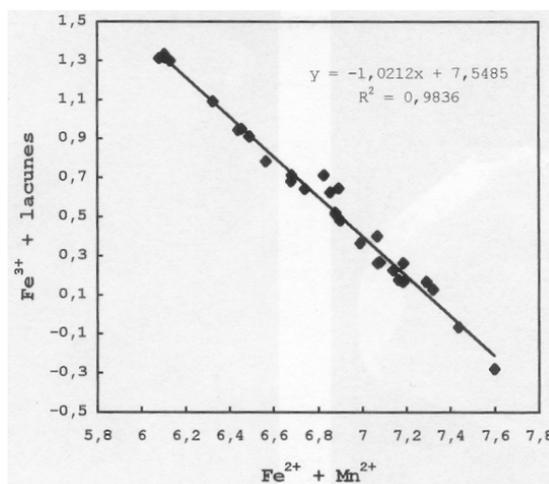


Figure 72.- Relation entre (Fe³⁺ +) vs. (Fe²⁺ + Mn²⁺), pour les composés à structure fillowite synthétisés par voie hydrothermale dans le système Na-Mn-Fe²⁺-Fe³⁺-(PO₄) (Hatert, 2002).

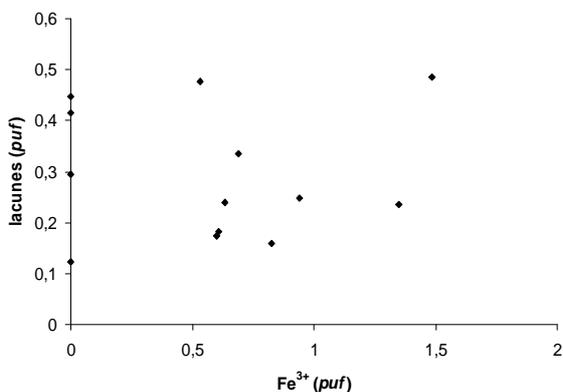


Figure 73.- Relation entre le nombre de lacunes et le nombre de Fe³⁺ par unité formulaire, pour les composés à structure fillowite obtenus lors de l'étude de la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Fe_x)₈(PO₄)₆ (T = 400 à 700°C).

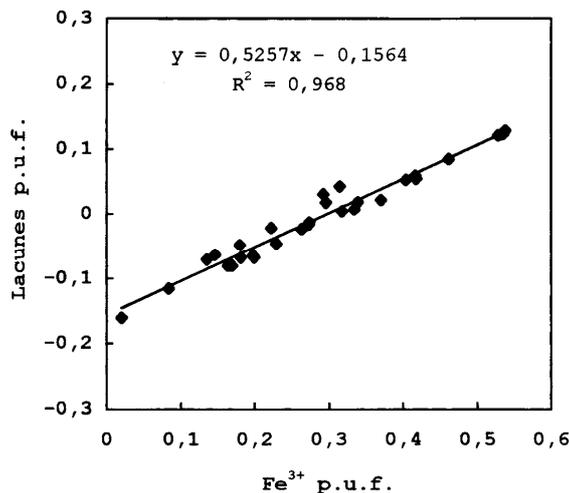


Figure 74.- Relation entre le nombre de lacunes et le nombre de Fe³⁺ par unité formulaire, pour les composés à structure fillowite synthétisés par voie hydrothermale dans le système Na-Mn-Fe²⁺-Fe³⁺-(PO₄) (Hatert, 2002).

Finalement, nos données ont également été positionnées dans un diagramme présentant les variations entre les paramètres cristallographiques et le rayon ionique moyen des cations occupant le groupe de sites X, défini par Fransolet *et al.* (1998) (voir 3.2) (Figure 75). Ces résultats sont en bon accord avec les données de la littérature (Fransolet *et al.*, 1998 ; Hatert, 2002), ainsi qu'avec les synthèses réalisées par voie sèche. L'alignement des sites X selon l'axe [001] implique une augmentation plus importante dans le cas du paramètre cristallographique *c* que pour le paramètre *a*. Seule la galileiite de la météorite métallique Grant (Olsen & Steele, 1997) ne s'aligne pas sur la courbe de tendance du paramètre *c* et du volume.

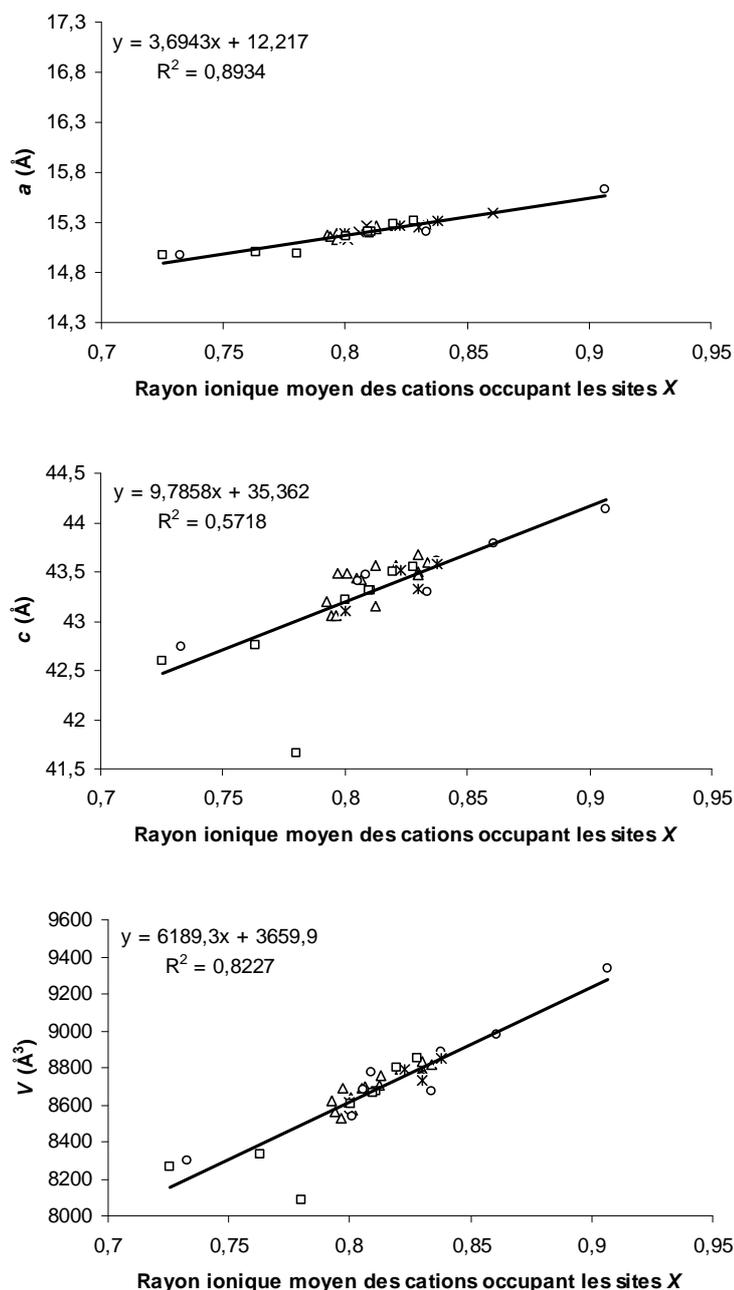


Figure 75.- Variation des paramètres cristallographiques de *fillowites* naturelles et synthétiques, en fonction du rayon ionique moyen des cations occupant les sites X. Δ = *fillowites* hydrothermales synthétisées dans le cadre de ce travail, \square = *fillowites* naturelles de la littérature (Annexes 8), \circ = *fillowites* de synthèse de la littérature (Annexes 8), * = *fillowites* synthétisées par voie sèche dans le cadre de ce travail.

Les alluaudites

Une corrélation entre (Fe³⁺ +) et (Fe²⁺ + Mn²⁺) (Figure 76), similaire à celle observée par Hatert (2004) (Figure 77), a pu être établie pour les *alluaudites* de la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Fe²⁺_x)₈(PO₄)₆. La pente de cette droite est proche de -1, alors que celle correspondant à la corrélation entre Fe³⁺ vs. est proche de 0,5 (Figures 76 et 78). Le mécanisme de substitution Mn²⁺ + 2 Fe²⁺ → + 2 Fe³⁺ (Hatert, 2002) est donc bien applicable aux *alluaudites* synthétisées au cours de ce travail.

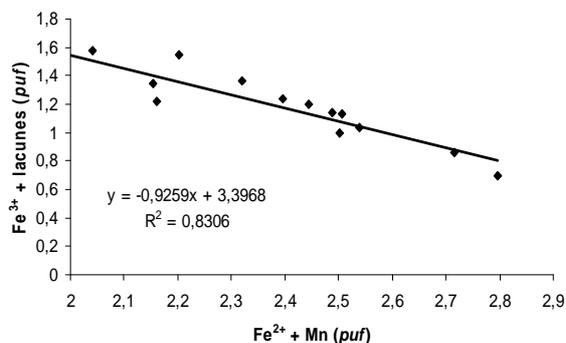


Figure 76.- Relation entre (Fe³⁺ +) vs. (Fe²⁺ + Mn²⁺), pour les composés à structure alluaudite obtenus lors de l'étude de la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Fe²⁺_x)₈(PO₄)₆ (T = 400 à 700°C).

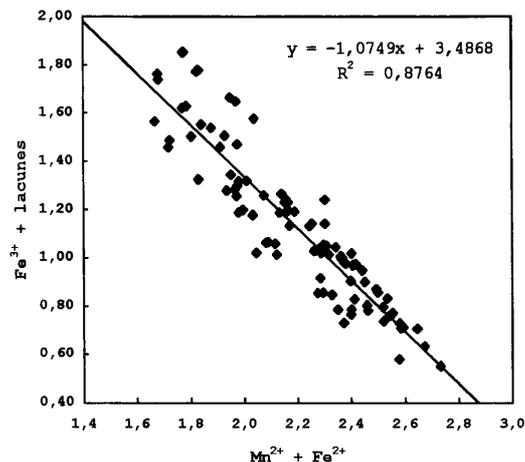


Figure 77.- Relation entre (Fe³⁺ +) vs. (Fe²⁺ + Mn²⁺), pour les composés à structure alluaudite synthétisés par voie hydrothermale dans le système Na-Mn-Fe²⁺-Fe³⁺-(PO₄) (Hatert, 2002).

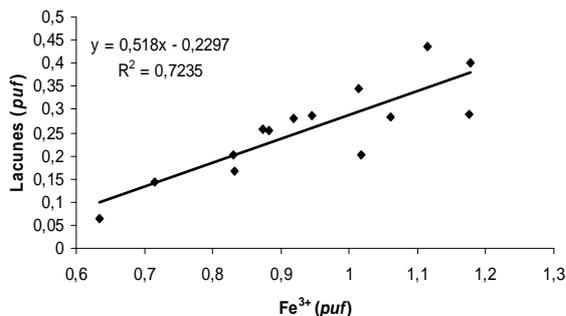


Figure 78.- Relation entre le nombre de lacunes et le nombre de Fe³⁺ par unité formulaire, pour les composés à structure alluaudite obtenus lors de l'étude de la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Fe²⁺_x)₈(PO₄)₆ (T = 400 à 700°C).

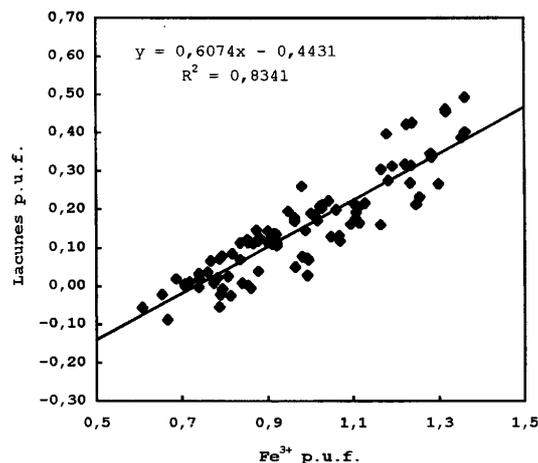


Figure 79.- Relation entre le nombre de lacunes et le nombre de Fe³⁺ par unité formulaire, pour les composés à structure alluaudite synthétisés par voie hydrothermale dans le système Na-Mn-Fe²⁺-Fe³⁺-(PO₄) (Hatert, 2002).

11.3 Stabilité et variation de la composition chimique des phosphates en fonction de la température

Les diagrammes triangulaires Fe_{tot}-Mn-Mg et Na-(Mg+Fe_{tot})-Mn (Figures 80 à 83) représentent les compositions chimiques des *fillowites*, *alluaudites*, *sarcopsides*, M₂P₂O₇ (M²⁺ = Mn, Mg et Fe), (Mn,Mg,Fe²⁺)₃(PO₄)₂.nH₂O et Na(Mg,Mn,Fe)₃(PO₄)(HPO₄)₂ synthétisés lors de l'étude du système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄).

D'après le diagramme ternaire Fe_{tot}-Mn-Mg (Figure 80), le domaine des *fillowites* est situé dans la partie riche en Mn du système, alors que celui des *alluaudites* se distribue dans toute la partie Fe_{tot}-Mn. Les champs de ces deux phosphates se superposent car ce type de diagramme ne tient pas compte de la teneur en Na⁺ et de la distinction entre Fe²⁺ et Fe³⁺, différences essentielles entre les *fillowites* et les *alluaudites*.

L'élévation de la température permet l'incorporation d'une plus grande quantité de fer dans la structure fillowite jusqu'à 600°C, où elle atteint son maximum (Figure 80). En revanche, c'est aux basses températures (400 et 500°C) que ces phosphates sont les plus riches en Mn.

Un accroissement de la température réduit également l'insertion de Mn dans la structure alluaudite, en accord avec Hatert (2002) et Rondeux (2006) qui observent que les *alluaudites* de basse température sont plus riches en Mn qu'en Fe. On constate aussi que la proportion maximum en Mg dans les *alluaudites* obtenues à 400°C correspond à un rapport (Mn+Fe_{tot})/(Mn+Mg+Fe) proche de 0,5 (Figure 80). Dans celles synthétisées à 500°C, la plus grande teneur en Mg est détectée dans les *alluaudites* sans Mn, alors qu'aux hautes températures (600 et 700°C), la plus grande teneur en Mg caractérise l'*alluaudite* dépourvue de Fe.

Le phosphate Na(Mg,Mn,Fe)₃(PO₄)(HPO₄)₂, localisé exclusivement dans la partie la plus riche en Mg du diagramme Fe_{tot}-Mn-Mg, à l'inverse des autres phases de ces échantillons, est le seul composé présent uniquement aux basses températures (400 et 500°C) (Figure 80). On remarque également que c'est à 400°C que la teneur en Fe ou en Mn y est la plus élevée.

Contrairement au composé Na(Mg,Mn,Fe)₃(PO₄)(HPO₄)₂, les *sarcopsides* se positionnent dans la partie pauvre en Mg du diagramme Fe_{tot}-Mn-Mg (Figure 81). L'incorporation la plus significative de Mg dans la structure sarcopside se produit dans les spécimens riches en fer, pour toutes les températures. C'est à 500°C que l'on y incorpore la quantité la plus importante en Mg.

La majorité des composés M²⁺₂P₂O₇ synthétisés dans le cadre de l'étude du système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄) se situe dans la partie pauvre en Fe des diagrammes triangulaires Fe_{tot}-Mn-Mg (Figure 82). Les compositions chimiques de ces composés sont groupées à 600 et 700°C, alors qu'elles sont plus diffuses aux températures plus faibles. Les analyses chimiques à la microsonde électronique nous permettent de distinguer le groupe « Mn₂P₂O₇ » du groupe « Mg₂P₂O₇ ». Lorsque la température augmente, les composés « Mn₂P₂O₇ » s'appauvrissent en Mn au profit de Mg. Enfin, il n'y a qu'aux températures élevées (600 et 700°C) que l'on détecte des composés « Mg₂P₂O₇ » exempts de Mn.

La difficulté de réaliser des bonnes analyses chimiques à la microsonde électronique sur les composés présents sous forme de tablettes, liée à leur faible épaisseur (Photos 29 et 30), rend impossible la détermination de leur domaine de stabilité.

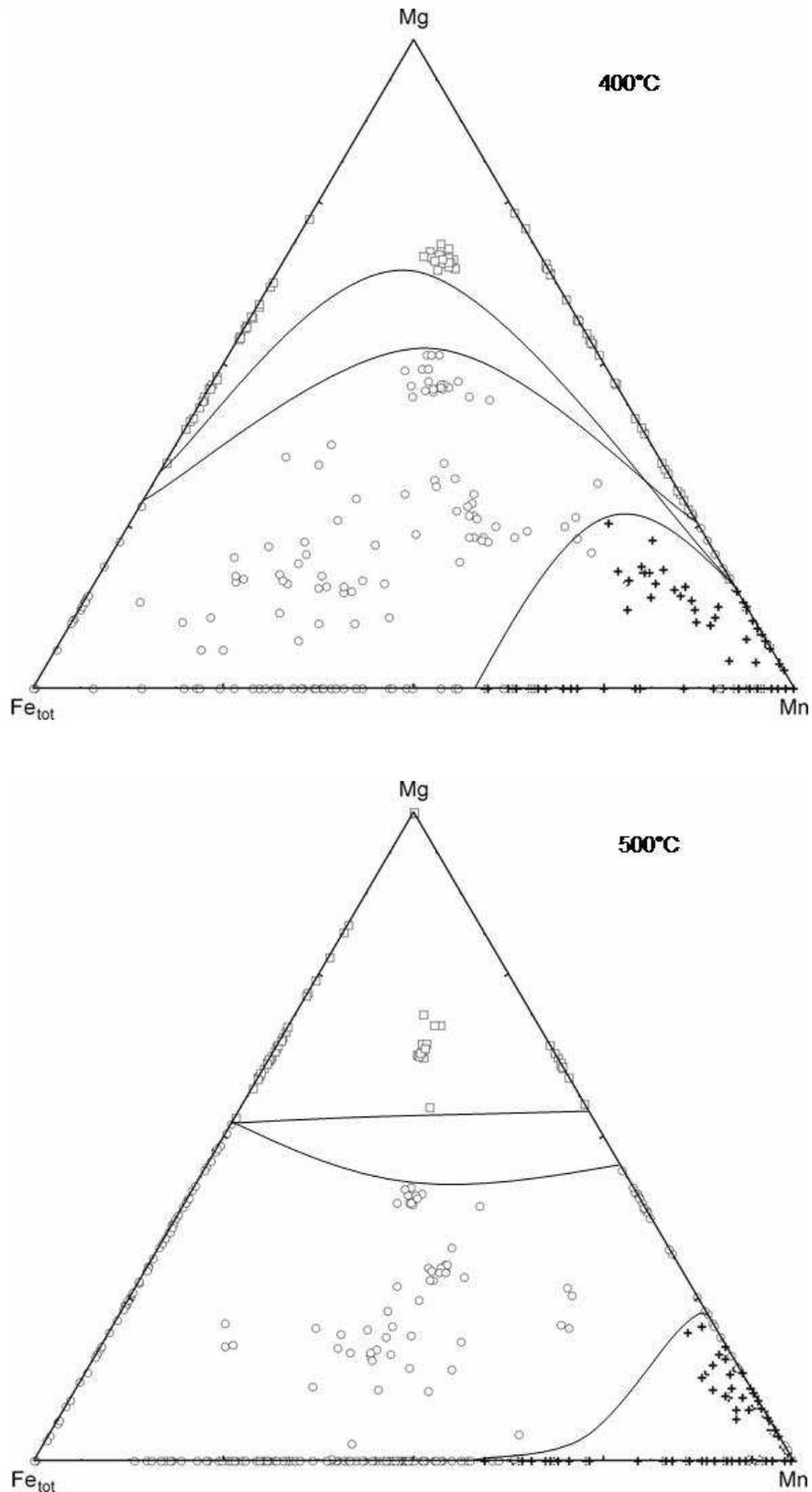


Figure 80.- Diagramme triangulaire Fe_{tot}-Mn-Mg, dans lequel ont été positionnés les résultats des analyses chimiques à la microsonde électronique des *fillowites* (+), *alluaudites* (○), et Na(Mg,Mn,Fe)₃(PO₄)(HPO₄)₂ (□) des échantillons synthétisés à 400, 500 °C / 1 kbar.

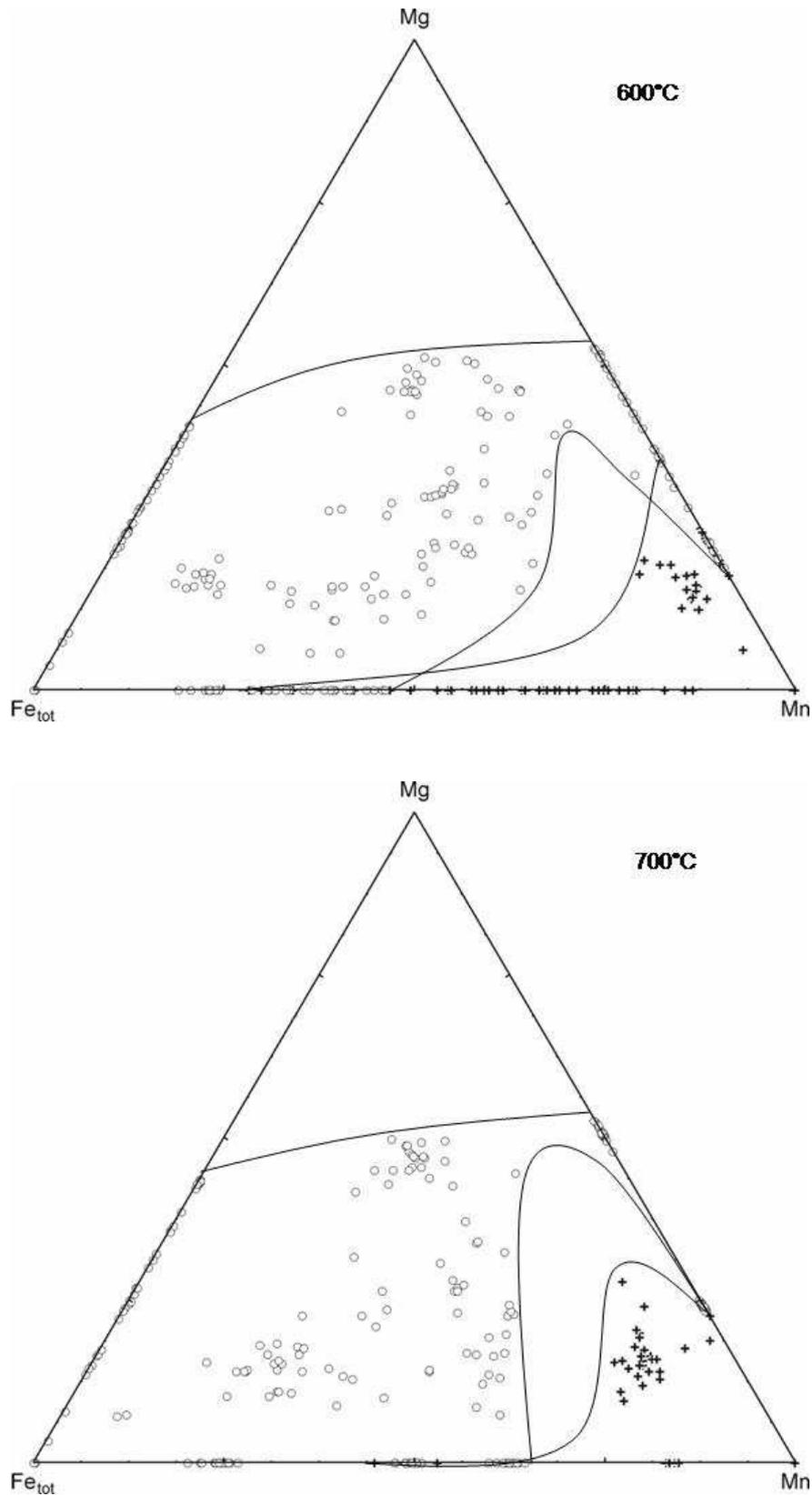


Figure 80 (suite).- Diagramme triangulaire Fe_{tot}-Mn-Mg, dans lequel ont été positionnés les résultats des analyses chimiques à la microsonde électronique des *fillowites* (+) et *alluaudites* (o) des échantillons synthétisés à 600 et 700°C / 1 kbar.

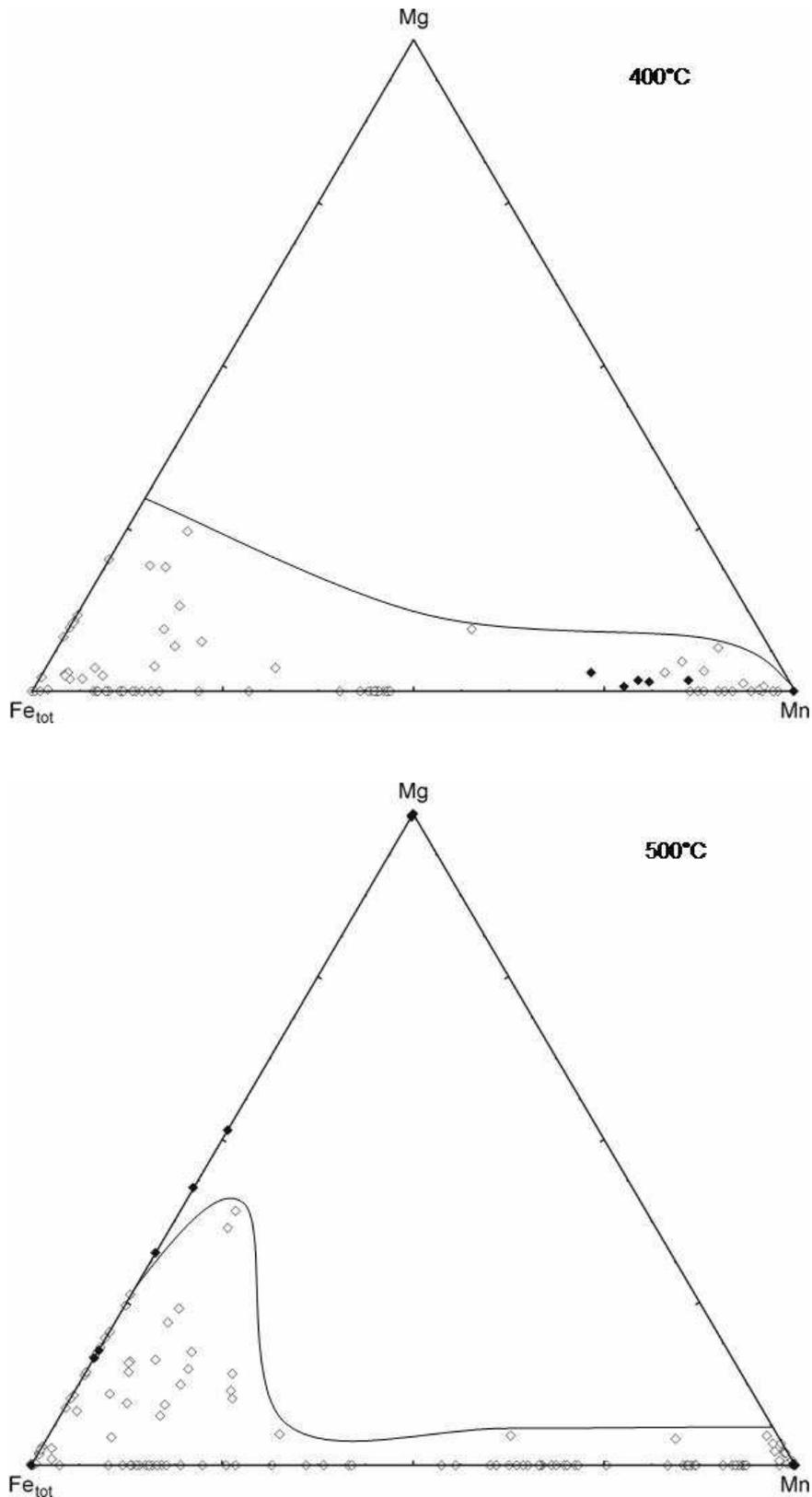


Figure 81.- Diagramme triangulaire Fe_{tot}-Mn-Mg, dans lequel ont été positionnés les résultats des analyses chimiques à la microsonde électronique des *sarcopsides* (◇) et (Mn,Mg,Fe²⁺)₃(PO₄)₂.nH₂O (◆) des échantillons synthétisés à 400, 500°C / 1 kbar.

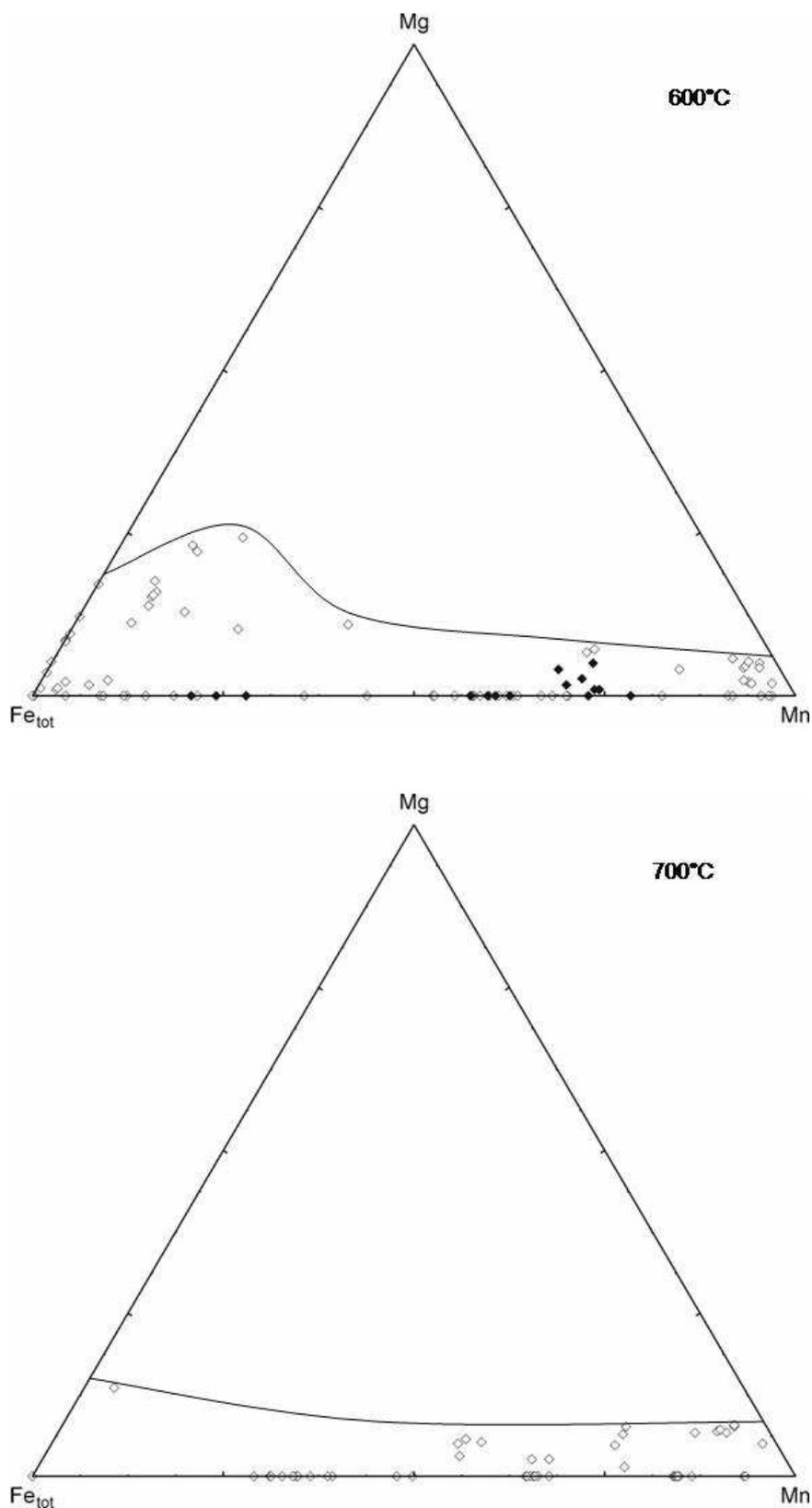


Figure 81 (suite).- Diagramme triangulaire Fe_{tot}-Mn-Mg, dans lequel ont été positionnés les résultats des analyses chimiques à la microsonde électronique des *sarcopsides* (◇) et (Mn,Mg,Fe²⁺)₃(PO₄)₂·nH₂O (◆) des échantillons synthétisés à 600 et 700°C / 1 kbar.

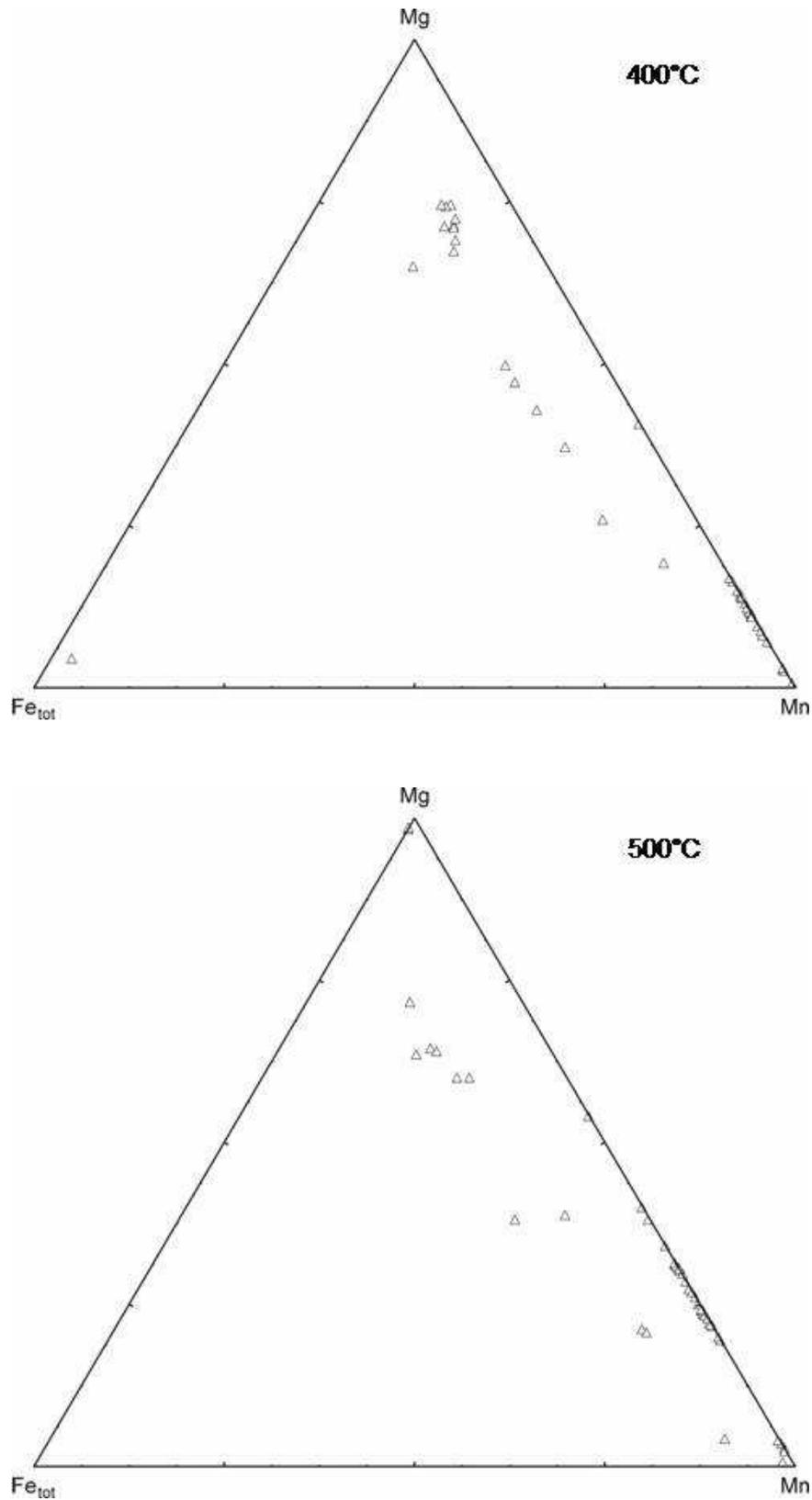


Figure 82.- Diagramme triangulaire Fe_{tot}-Mn-Mg, dans lequel ont été positionnés les résultats des analyses chimiques à la microsonde électronique des $M^{2+}_2P_2O_7$ (Δ) des échantillons synthétisés à 400, 500°C / 1 kbar.

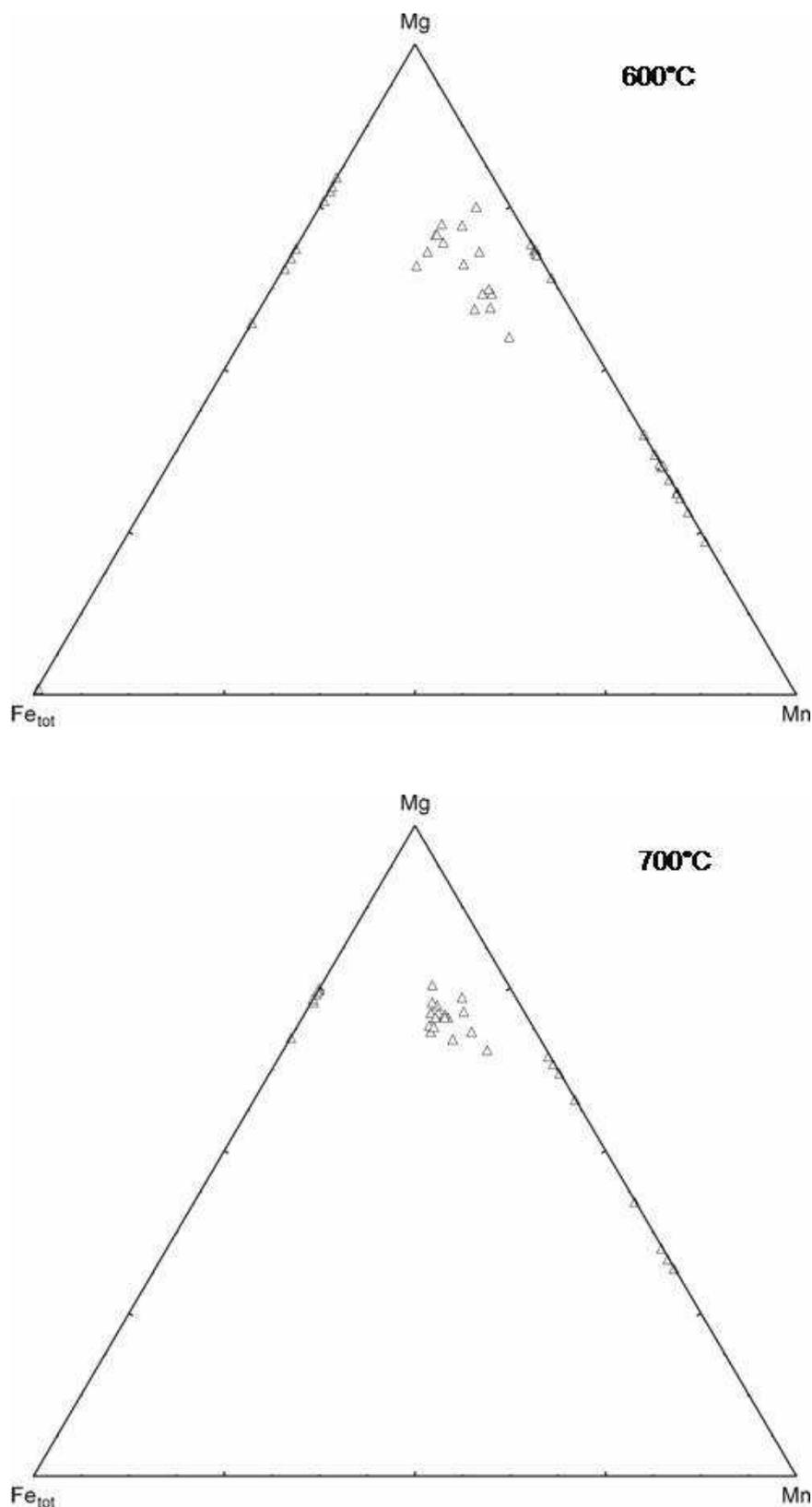


Figure 82 (suite).- Diagramme triangulaire Fe_{tot}-Mn-Mg, dans lequel ont été positionnés les résultats des analyses chimiques à la microsonde électronique des $M^{2+}_2P_2O_7$ (Δ) des échantillons synthétisés à 600 et 700°C / 1 kbar.

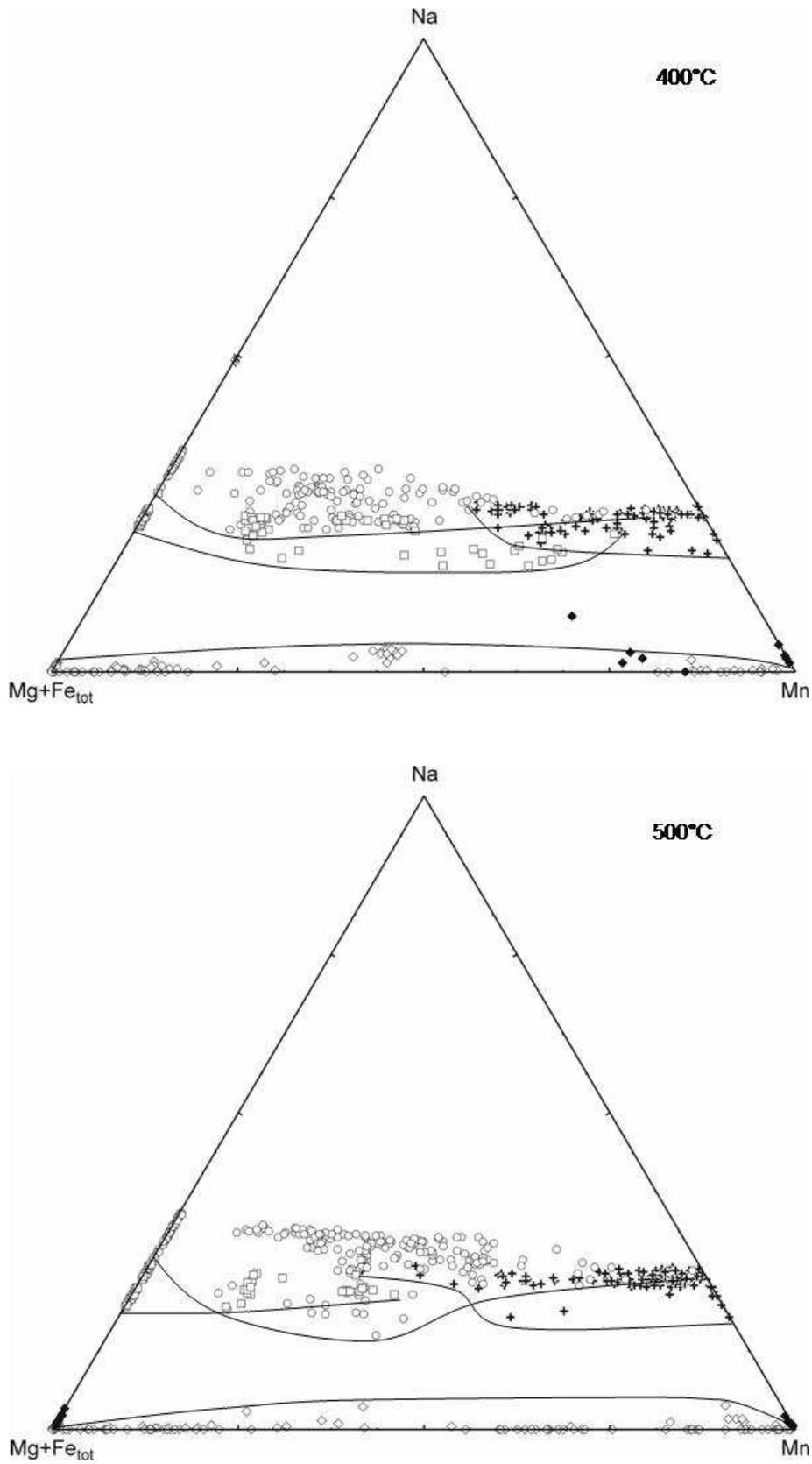


Figure 83.- Diagramme ternaire (Mg+Fe_{tot})-Mn-Na à 400 et 500°C / 1kbar.

+ = *fillowite*, o = *alluaudite*, ◊ = *sarcopside*, ◆ = (Mn,Mg,Fe²⁺)₃(PO₄)₂.nH₂O, □ = Na(Mg,Mn,Fe)₃(PO₄)(HPO₄)₂, x = *mariçite*.

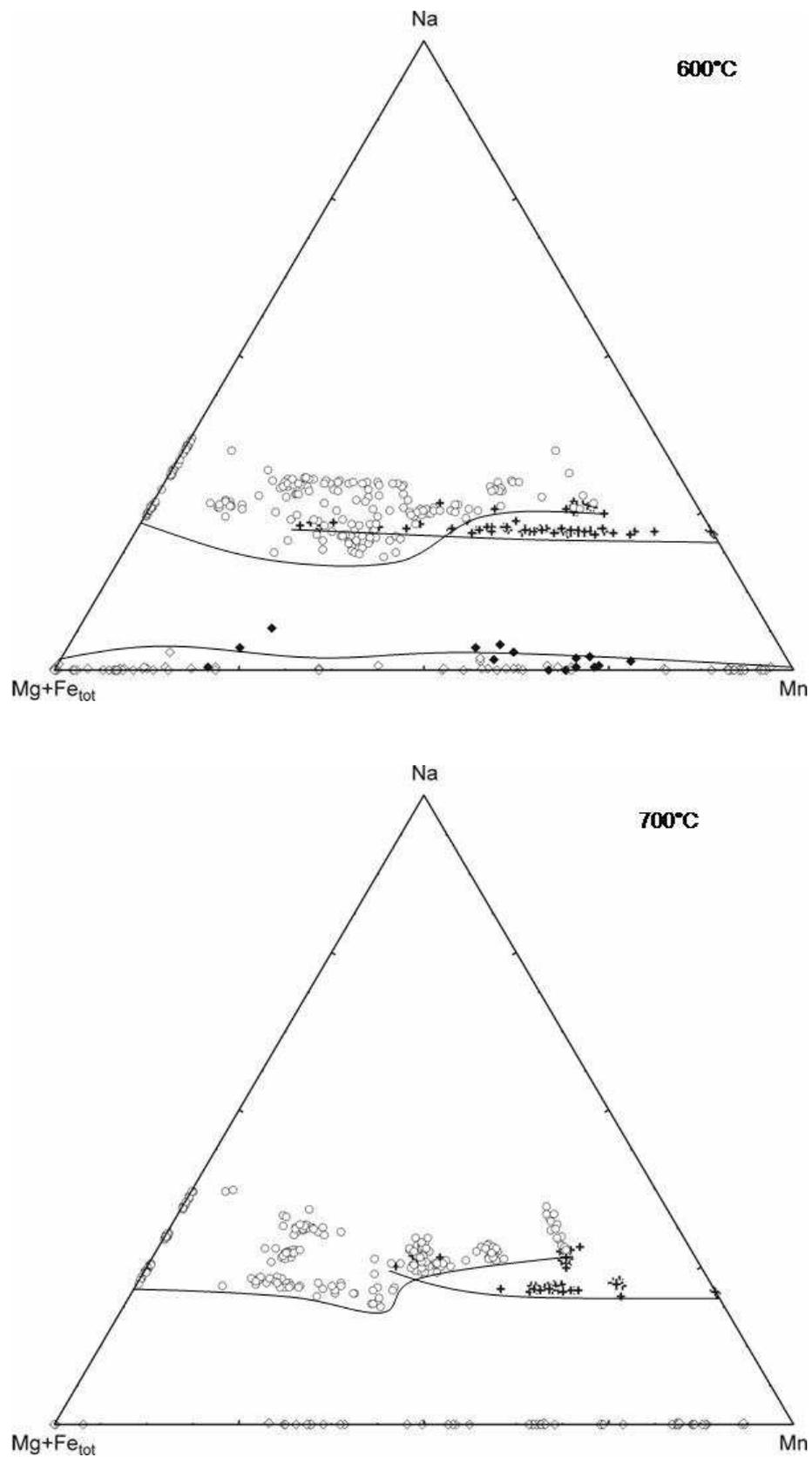


Figure 83 (suite).- Diagramme ternaire (Mg+Fe_{tot})-Mn-Na à 600 et 700°C / 1kbar.

+ = *fillowite*, ○ = *alluaudite*, ◇ = *sarcopside*, ◆ = (Mn,Mg,Fe²⁺)₃(PO₄)₂.nH₂O, □ = Na(Mg,Mn,Fe)₃(PO₄)(HPO₄)₂.

D'après les diagrammes ternaires Na-(Mg+Fe_{tot})-Mn, les *fillowites* se situent souvent dans un domaine plus pauvre en Na que les *alluaudites* (Figure 83). On remarque également que la teneur en Na dans les composés à structure fillowite est plus constante que celle des *alluaudites*. Cette importante variabilité de la teneur en Na⁺ des *alluaudites* est certainement due à la présence de concentration plus importante en Fe³⁺ dans ces dernières que dans les *fillowites*. La présence de ce cation trivalent dans la structure alluaudite peut être expliquée par une substitution du type Na⁺ + Fe²⁺ → □ + Fe³⁺, entraînant l'appauvrissement en Na⁺ de ces *alluaudites* riches en Fe³⁺.

A 400°C, la concentration en Na dans les phosphates Na(Mg,Mn,Fe)₃(PO₄)(HPO₄)₂ est plus faible que dans les *alluaudites* et les *fillowites*. A 500°C, ces composés sont caractérisés par une proportion en sodium semblable à celle des *fillowites*, tout en se situant dans la partie riche en (Mg+Fe_{tot}) du diagramme triangulaire Na-(Mg+Fe_{tot})-Mn. La superposition des domaines des *alluaudites* et des composés Na(Mg,Mn,Fe)₃(PO₄)(HPO₄)₂ est due à la projection des teneurs en Mg et Fe_{tot} sur le même pôle.

Les *sarcopsides* contiennent un peu de Na pour un rapport (Mn+Fe_{tot})/(Mn+Mg+Fe) proche de 0,5 aux basses températures, alors que les *sarcopsides* de haute température (700°C) n'en contiennent jamais. Cependant, les écarts-types liés à la teneur en Na dans ces *sarcopsides* sont assez élevés, ce qui implique une forte variabilité des concentrations en Na. De plus, un examen attentif de la totalité des résultats des analyses chimiques à la microsonde électronique de ces phosphates a révélé que rares sont ceux présentant un teneur en Na élevée. Des mesures complémentaires sur le sodium dans ces composés sont donc nécessaires afin de vérifier si l'incorporation de Na⁺ dans la structure sarcopside est bien possible.

Les *fillowites*

Les diagrammes triangulaires Fe_{tot}-Mn-Mg (Figure 80) nous ont permis de nous rendre compte que les *fillowites* appartenant au système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄) contiennent principalement Mn comme cation bivalent. Ces mêmes diagrammes nous ont également révélés que la teneur en Fe peut y être importante et semble liée à la température. La Figure 84, montrant la relation entre le rapport Fe_{tot}/(Fe+Mg+Mn) dans les *fillowites* et la température, confirme une augmentation de l'incorporation de Fe dans la structure fillowite avec la température, jusqu'à 600°C.

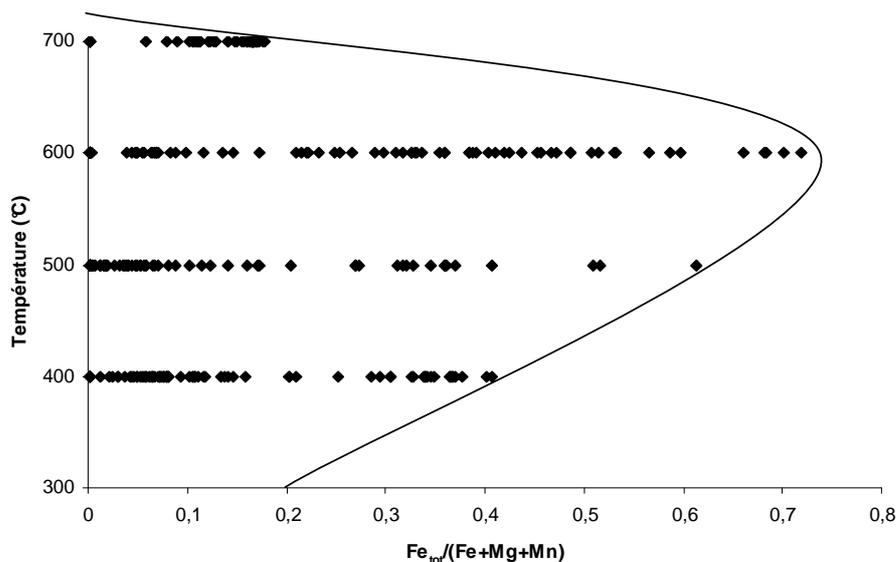


Figure 84.- Relation entre le rapport Fe/(Fe+Mg+Mn) et la température, pour les *fillowites* synthétisées dans le cadre de l'étude du système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄) (1 kbar).

La décroissance de la proportion en Fe dans les *fillowites* identifiées à haute température (700°C) est probablement liée à l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique, qui est plus facile à incorporer dans la structure alluaudite que dans la structure fillowite. De plus, sur les diffractogrammes de poudre, la proportion d'*alluaudite* augmente avec la température et le taux d'incorporation de Fe_{tot} ou de (Fe_{tot}+Mg), inversement à la proportion de *fillowite* qui, elle, diminue. Cette oxydation de Fe²⁺ en Fe³⁺ avec l'accroissement de la température peut expliquer la nette décroissance de l'introduction du fer dans la structure fillowite à 700°C, alors qu'à 600°C, on insère un maximum de fer [$Fe_{max}/(Mn+Mg+Fe) = 0,719$ pour FH8] (Figure 84). En effet, une augmentation globale de la teneur en Fe³⁺ avec la température, probablement liée à une diffusion accrue de l'hydrogène à température élevée au travers de la capsule en or, est observée dans les *alluaudites* et les *fillowites* (Figures 85 et 86).

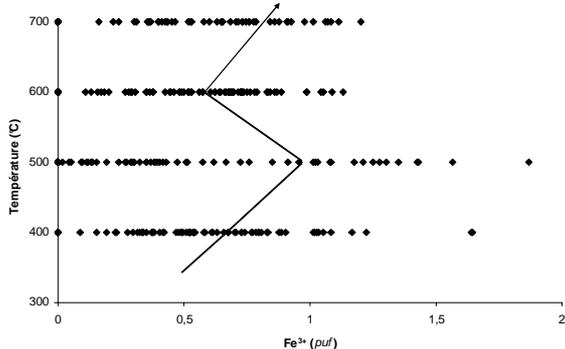


Figure 85.- Relation entre le nombre de Fe³⁺ par unité formulaire (*puf*) et la température, pour les *fillowites* synthétisées dans le cadre de l'étude du système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄) (1 kbar).

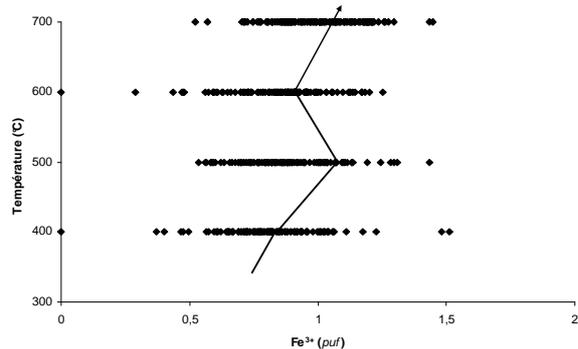


Figure 86.- Relation entre le nombre de Fe³⁺ par unité formulaire (*puf*) et la température, pour les *alluaudites* synthétisées dans le cadre de l'étude du système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄) (1 kbar).

Même si l'incorporation de Mg dans la structure fillowite est possible, la variation du rapport $Mg/(Fe+Mg+Mn)$ ainsi que la proportion maximale en Mg y est beaucoup moins importante que dans le cas du fer (Figure 87). En effet, la proportion maximum $Mg/(Fe+Mg+Mn)$ n'atteint que 0,278 (700°C), contre 0,719 pour $Fe_{max}/(Fe+Mg+Mn)$ (600°C). De même, la variation de $Mg_{max}/(Fe+Mg+Mn)$ avec la température est de 0,070, alors qu'elle est de 0,546 pour $Fe_{max}/(Fe+Mg+Mn)$. On peut donc en conclure que Mg rentre dans la structure fillowite mais en moindre proportion que Fe, et qu'un traitement thermique n'influence pas son insertion.

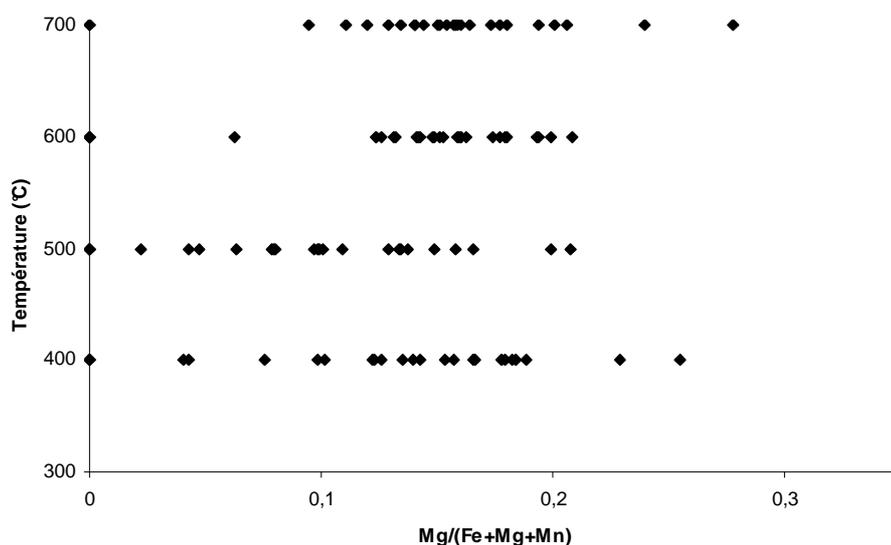


Figure 87.- Relation entre le rapport $Mg/(Fe+Mg+Mn)$ et la température, pour les *fillowites* obtenues dans le cadre de l'étude du système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄) (1 kbar).

Les alluaudites

Contrairement aux *fillowites*, la formation des *alluaudites* dans ce système réclame souvent un minimum de fer. Toutefois, la proportion de ce cation peut y être extrêmement faible, puisque le rapport Fe/(Fe+Mg+Mn) atteint une valeur minimale de 0,098 dans les *alluaudites* obtenues à 400°C. La variation du rapport Fe_{max}/(Fe+Mg+Mn) avec la température est minime, comme en témoigne le Δ Fe/(Fe+Mg+Mn) = 0,069.

D'après les Figures 88 et 89, les variations Mg_{max}/(Fe+Mg+Mn) et Mn_{max}/(Fe+Mg+Mn) avec la température dans les composés à structure alluaudite sont très faibles (0,093 et 0,067 respectivement), comme c'est le cas avec le fer. On peut donc en déduire que la température ne semble pas influencer l'incorporation des cations Fe, Mg et Mn dans les *alluaudites* de ce système.

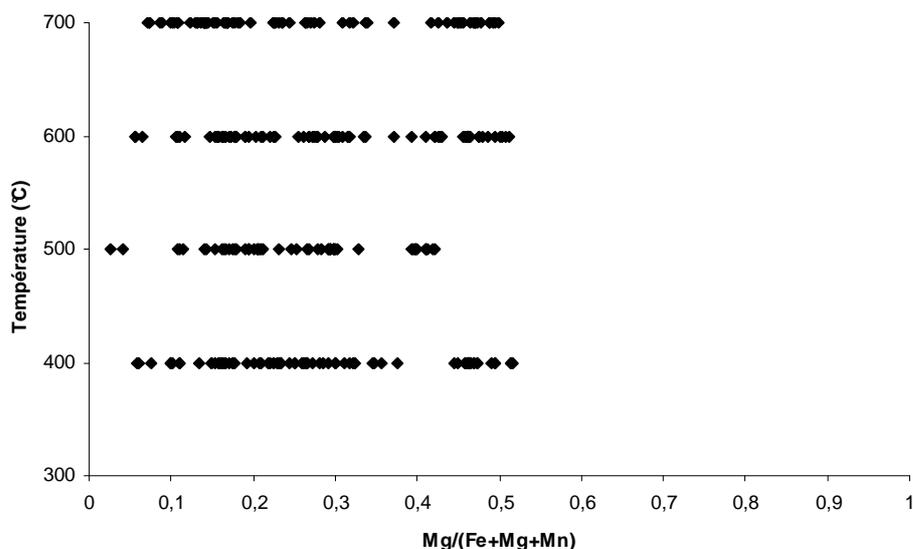


Figure 88.- Relation entre le rapport Mg/(Fe+Mg+Mn) et la température, pour les *alluaudites* identifiées dans le cadre de l'étude du système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄) (1 kbar).

Mn s'insère un peu mieux dans les *alluaudites* que Mg, puisque le rapport Mn_{max}/(Fe+Mg+Mn) = 0,627 (Figure 89) est plus important que Mg_{max}/(Fe+Mg+Mn) = 0,515 (Figure 88). D'après la comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pour les *fillowites*, Mg s'incorpore mieux dans la structure alluaudite que dans celle de la fillowite, dont la proportion Mg_{max}/(Fe+Mg+Mn) n'atteint que 0,278.

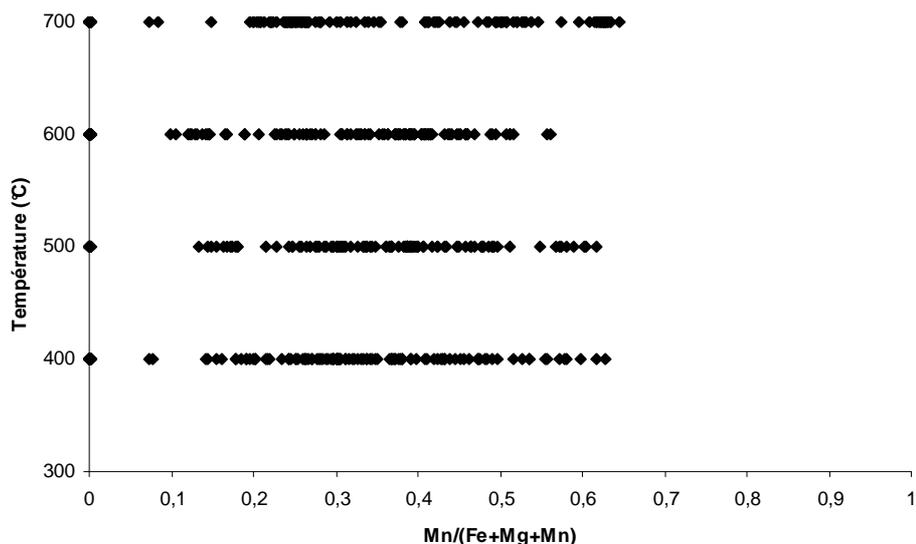


Figure 89.- Relation entre le rapport Mn/(Fe+Mg+Mn) et la température, pour les *alluaudites* identifiées dans le cadre de l'étude du système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄) (1 kbar).

Les sarcopsides

Le taux d'incorporation de fer dans la structure sarcopside se distribue uniformément de 0 à 1 aux hautes températures, alors qu'aux basses températures (400 et 500°C), on distingue deux groupes de *sarcopsides* (Figure 90).

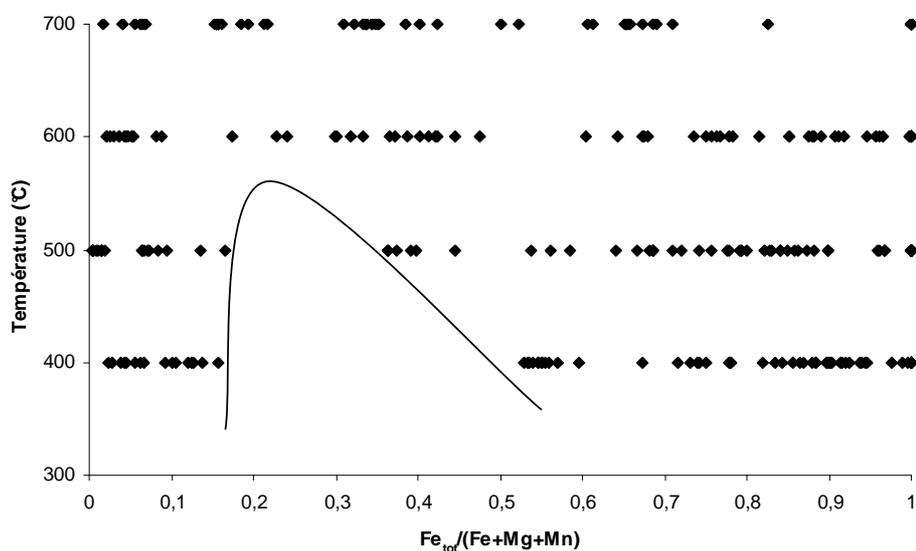


Figure 90.- Relation entre le rapport Fe_{tot}/(Fe+Mg+Mn) et la température, pour les *sarcopsides* obtenus dans le cadre de l'étude du système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄) (1 kbar).

Comme pour Fe, le rapport Mn/(Fe+Mg+Mn) dans les *sarcopsides* présente également une immiscibilité aux basses températures, alors qu'à 700°C, la proportion en Mn est répartie d'une manière homogène (Figure 91). Les valeurs Mn_{max}/(Fe+Mg+Mn), proches de 1 à toutes les

températures, prouvent que Mn peut dominer sur les sites M(1) et M(2) de la structure sarcopside (voir 5.5).

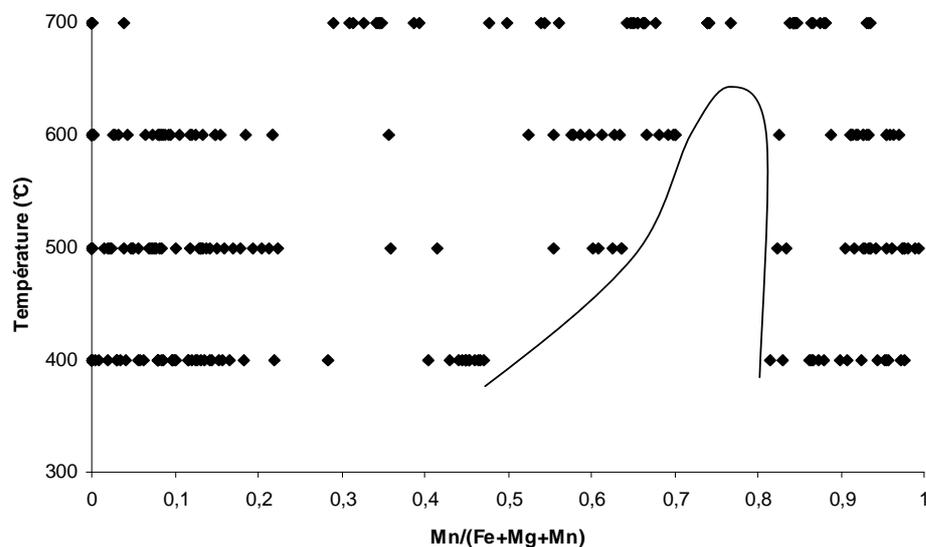


Figure 91.- Relation entre le rapport Mn/(Fe+Mg+Mn) et la température, pour les *sarcopsides* observés dans le cadre de l'étude du système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄) (1 kbar).

Le comportement de Mg est complètement différent de celui de Fe et de Mn. En effet, sa proportion dans les sarcopsides augmente jusqu'à 500°C, où elle atteint une valeur maximum, puis diminue (Figure 92). Le rapport $Mg_{\max}/(Fe+Mg+Mn)$ dans ces phosphates n'excède pas 0,390. Il faut toutefois être prudent car cette observation ne se fonde que sur deux mesures isolées.

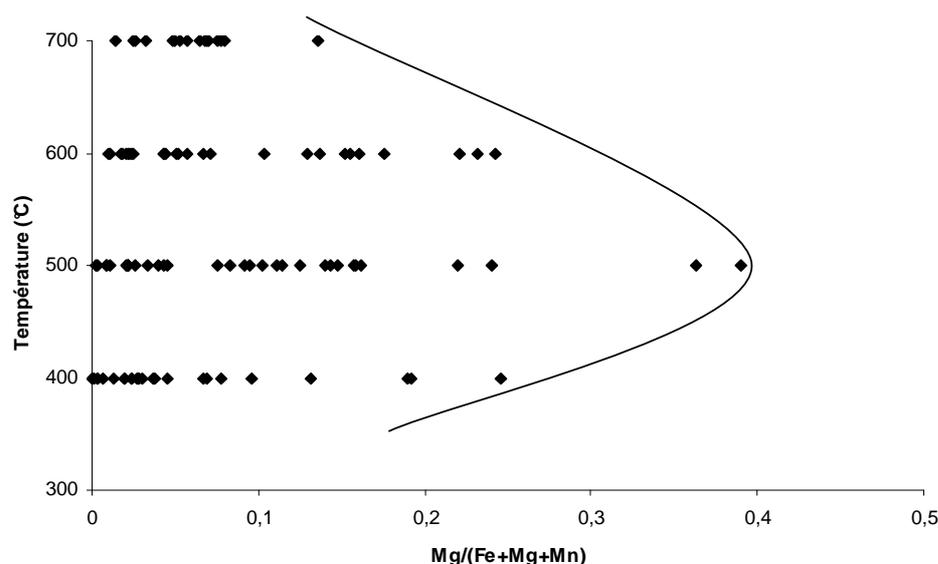


Figure 92.- Relation entre le rapport Mg/(Fe+Mg+Mn) et la température, pour les *sarcopsides* observés dans le cadre de l'étude du système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄) (1 kbar).

11.4 Stabilité de la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Fe²⁺)₈(PO₄)₆ à 500°C (3 kbar)

La solution solide Na₂(Mn_{1-x}Fe²⁺)₈(PO₄)₆ étudiée à 500°C, a également été obtenue sous une pression de 3 kbar, dans le but d'appréhender le rôle que pourrait avoir la pression sur la formation des composés à structure fillowite. Cette température a été choisie car la synthèse de *fillowite* se fait aisément jusqu'à un taux de substitution de 0,75 à 500 et 600°C. De plus, il faut limiter l'oxydation du fer qui augmente avec la température. Le Tableau 66 reprend les phases détectées dans les différents échantillons observés à 1 et 3 kbar (500°C). On remarque directement que, pour les échantillons synthétisés à 500°C / 3 kbar, la *fillowite* est observée dans toute la solution solide (x = 0 à 1), alors que cette phase est absente à 500°C / 1 kbar, pour la composition Na₂Fe²⁺₈(PO₄)₆ (Tableau 66). La détection, en faible teneur, d'une *fillowite* au taux de substitution x = 1 (3 kbar), alors qu'elle n'était pas présente à x = 1 (1 kbar), implique que la pression pourrait jouer un rôle important dans l'incorporation du fer dans la structure fillowite.

Tableau 66.- Résultats des synthèses réalisées à partir des compositions Na₂(Mn_{1-x}Fe²⁺)₈(PO₄)₆ (x = 0 à 1), à 500°C / 1 et 3 kbar.

| Composition | x | P (kbar) | Composés synthétisés | n° |
|--|------|-------------|--|------|
| Na ₂ Mn ₈ (PO ₄) ₆ | 0 | 1 | <i>Fillowite</i> + Mn ₃ (PO ₄) ₂ .nH ₂ O (ft) | FH11 |
| Na ₂ (Mn ₆ Fe ²⁺) ₈ (PO ₄) ₆ | 0,25 | 1 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> (ft) + (Mn,Fe ²⁺) ₃ (PO ₄) ₂ .nH ₂ O (ft) | FH13 |
| Na ₂ (Mn ₄ Fe ²⁺) ₈ (PO ₄) ₆ | 0,50 | 1 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + (Mn,Fe ²⁺) ₃ (PO ₄) ₂ .nH ₂ O (ft) | FH15 |
| Na ₂ (Mn ₂ Fe ²⁺) ₈ (PO ₄) ₆ | 0,75 | 1 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + <i>Fillowite</i> (ft) | FH17 |
| Na ₂ Fe ²⁺ ₈ (PO ₄) ₆ | 1 | 1 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + <i>Mariçite</i> | FH19 |
| Na ₂ Mn ₈ (PO ₄) ₆ | 0 | 3 | <i>Fillowite</i> + Mn ₃ (PO ₄) ₂ .nH ₂ O (ft) | FH21 |
| Na ₂ (Mn ₆ Fe ²⁺) ₈ (PO ₄) ₆ | 0,25 | 3 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> | FH22 |
| Na ₂ (Mn ₄ Fe ²⁺) ₈ (PO ₄) ₆ | 0,50 | 3 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + <i>Fillowite</i> | FH23 |
| Na ₂ (Mn ₂ Fe ²⁺) ₈ (PO ₄) ₆ | 0,75 | 3 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + <i>Fillowite</i> | FH24 |
| Na ₂ Fe ²⁺ ₈ (PO ₄) ₆ | 1 | 3 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + <i>Mariçite</i> + <i>Fillowite</i> (ft) + Fe ²⁺ ₃ (PO ₄) ₂ .nH ₂ O (ft) | FH25 |

(ft) : faibles teneurs

11.6 Discussion

Une des différences essentielles entre les échantillons obtenus via les deux techniques de synthèses réside dans la présence de *sarcopside* en synthèse hydrothermale, alors que par voie sèche, c'est la *beusite* qui est observée. De plus, les analyses chimiques réalisées sur des spécimens synthétisés grâce à ces deux méthodes révèlent une forte variabilité de la composition chimique des différentes phases observées dans les synthèses par voie hydrothermale, en comparaison avec les échantillons produits par voie sèche. Cette faible variation de la composition chimique en voie sèche trouve certainement son explication dans les nombreux broyages effectués lors de ce type de synthèse, qui favorisent l'homogénéité de l'échantillon. Les capsules utilisées en voie hydrothermale sont fortement écrasées par la pression durant la synthèse, ce qui peut produire une inhomogénéité de l'échantillon. Enfin, il est logique de recenser la présence de composés hydratés uniquement dans les échantillons obtenus par voie hydrothermale. En effet, alors que les *alluaudites*, les *fillowites* et les composés $M_2P_2O_7$ ($M^{2+} = \text{Mn, Mg, Fe}$) ont été observés dans les échantillons produits par les deux techniques, les tablettes de composition $(\text{Mn, Mg, Fe}^{2+})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ainsi que les composés $\text{Na}(\text{Mg, Mn, Fe})_3(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2$, n'ont été détectés que dans les échantillons obtenus par voie hydrothermale.

La synthèse de *fillowite* pure est une opération très délicate. Le domaine compositionnel de ce phosphate est très restreint et se limite à la partie riche en Mn du diagramme triangulaire Fe_{tot}-Mn-Mg, contrairement aux *alluaudites* dont le champ compositionnel est beaucoup plus étendu (Figure 80). En effet, les compositions chimiques des *alluaudites* se distribuent dans toute la région Mn-Fe_{tot} du diagramme ternaire Fe_{tot}-Mn-Mg, et les teneurs en Mg et Fe y atteignent donc des proportions plus importantes que dans les *fillowites* (Figure 80). La Figure 83 nous a permis de constater que le contenu en Na des composés à structure fillowite est assez constant en comparaison de la teneur en sodium dans les *alluaudites*. Cette constance est certainement liée à la faible teneur en Fe³⁺ dans les *fillowites* à l'inverse des *alluaudites*. Enfin, la synthèse de *fillowites* à partir de la composition de départ $\text{Na}_2\text{Fe}^{2+}_8(\text{PO}_4)_6$, uniquement à 3 kbar, indique que la pression semble favoriser l'incorporation de fer dans cette structure.

Tableau 67.- Analyses chimiques à la microsonde électronique des composés à structure fillowite du système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄).

| | FH1 (7) | FH2 (15) | FH3 (25) | FH4 (16) | FH5 (23) | FH6 (14) | FH8 (10) | FH11 (19) | FH12 (12) | FH13 (20) | FH14 (26) | FH15 (10) | FH16 (4) |
|----------------------------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| P ₂ O ₅ | 41,38 | 40,37 | 41,46 | 40,52 | 41,11 | 40,51 | 40,66 | 41,56 | 41,23 | 41,51 | 41,30 | 42,27 | 41,90 |
| Fe ₂ O ₃ * | - | - | 4,13 | 4,82 | 7,24 | 4,58 | 4,65 | - | - | 5,38 | 6,39 | 10,71 | 11,65 |
| FeO* | - | - | - | 9,11 | 10,47 | 14,27 | 26,01 | - | - | - | 2,91 | 6,88 | 15,02 |
| MnO | 49,56 | 51,73 | 45,93 | 38,05 | 33,02 | 32,93 | 21,49 | 51,41 | 52,59 | 46,45 | 43,05 | 34,44 | 23,70 |
| MgO | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Na ₂ O | 7,11 | 6,42 | 7,07 | 6,36 | 7,53 | 6,65 | 6,64 | 6,53 | 6,14 | 6,82 | 6,54 | 6,88 | 7,66 |
| H ₂ O** | 1,10 | 0,37 | 0,67 | - | - | - | - | 0,87 | 0,56 | - | - | - | - |
| Total | 99,15 | 98,89 | 98,84 | 98,86 | 99,37 | 98,93 | 99,44 | 100,37 | 100,52 | 100,16 | 100,19 | 101,18 | 99,93 |

| Nombre de cations calculés sur la base de 6 P <i>puif</i> | | | | | | | | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| P | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 |
| Fe ³⁺ | - | - | 0,531 | 0,634 | 0,940 | 0,602 | 0,610 | - | - | 0,691 | 0,825 | 1,351 | 1,483 |
| Fe ²⁺ | - | - | - | 1,333 | 1,510 | 2,088 | 3,791 | - | - | - | 0,418 | 0,965 | 2,125 |
| Mn | 7,190 | 7,692 | 6,650 | 5,637 | 4,822 | 4,880 | 3,172 | 7,425 | 7,657 | 6,717 | 6,257 | 4,891 | 3,395 |
| Mg | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Na | 2,362 | 2,186 | 2,342 | 2,157 | 2,517 | 2,257 | 2,244 | 2,160 | 2,048 | 2,258 | 2,175 | 2,236 | 2,512 |
| H | 1,258 | 0,430 | 0,765 | - | - | - | - | 0,989 | 0,638 | - | - | - | - |
| Lacunes | 0,448 | 0,122 | 0,477 | 0,239 | 0,247 | 0,173 | 0,183 | 0,415 | 0,295 | 0,334 | 0,159 | 0,236 | 0,485 |
| Fe/(Fe+Mn+Mg) | 0,000 | 0,000 | 0,074 | 0,259 | 0,337 | 0,355 | 0,581 | 0,000 | 0,000 | 0,093 | 0,166 | 0,321 | 0,515 |

* : Les teneurs en Fe₂O₃ et FeO ont été calculées pour maintenir l'équilibre des charges.** : Les teneurs en H₂O correspondent aux groupements (HPO₄)²⁻ nécessaires pour maintenir l'équilibre des charges, lorsqu'il n'y a pas de Fe ou lorsque le fer est déjà exprimé en Fe₂O₃.

() : Nombre d'analyses effectuées.

Tableau 67 (suite).- Analyses chimiques à la microsonde électronique des composés à structure fillowite du système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄).

| | FH17 (6) | FH21 (7) | FH22 (19) | FH24 (3) | FH34 (6) | FH38 (18) | FH39 (21) | FH40 (17) | FH41 (24) | FH70 (13) | FH71 (12) | FH72 (17) | FH73 (14) |
|----------------------------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| P ₂ O ₅ | 42,12 | 41,01 | 40,67 | 40,77 | 42,47 | 42,57 | 42,33 | 42,22 | 42,25 | 42,38 | 42,21 | 43,68 | 44,36 |
| Fe ₂ O ₃ * | 10,63 | - | 3,07 | 3,17 | 2,92 | 5,37 | 1,60 | 3,36 | 3,55 | - | - | - | - |
| FeO* | 13,57 | - | 0,53 | 12,70 | - | 0,80 | - | 0,63 | 3,49 | - | - | - | - |
| MnO | 27,93 | 51,90 | 48,36 | 36,56 | 44,22 | 39,54 | 45,08 | 42,10 | 38,80 | 46,47 | 47,44 | 41,03 | 40,30 |
| MgO | - | - | - | - | 3,27 | 4,91 | 3,31 | 4,76 | 5,04 | 2,42 | 2,22 | 6,37 | 7,09 |
| Na ₂ O | 6,69 | 6,61 | 6,97 | 6,82 | 7,11 | 6,73 | 7,14 | 6,74 | 6,56 | 7,61 | 7,30 | 8,04 | 8,38 |
| H ₂ O** | - | 0,48 | - | - | 0,42 | - | 0,57 | - | - | 1,01 | 0,89 | 1,00 | 1,01 |
| Total | 100,94 | 100,12 | 99,62 | 100,00 | 100,13 | 99,91 | 100,04 | 99,82 | 99,69 | 100,00 | 100,15 | 100,21 | 101,32 |

| Nombre de cations calculés sur la base de 6 P <i>puif</i> | | | | | | | | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| P | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 |
| Fe ³⁺ | 1,346 | - | 0,403 | 0,415 | 0,367 | 0,672 | 0,202 | 0,425 | 0,448 | - | - | - | - |
| Fe ²⁺ | 1,910 | - | 0,077 | 1,846 | - | 0,111 | - | 0,088 | 0,489 | - | - | - | - |
| Mn | 3,980 | 7,597 | 7,138 | 5,383 | 6,250 | 5,576 | 6,392 | 5,986 | 5,513 | 6,583 | 6,747 | 5,640 | 5,453 |
| Mg | - | - | - | - | 0,814 | 1,219 | 0,826 | 1,192 | 1,260 | 0,604 | 0,555 | 1,541 | 1,688 |
| Na | 2,182 | 2,215 | 2,354 | 2,298 | 2,302 | 2,171 | 2,317 | 2,194 | 2,132 | 2,469 | 2,378 | 2,530 | 2,597 |
| H | - | 0,554 | - | - | 0,468 | - | 0,639 | - | - | 1,131 | 0,994 | 1,085 | 1,074 |
| Lacunes | 0,582 | 0,188 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Fe/(Fe+Mn+Mg) | 0,450 | 0,000 | 0,063 | 0,296 | 0,049 | 0,103 | 0,027 | 0,067 | 0,122 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |

* : Les teneurs en Fe₂O₃ et FeO ont été calculées pour maintenir l'équilibre des charges.

** : Les teneurs en H₂O correspondent aux groupements (HPO₄)²⁻ nécessaires pour maintenir l'équilibre des charges, lorsqu'il n'y a pas de Fe ou lorsque le fer est déjà exprimé en Fe₂O₃.

() : Nombre d'analyses effectuées.

Tableau 68.- Analyses chimiques à la microsonde électronique des composés à structure alluaudite du système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄).

| | FH3 (9) | FH4 (7) | FH5 (7) | FH6 (15) | FH7 (16) | FH8 (8) | FH9 (15) | FH10 (17) | FH13 (8) | FH14 (23) | FH15 (16) |
|----------------------------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|------------|-------------|--------------|-------------|--------------|--------------|
| P ₂ O ₅ * | 42,06 | 42,38 | 41,85 | 42,00 | 41,64 | 41,48 | 42,45 | 42,35 | 43,07 | 43,19 | 43,02 |
| Fe ₂ O ₃ * | 13,93 | 14,60 | 13,73 | 13,10 | 9,90 | 11,12 | 16,20 | 16,85 | 16,48 | 17,51 | 15,26 |
| FeO * | 12,99 | 16,08 | 18,55 | 17,78 | 22,33 | 26,92 | 30,98 | 30,80 | 9,75 | 2,47 | 11,77 |
| MnO | 22,03 | 18,63 | 16,65 | 17,98 | 16,74 | 10,93 | - | - | 23,12 | 29,89 | 22,71 |
| MgO | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Na ₂ O | 8,42 | 8,36 | 8,29 | 8,72 | 9,12 | 8,61 | 10,00 | 9,24 | 8,65 | 7,94 | 8,58 |
| H ₂ O ** | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Total | 99,43 | 100,05 | 99,08 | 99,58 | 99,73 | 99,06 | 99,62 | 99,24 | 101,07 | 101,00 | 101,34 |

| Nombre de cations calculés sur la base de 3 P <i>puif</i> | | | | | | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| P | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 |
| Fe ³⁺ | 0,883 | 0,919 | 0,874 | 0,831 | 0,634 | 0,715 | 1,017 | 1,061 | 1,018 | 1,081 | 0,946 |
| Fe ²⁺ | 0,915 | 1,125 | 1,313 | 1,254 | 1,589 | 1,924 | 2,162 | 2,155 | 0,671 | 0,170 | 0,811 |
| Mn | 1,572 | 1,319 | 1,194 | 1,285 | 1,207 | 0,791 | - | - | 1,611 | 2,077 | 1,585 |
| Mg | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Na | 1,375 | 1,355 | 1,361 | 1,427 | 1,505 | 1,426 | 1,619 | 1,499 | 1,381 | 1,262 | 1,370 |
| H | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Lacunnes | 0,255 | 0,282 | 0,258 | 0,203 | 0,065 | 0,144 | 0,202 | 0,285 | 0,319 | 0,410 | 0,288 |
| Fe/(Fe+Mn+Mg) | 0,534 | 0,608 | 0,584 | 0,619 | 0,648 | 0,769 | 1,000 | 1,000 | 0,512 | 0,376 | 0,526 |

* : Les teneurs en Fe₂O₃ et FeO ont été calculées pour maintenir l'équilibre des charges (calculé sur 24 charges +).
 ** : Les teneurs en H₂O correspondent aux groupements (HPO₄)²⁻ nécessaires pour maintenir l'équilibre des charges, lorsqu'il n'y a pas de Fe ou lorsque le fer est déjà exprimé en Fe₂O₃.
 () : Nombre d'analyses effectuées.

Tableau 68 (suite). Analyses chimiques à la microsonde électronique des composés à structure alluaudite du système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄).

| | FH16 (11) | FH17 (28) | FH18 (21) | FH19 (8) | FH20 (26) | FH22 (15) | FH23 (17) | FH24 (10) | FH25 (12) | FH26 (6) | FH27 (13) |
|----------------------------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|
| P ₂ O ₅ | 43,24 | 42,16 | 43,57 | 43,39 | 43,71 | 42,19 | 42,58 | 42,22 | 42,64 | 42,87 | 46,04 |
| Fe ₂ O ₃ * | 16,44 | 13,17 | 18,22 | 19,13 | 19,29 | 11,27 | 14,42 | 10,03 | 13,68 | 4,44 | 15,54 |
| FeO* | 9,69 | 23,09 | 20,57 | 28,31 | 30,11 | 14,46 | 11,77 | 25,22 | 34,44 | 36,19 | 20,24 |
| MnO | 23,84 | 12,33 | 11,68 | - | - | 23,80 | 23,61 | 14,24 | - | - | - |
| MgO | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 6,94 | 9,67 |
| Na ₂ O | 8,31 | 9,20 | 7,91 | 10,11 | 8,78 | 8,86 | 8,19 | 9,42 | 10,17 | 9,08 | 9,86 |
| H ₂ O*** | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Total | 101,52 | 99,95 | 101,95 | 100,94 | 101,89 | 100,60 | 100,57 | 101,14 | 100,97 | 99,53 | 101,38 |

Nombre de cations calculés sur la base de 3 P *puif*

| | | | | | | | | | | | |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| P | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 |
| Fe ³⁺ | 1,014 | 0,833 | 1,115 | 1,176 | 1,177 | 0,712 | 0,903 | 0,633 | 0,856 | 0,276 | 0,900 |
| Fe ²⁺ | 0,664 | 1,623 | 1,399 | 1,934 | 2,042 | 1,015 | 0,819 | 1,770 | 2,394 | 2,502 | 1,303 |
| Mn | 1,655 | 0,878 | 0,804 | - | - | 1,693 | 1,664 | 1,013 | - | - | - |
| Mg | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,855 | 1,109 |
| Na | 1,321 | 1,500 | 1,247 | 1,600 | 1,380 | 1,443 | 1,321 | 1,533 | 1,639 | 1,456 | 1,472 |
| H | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Lacunes | 0,346 | 0,166 | 0,435 | 0,290 | 0,401 | - | - | - | - | - | - |
| Fe/(Fe+Mn+Mg) | 0,503 | 0,737 | 0,758 | 1,000 | 1,000 | 0,505 | 0,508 | 0,703 | 1,000 | 0,765 | 0,665 |

* : Les teneurs en Fe₂O₃ et FeO ont été calculées pour maintenir l'équilibre des charges (calculé sur 24 charges +).

*** : Les teneurs en H₂O correspondent aux groupements (HPO₄)²⁻ nécessaires pour maintenir l'équilibre des charges, lorsqu'il n'y a pas de Fe ou lorsque le fer est déjà exprimé en Fe₂O₃.

() : Nombre d'analyses effectuées.

Tableau 68 (suite).- Analyses chimiques à la microsonde électronique des composés à structure alluaudite du système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄).

| | FH28 (15) | FH30 (16) | FH31 (16) | FH32 (33) | FH33 (24) | FH34 (25) | FH35 (10) | FH36 (16) | FH37 (23) | FH38 (11) | FH39 (11) |
|----------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| P ₂ O ₅ | 46,93 | 44,46 | 44,96 | 45,77 | 44,62 | 47,39 | 46,38 | 47,52 | 47,42 | 43,88 | 44,20 |
| Fe ₂ O ₃ * | 20,08 | 13,30 | 12,43 | 15,44 | 15,91 | 16,13 | 13,80 | 16,87 | 18,29 | 9,99 | 12,90 |
| FeO* | 14,16 | 11,73 | 6,79 | 3,12 | 9,45 | 0,43 | 3,14 | - | - | 8,88 | 6,41 |
| MnO | - | 17,05 | 19,95 | 20,89 | 18,14 | 14,52 | 15,80 | 13,44 | 12,76 | 23,83 | 24,11 |
| MgO | 10,40 | 6,50 | 8,27 | 9,64 | 6,28 | 13,55 | 12,08 | 13,68 | 12,41 | 5,72 | 5,39 |
| Na ₂ O | 9,85 | 7,76 | 8,43 | 6,22 | 6,26 | 9,41 | 9,61 | 9,76 | 10,44 | 8,57 | 8,00 |
| H ₂ O** | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Total | 101,46 | 100,79 | 100,82 | 101,08 | 100,68 | 101,43 | 100,81 | 101,27 | 101,31 | 100,87 | 101,00 |

Nombre de cations calculés sur la base de 3 P *puf*

| | | | | | | | | | | | |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| P | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 |
| Fe ³⁺ | 1,141 | 0,797 | 0,737 | 0,900 | 0,951 | 0,907 | 0,793 | 0,947 | 1,028 | 0,607 | 0,778 |
| Fe ²⁺ | 0,894 | 0,782 | 0,447 | 0,202 | 0,628 | 0,027 | 0,200 | - | - | 0,600 | 0,430 |
| Mn | - | 1,151 | 1,332 | 1,370 | 1,220 | 0,920 | 1,023 | 0,849 | 0,808 | 1,630 | 1,637 |
| Mg | 1,170 | 0,772 | 0,972 | 1,112 | 0,743 | 1,510 | 1,375 | 1,520 | 1,383 | 0,688 | 0,644 |
| Na | 1,442 | 1,198 | 1,288 | 0,933 | 0,964 | 1,364 | 1,424 | 1,412 | 1,512 | 1,342 | 1,243 |
| H | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Lacunes | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Fe/(Fe+Mn+Mg) | 0,635 | 0,451 | 0,340 | 0,307 | 0,446 | 0,278 | 0,293 | 0,285 | 0,319 | 0,342 | 0,346 |

* : Les teneurs en Fe₂O₃ et FeO ont été calculées pour maintenir l'équilibre des charges (calculé sur 24 charges +).

** : Les teneurs en H₂O correspondent aux groupements (HPO₄)²⁻ nécessaires pour maintenir l'équilibre des charges, lorsqu'il n'y a pas de Fe ou lorsque le fer est déjà exprimé en Fe₂O₃.

() : Nombre d'analyses effectuées.

Tableau 68 (suite).- Analyses chimiques à la microsonde électronique des composés à structure alluaudite du système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄).

| | FH40 (16) | FH41 (18) | FH42 (15) | FH43 (15) | FH44 (24) | FH45 (15) | FH62 (13) | FH63 (13) | FH64 (15) | FH65 (14) | FH66 (1) |
|----------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| P ₂ O ₅ | 44,25 | 44,13 | 44,42 | 44,73 | 44,13 | 43,91 | 44,62 | 44,58 | 45,35 | 41,62 | 46,55 |
| Fe ₂ O ₃ * | 12,01 | 13,29 | 16,14 | 19,17 | 13,87 | 14,24 | 19,21 | 15,87 | 17,21 | 4,23 | 22,18 |
| FeO* | 6,04 | 4,00 | 16,10 | 7,83 | 18,44 | 18,78 | 24,15 | 26,30 | 23,06 | 36,62 | 14,74 |
| MnO | 23,88 | 25,78 | 12,58 | 19,98 | 12,69 | 12,56 | - | - | - | - | - |
| MgO | 6,46 | 5,68 | 4,87 | 4,48 | 4,67 | 4,63 | 3,58 | 4,89 | 7,53 | 6,91 | 7,64 |
| Na ₂ O | 7,97 | 7,62 | 7,03 | 5,18 | 7,47 | 6,65 | 9,74 | 9,69 | 7,87 | 7,34 | 10,66 |
| H ₂ O** | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Total | 100,61 | 100,51 | 101,14 | 101,37 | 101,28 | 100,76 | 101,31 | 101,34 | 101,06 | 96,76 | 101,82 |

Nombre de cations calculés sur la base de 3 P *puif*

| | | | | | | | | | | | |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| P | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 |
| Fe ³⁺ | 0,724 | 0,803 | 0,969 | 1,143 | 0,838 | 0,865 | 1,148 | 0,949 | 1,012 | 0,271 | 1,270 |
| Fe ²⁺ | 0,404 | 0,269 | 1,074 | 0,519 | 1,238 | 1,268 | 1,604 | 1,748 | 1,507 | 2,607 | 0,938 |
| Mn | 1,620 | 1,753 | 0,850 | 1,340 | 0,863 | 0,858 | - | - | - | - | - |
| Mg | 0,771 | 0,680 | 0,579 | 0,529 | 0,560 | 0,557 | 0,424 | 0,580 | 0,877 | 0,877 | 0,867 |
| Na | 1,238 | 1,186 | 1,087 | 0,796 | 1,164 | 1,041 | 1,500 | 1,493 | 1,192 | 1,211 | 1,573 |
| H | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Lacunes | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Fe/(Fe+Mn+Mg) | 0,321 | 0,306 | 0,589 | 0,470 | 0,593 | 0,601 | 0,866 | 0,823 | 0,742 | 0,766 | 0,718 |

* : Les teneurs en Fe₂O₃ et FeO ont été calculées pour maintenir l'équilibre des charges (calculé sur 24 charges +).** : Les teneurs en H₂O correspondent aux groupements (HPO₄)²⁻ nécessaires pour maintenir l'équilibre des charges, lorsqu'il n'y a pas de Fe ou lorsque le fer est déjà exprimé en Fe₂O₃.

() : Nombre d'analyses effectuées.

Tableau 68 (suite).- Analyses chimiques à la microsonde électronique des composés à structure alluaudite du système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄).

| | FH67 (5) | FH68 (15) | FH69 (20) | FH70 (4) | FH71 (12) | FH72 (11) | FH73 (13) | FH75 (5) | FH76 (16) | FH77 (16) |
|----------------------------------|-------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|
| P ₂ O ₅ | 47,66 | 46,26 | 47,47 | 44,19 | 44,98 | 44,94 | 44,47 | 42,50 | 45,65 | 46,36 |
| Fe ₂ O ₃ * | 24,17 | 19,25 | 23,72 | - | - | - | - | - | - | - |
| FeO* | 10,59 | 15,70 | 9,69 | - | - | - | - | - | - | - |
| MnO | - | - | - | 38,54 | 36,22 | 35,27 | 39,27 | 41,25 | 30,81 | 27,44 |
| MgO | 9,47 | 8,61 | 9,61 | 7,94 | 9,93 | 9,14 | 7,10 | 6,13 | 13,92 | 16,13 |
| Na ₂ O | 10,52 | 11,35 | 11,39 | 7,92 | 8,21 | 9,62 | 10,23 | 7,14 | 8,16 | 8,90 |
| H ₂ O** | - | - | - | 1,17 | 1,08 | 1,21 | 0,787 | 0,87 | 0,95 | 0,87 |
| Total | 102,50 | 101,24 | 101,93 | 99,84 | 100,49 | 100,45 | 101,97 | 97,96 | 99,55 | 99,77 |

| Nombre de cations calculés sur la base de 3 P <i>puif</i> | | | | | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| P | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 |
| Fe ³⁺ | 1,352 | 1,110 | 1,332 | - | - | - | - | - | - | - |
| Fe ²⁺ | 0,659 | 1,005 | 0,605 | - | - | - | - | - | - | - |
| Mn | - | - | - | 2,618 | 2,417 | 2,356 | 2,651 | 2,914 | 2,025 | 1,777 |
| Mg | 1,050 | 0,983 | 1,069 | 0,949 | 1,166 | 1,074 | 0,843 | 0,762 | 1,611 | 1,837 |
| Na | 1,517 | 1,685 | 1,648 | 1,231 | 1,254 | 1,471 | 1,581 | 1,155 | 1,228 | 1,320 |
| H | - | - | - | 0,626 | 0,570 | 0,636 | 0,418 | 0,485 | 0,492 | 0,444 |
| Lacunes | | | | | | | | | | |
| Fe/(Fe+Mn+Mg) | 0,657 | 0,683 | 0,644 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |

* : Les teneurs en Fe₂O₃ et FeO ont été calculées pour maintenir l'équilibre des charges (calculé sur 24 charges +).
 ** : Les teneurs en H₂O correspondent aux groupements (HPO₄)²⁻ nécessaires pour maintenir l'équilibre des charges, lorsqu'il n'y a pas de Fe ou lorsque le fer est déjà exprimé en Fe₂O₃.
 () : Nombre d'analyses effectuées.

Tableau 69. - Analyses chimiques à la microsonde électronique des composés Na(Mg,Mn,Fe)₃(PO₄)₂ du système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄).

| | FH27 (9) | FH28 (9) | FH29 (11) | FH34 (16) | FH35 (12) | FH62 (12) | FH66 (15) | FH67 (10) | FH70 (7) | FH74 (10) | FH75 (8) |
|---|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|-------------|
| P ₂ O ₅ | 51,21 | 53,27 | 57,46 | 52,49 | 51,98 | 49,99 | 50,32 | 52,55 | 49,42 | 52,02 | 49,85 |
| Fe ₂ O ₃ * | 1,08 | 3,01 | - | 4,73 | 4,56 | 1,08 | 3,14 | 4,38 | - | - | - |
| FeO* | 18,63 | 12,32 | - | 2,61 | 4,55 | 26,94 | 19,22 | 16,14 | - | - | - |
| MnO | - | - | - | 10,55 | 10,04 | - | - | - | 28,91 | 20,43 | 20,43 |
| MgO | 17,85 | 21,38 | 33,13 | 19,38 | 18,51 | 12,51 | 15,60 | 17,78 | 11,76 | 17,37 | 18,01 |
| Na ₂ O | 7,41 | 7,25 | 6,88 | 6,71 | 6,50 | 7,18 | 7,02 | 7,13 | 5,27 | 7,07 | 6,53 |
| H ₂ O** | 4,33 | 4,51 | 4,86 | 4,44 | 4,40 | 4,23 | 4,26 | 4,45 | 4,18 | 4,40 | 4,22 |
| Total | 100,51 | 101,77 | 102,38 | 100,92 | 100,53 | 101,96 | 99,59 | 102,47 | 99,61 | 101,34 | 99,07 |
| Nombre de cations calculés sur la base de 3 P <i>puif</i> | | | | | | | | | | | |
| P | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 |
| Fe ³⁺ | 0,056 | 0,151 | - | 0,240 | 0,234 | 0,058 | 0,166 | 0,222 | - | - | - |
| Fe ²⁺ | 1,078 | 0,686 | - | 0,148 | 0,259 | 1,597 | 1,132 | 0,911 | - | - | - |
| Mn | - | - | - | 0,603 | 0,580 | - | - | - | 1,756 | 1,179 | 1,230 |
| Mg | 1,841 | 2,120 | 3,045 | 1,950 | 1,881 | 1,322 | 1,637 | 1,787 | 1,257 | 1,764 | 1,908 |
| Na | 0,994 | 0,935 | 0,823 | 0,879 | 0,859 | 0,987 | 0,959 | 0,933 | 0,733 | 0,933 | 0,900 |
| H | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 |
| Lacunes | | | | | | | | | | | |
| Fe/(Fe+Mn+Mg) | 0,381 | 0,283 | 0,000 | 0,132 | 0,167 | 0,556 | 0,442 | 0,388 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |

* : Les teneurs en Fe₂O₃ et FeO ont été calculées pour maintenir l'équilibre des charges (calculé sur 22 charges +).** : Les teneurs en H₂O correspondent aux groupements (HPO₄)²⁻ nécessaires pour atteindre les 24 charges +.

() : Nombre d'analyses effectuées.

Tableau 70.- Analyses chimiques à la microsonde électronique des composés à structure sarcopside du système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄).

| | FH3 (9) | FH4 (10) | FH5 (13) | FH6 (10) | FH7 (17) | FH8 (12) | FH9 (10) | FH10 (19) | FH13 (10) | FH14 (9) | FH15 (8) | FH16 (9) |
|---|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| P ₂ O ₅ | 40,12 | 39,90 | 39,73 | 39,74 | 39,64 | 39,36 | 39,52 | 39,53 | 40,59 | 40,92 | 40,81 | 40,74 |
| FeO | 4,83 | 22,33 | 32,48 | 28,09 | 51,70 | 33,11 | 59,18 | 58,92 | 18,11 | 8,17 | 27,68 | 20,47 |
| MnO | 53,96 | 36,30 | 26,01 | 30,81 | 7,71 | 25,51 | - | - | 41,28 | 51,03 | 31,83 | 38,97 |
| MgO | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Na ₂ O | 0,05 | 0,06 | 0,76 | 0,06 | 0,16 | 0,18 | 0,27 | 0,09 | 0,11 | 0,02 | 0,12 | 0,02 |
| Total | 98,97 | 98,60 | 98,98 | 98,70 | 99,21 | 98,16 | 98,97 | 98,54 | 100,09 | 100,14 | 100,44 | 100,2 |
| Nombre de cations calculés sur la base de 2 P <i>puif</i> | | | | | | | | | | | | |
| P | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 |
| Fe ²⁺ | 0,238 | 1,106 | 1,527 | 1,396 | 2,577 | 1,662 | 2,958 | 2,944 | 0,881 | 0,395 | 1,340 | 0,993 |
| Mn | 2,691 | 1,820 | 1,310 | 1,551 | 0,389 | 1,297 | - | - | 2,035 | 2,496 | 1,561 | 1,914 |
| Mg | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Na | 0,006 | 0,007 | 0,087 | 0,007 | 0,019 | 0,021 | 0,031 | 0,010 | 0,013 | 0,002 | 0,013 | 0,002 |
| Fe/(Fe+Mn+Mg) | 0,081 | 0,378 | 0,551 | 0,474 | 0,869 | 0,562 | 1,000 | 1,000 | 0,302 | 0,137 | 0,462 | 0,342 |

() : Nombre d'analyses effectuées.

Tableau 70 (suite).- Analyses chimiques à la microsonde électronique des composés à structure sarcopside du système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄).

| | FH17 (9) | FH18 (13) | FH19 (13) | FH20 (11) | FH22 (10) | FH23 (12) | FH24 (9) | FH25 (11) | FH26 (7) | FH28 (3) | FH30 (8) | FH31 (4) |
|-------------------------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| P ₂ O ₅ | 40,24 | 40,67 | 40,44 | 40,42 | 40,01 | 40,32 | 39,57 | 40,00 | 42,21 | 39,81 | 40,13 | 40,25 |
| FeO | 40,91 | 37,98 | 59,58 | 59,74 | 14,93 | 21,30 | 36,80 | 60,28 | 51,07 | 59,56 | 55,07 | 39,88 |
| MnO | 18,52 | 21,45 | - | - | 44,95 | 38,24 | - | - | - | - | 3,82 | 18,26 |
| MgO | - | - | - | - | - | - | - | - | 6,93 | 0,56 | 1,25 | 1,61 |
| Na ₂ O | 0,12 | 0,01 | 0,06 | 0,01 | 0,014 | - | 0,24 | 0,01 | 0,05 | 0,08 | - | 0,04 |
| Total | 99,79 | 100,11 | 100,08 | 100,17 | 99,92 | 99,87 | 99,23 | 100,33 | 100,26 | 100,10 | 100,27 | 100,05 |

| Nombre de cations calculés sur la base de 2 P <i>puif</i> | | | | | | | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| P | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 |
| Fe ²⁺ | 2,008 | 1,845 | 2,911 | 2,920 | 0,737 | 1,044 | 1,838 | 2,977 | 2,390 | 2,956 | 2,711 | 1,958 |
| Mn | 0,921 | 1,055 | - | - | 2,248 | 1,898 | 1,143 | - | - | - | 0,190 | 0,908 |
| Mg | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,578 | 0,050 | 0,110 | 0,141 |
| Na | 0,014 | 0,001 | 0,006 | 0,001 | 0,002 | - | 0,028 | - | 0,006 | 0,009 | - | 0,005 |
| Fe/(Fe+Mn+Mg) | 0,686 | 0,636 | 1,000 | 1,000 | 0,247 | 0,355 | 0,616 | 1 | 0,805 | 0,983 | 0,900 | 0,651 |

() : Nombre d'analyses effectuées.

Tableau 70 (suite). - Analyses chimiques à la microsonde électronique des composés à structure sarcopside du système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄).

| | FH32 (7) | FH38 (7) | FH39 (14) | FH40 (9) | FH41 (9) | FH42 (9) | FH43 (14) | FH44 (11) | FH45 (7) | FH62 (6) | FH63 (8) | FH64 (8) |
|-------------------------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| P ₂ O ₅ | 41,40 | 40,25 | 40,57 | 40,44 | 40,62 | 41,50 | 41,98 | 41,08 | 40,42 | 41,76 | 41,19 | 40,98 |
| FeO | 50,83 | 40,39 | 21,32 | 8,06 | 5,95 | 23,23 | 44,56 | 33,20 | 25,52 | 55,33 | 56,21 | 56,34 |
| MnO | 4,51 | 18,03 | 36,34 | 49,70 | 50,45 | 32,34 | 7,71 | 22,11 | 32,28 | - | - | - |
| MgO | 3,89 | 1,20 | 1,58 | 1,36 | 2,29 | 3,32 | 6,20 | 3,83 | 1,70 | 3,68 | 3,10 | 2,86 |
| Na ₂ O | - | 0,07 | 0,01 | - | 0,01 | - | - | - | - | 0,02 | 0,06 | - |
| Total | 100,63 | 99,95 | 99,83 | 99,56 | 99,32 | 100,39 | 100,46 | 100,23 | 99,91 | 100,81 | 100,65 | 100,24 |

| Nombre de cations calculés sur la base de 2 P <i>puif</i> | | | | | | | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| P | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 |
| Fe ²⁺ | 2,426 | 1,983 | 1,038 | 0,394 | 0,290 | 1,106 | 2,097 | 1,597 | 1,247 | 2,617 | 2,697 | 2,716 |
| Mn | 0,218 | 0,896 | 1,792 | 2,459 | 2,485 | 1,560 | 0,367 | 1,077 | 1,598 | - | - | - |
| Mg | 0,331 | 0,105 | 0,138 | 0,118 | 0,198 | 0,281 | 0,520 | 0,328 | 0,148 | 0,310 | 0,265 | 0,246 |
| Na | - | - | 0,002 | - | 0,001 | - | - | - | - | 0,002 | 0,007 | - |
| Fe/(Fe+Mn+Mg) | 0,816 | 0,664 | 0,138 | 0,133 | 0,097 | 0,375 | 0,703 | 0,532 | 0,417 | 0,894 | 0,911 | 0,917 |

() : Nombre d'analyses effectuées.

Tableau 71.- Analyses chimiques à la microsonde électronique des composés (Mn,Mg,Fe²⁺)₃(PO₄)₂.nH₂O du système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄).

| | FH1 (3) | FH4 (1) | FH6 (4) | FH11 (4) | FH21 (2) | FH24 (1) | FH25 (7) | FH26 (4) | FH42 (4) | FH44 (5) |
|-------------------------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| P ₂ O ₅ | 33,82 | 32,62 | 33,62 | 33,24 | 34,06 | 32,93 | 32,39 | 35,45 | 37,74 | 32,96 |
| FeO | - | 10,89 | 18,65 | - | - | 32,48 | 47,51 | 35,03 | 9,54 | 13,05 |
| MnO | 49,47 | 39,13 | 30,82 | 48,34 | 49,00 | 14,55 | - | - | 37,74 | 34,11 |
| MgO | - | - | - | - | - | - | - | 9,56 | 0,46 | 0,69 |
| Na ₂ O | 0,58 | 0,33 | 0,64 | 0,19 | 0,28 | 0,17 | - | 0,28 | 0,68 | 0,12 |
| H ₂ O* | 16,05 | 17,02 | 16,27 | 18,18 | 16,51 | 19,86 | 19,84 | 19,68 | 17,10 | 19,08 |
| Total | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Nombre de cations calculés sur la base de 2 P *puif*

| | | | | | | | | | | |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| P | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 |
| Fe ²⁺ | - | 0,660 | 1,096 | - | - | 1,949 | 2,898 | 1,952 | 0,547 | 0,782 |
| Mn | 2,927 | 2,400 | 1,834 | 2,910 | 2,879 | 0,884 | - | - | 2,190 | 2,071 |
| Mg | - | - | - | - | - | - | - | 0,950 | 0,048 | 0,074 |
| Na | 0,078 | 0,047 | 0,087 | 0,026 | 0,038 | 0,024 | 0,033 | 0,036 | 0,091 | 0,017 |
| H ₂ O | 7,481 | 8,222 | 7,623 | 8,617 | 7,637 | 9,504 | 9,652 | 8,750 | 7,814 | 9,123 |
| Fe/(Fe+Mn+Mg) | 0,000 | 0,216 | 0,374 | 0,000 | 0,000 | 0,688 | 1,000 | 0,673 | 0,196 | 0,267 |

() : Nombre d'analyses effectuées.

* : Les teneurs en H₂O correspondent à la différence entre 100% et le pourcentage total analysé.

Tableau 72.- Analyses chimiques à la microsonde électronique des M₂P₂O₇ (M²⁺ = Mn, Mg et Fe) du système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄).

| | FH30 (5) | FH31 (4) | FH34 (10) | FH35 (5) | FH36 (15) | FH37 (18) | FH39 (18) | FH68 (9) | FH69 (9) |
|-------------------------------|-------------|-------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| P ₂ O ₅ | 54,67 | 52,81 | 58,32 | 58,94 | 59,08 | 60,06 | 60,06 | 54,79 | 60,76 |
| FeO | 6,48 | 5,01 | 10,69 | 8,82 | 6,23 | 6,50 | 6,50 | 25,93 | 16,14 |
| MnO | 27,57 | 36,22 | 10,22 | 12,02 | 13,64 | 11,03 | 11,03 | - | - |
| MgO | 11,53 | 6,30 | 21,93 | 20,97 | 22,05 | 23,64 | 23,34 | 19,47 | 24,91 |
| Na ₂ O | 0,02 | 0,19 | - | - | - | - | - | 0,150 | 0,094 |
| Total | 100,28 | 100,52 | 101,18 | 100,78 | 101,01 | 101,24 | 101,24 | 100,40 | 101,93 |

| Nombre de cations calculés sur la base de 2 P <i>puif</i> | | | | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| P | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 |
| Fe ²⁺ | 0,234 | 0,187 | 0,362 | 0,296 | 0,208 | 0,214 | 0,214 | 0,935 | 0,525 |
| Mn | 1,009 | 1,373 | 0,351 | 0,408 | 0,462 | 0,368 | 0,368 | - | - |
| Mg | 0,742 | 0,420 | 1,324 | 1,253 | 1,314 | 1,386 | 1,386 | 1,251 | 1,444 |
| Na | 0,002 | 0,016 | - | - | - | - | - | 0,013 | 0,007 |
| Fe/(Fe+Mn+Mg) | 0,118 | 0,094 | 0,178 | 0,151 | 0,105 | 0,109 | 0,109 | 0,428 | 0,267 |

() : Nombre d'analyses effectuées.

Tableau 72 (suite).- Analyses chimiques à la microsonde électronique des M₂P₂O₇ (M²⁺ = Mn, Mg et Fe) du système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄).

| | FH70 (6) | FH71 (14) | FH72 (11) | FH73 (4) | FH74 (6) | FH75 (8) | FH76 (5) | FH77 (3) |
|-------------------------------|-------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| P ₂ O ₅ | 50,75 | 52,87 | 53,44 | 55,01 | 51,25 | 51,53 | 58,15 | 56,57 |
| FeO | - | - | - | - | - | - | - | - |
| MnO | 45,94 | 41,05 | 35,80 | 34,75 | 43,90 | 36,74 | 17,81 | 21,56 |
| MgO | 2,75 | 6,52 | 10,09 | 10,63 | 4,41 | 9,60 | 21,14 | 20,05 |
| Na ₂ O | 0,40 | 0,14 | 0,32 | 1,34 | 0,16 | - | 2,38 | 1,13 |
| Total | 99,93 | 100,65 | 99,71 | 101,80 | 99,80 | 97,93 | 99,53 | 99,39 |

| Nombre de cations calculés sur la base de 2 P <i>puif</i> | | | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| P | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 |
| Fe ²⁺ | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Mn | 1,811 | 1,553 | 1,340 | 1,264 | 1,714 | 1,427 | 0,613 | 0,763 |
| Mg | 0,191 | 0,434 | 0,665 | 0,680 | 0,303 | 0,656 | 1,280 | 1,248 |
| Na | 0,036 | 0,012 | 0,027 | 0,112 | 0,014 | - | 0,187 | 0,091 |
| Fe/(Fe+Mn+Mg) | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |

() : Nombre d'analyses effectuées.

Tableau 73.- Analyses chimiques à la microsonde électronique des composés à structure maricite du système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄).

| | FH9 (7) | FH26 (10) |
|--|------------|--------------|
| P ₂ O ₅ | 41,24 | 42,20 |
| FeO | 41,35 | 37,92 |
| MnO | - | 2,59 |
| MgO | - | - |
| Na ₂ O | 17,33 | 18,05 |
| Total | 99,93 | 100,75 |
| Nombre de cations calculés sur la base de 1 P <i>puf</i> | | |
| P | 1,000 | 1,000 |
| Fe ²⁺ | 0,990 | 0,888 |
| Mn | - | - |
| Mg | - | 0,108 |
| Na | 0,962 | 0,980 |
| Fe/(Fe+Mn+Mg) | 1 | 0,892 |

() : Nombre d'analyses effectuées.

12. Synthèse hydrothermale et stabilité des phosphates dans le système Na-Ca-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄)

Dans le chapitre précédent, nous avons investigué le système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄). Toutefois, parmi les minéraux appartenant au groupe de la fillowite, seule la galileiite [Na₂Fe²⁺₈(PO₄)₆] ne contient pas de calcium. Dans le but de se rapprocher des compositions chimiques idéales des fillowites [Na₂CaMn₇(PO₄)₆], johnsomervilleites [Na₂CaFe²⁺₇(PO₄)₆] et chladniites [Na₂CaMg₇(PO₄)₆], et afin de pouvoir poursuivre l'étude sur cristalochimie et la stabilité de ces minéraux, les échantillons dont les mélanges initiaux sont Na₂Ca(Mn_{0,2}Mg_{0,2}Fe²⁺_{0,6})₇(PO₄)₆, Na₂Ca(Mn_{0,2}Mg_{0,6}Fe²⁺_{0,2})₇(PO₄)₆, Na₂Ca(Mn_{0,6}Mg_{0,2}Fe²⁺_{0,2})₇(PO₄)₆ et Na₂Ca(Mn_{0,33}Mg_{0,33}Fe²⁺_{0,33})₇(PO₄)₆ ont été synthétisés par voie hydrothermale, à des températures comprises entre 400 et 700°C (1 kbar) (Figure 93).

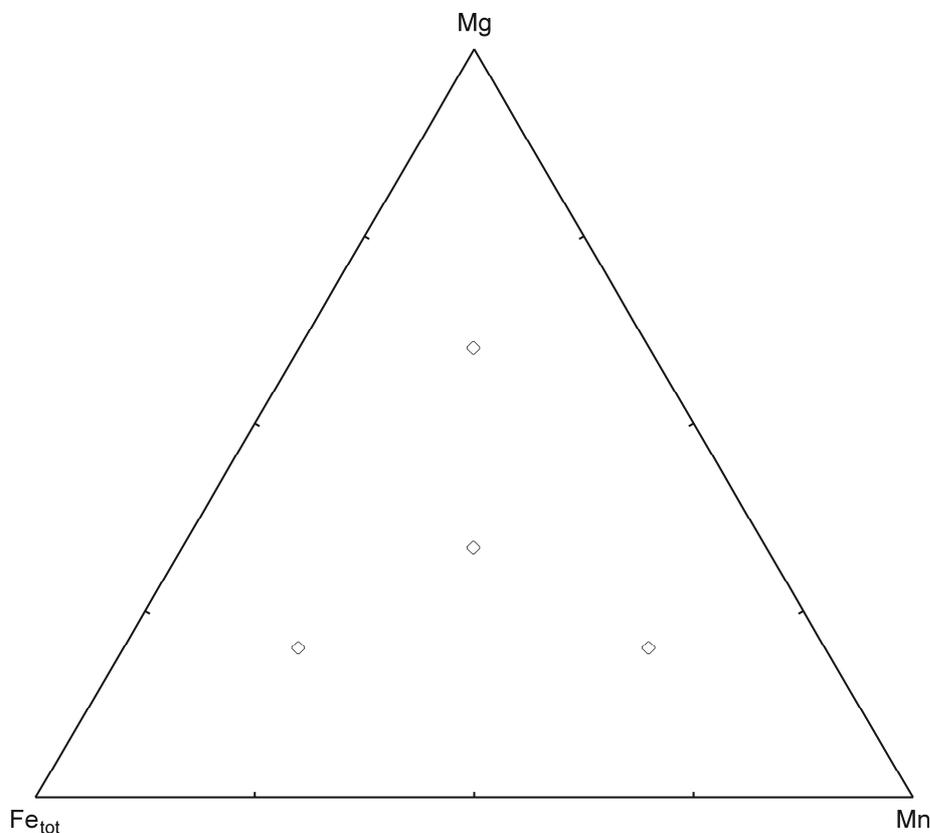


Figure 93.- Diagramme triangulaire Fe_{tot}-Mn-Mg dans lesquels les ◇ représentent les compositions de départ réalisées dans le cadre de l'étude du système Na-Ca-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄).

12.1 Caractérisations minéralogiques

Les phases observées lors de l'étude du système Na-Ca-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄) sont principalement des composés à structure alluaudite, fillowite, whitlockite (voir 5.3) et sarcopside. On recense également les phosphates de formule générale Na(Mg,Mn,Fe,Ca)₃(PO₄)(HPO₄)₂ (Annexes 6), $M^{2+}_2P_2O_7$ (M^{2+} = Mn, Mg, Ca et Fe), ainsi qu'une phase *a* (Annexes 6) qui n'a pu être identifiée. On détecte aussi, mais beaucoup plus rarement que dans le système précédent, les fines lamelles de composition (Mn,Mg,Fe²⁺)₃(PO₄)₂.nH₂O. Enfin, comme antérieurement, on rencontre des oxydes tels que FeO, Fe₂O₃, Fe²⁺Fe³⁺₂O₄, et des composés non identifiés très riches en Mn. Le Tableau 74 reprend la liste des composés identifiés par diffraction des rayons X, et les résultats des analyses chimiques à la microsonde électronique sont rassemblés à la fin de ce chapitre (Tableaux 75 à 80).

Tous les échantillons obtenus dans ce système sont fortement poreux et dentelés lorsqu'ils sont synthétisés à basses températures (400 et 500°C – Photo 39). L'augmentation de celle-ci produit des plages mieux cristallisées, plus grandes et plus homogènes (Photo 40). On remarque également que les *whitlockites* forment souvent des plages très poreuses quelque soit la température, ou se présentent en association intime avec d'autres phases, tels que la *fillowite* ou l'*alluaudite*. Leur analyse chimique à la microsonde électronique est donc rendue difficile, principalement en raison de leur petite taille (photo 39 et 48).

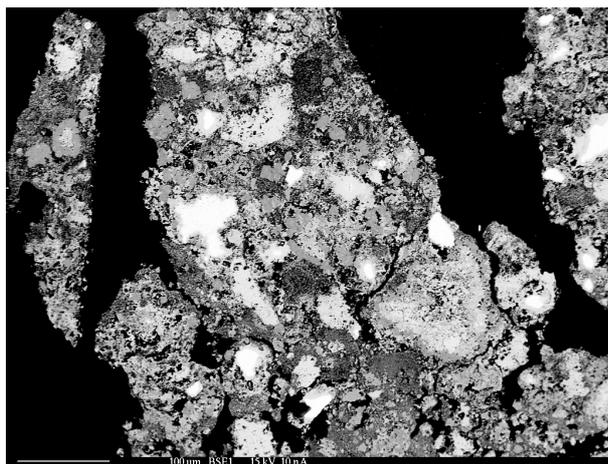


Photo 39.- Echantillon contenant de l'*alluaudite* (gris clair), de la *whitlockite* (gris) ainsi que le composé $M^{2+}_2P_2O_7$ (M^{2+} = Mn, Mg, Ca et Fe) (gris foncé) (FH58/400°C, microscope électronique à balayage, électrons rétrodiffusés, 1 cm ≈ 100 μm).

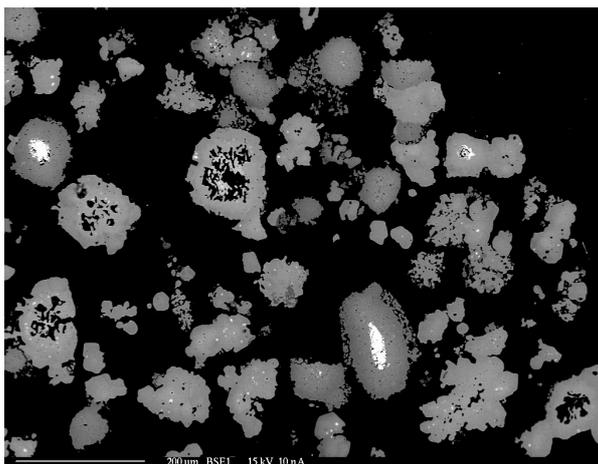


Photo 40.- Echantillon contenant de beaux cristaux de *fillowites* (gris clair), d'*alluaudites* (gris foncé) et d'oxydes (blanc) (FH53/700°C, microscope électronique à balayage, électrons rétrodiffusés, 1,5 cm ≈ 200 μm).

Contrairement au système précédent, aucun des mélanges de départ ne produit de *fillowite* pure, vraisemblablement à cause de leur trop faible concentration en Mn (Tableau 74). C'est, en effet, une association *fillowite*, *alluaudite*, *whitlockite*, *sarcopside*, $M^{2+}_2P_2O_7$ et phase *a* qui est détectée pour la composition initiale la plus riche en Mn : Na₂Ca(Mn_{0,6}Mg_{0,2}Fe²⁺_{0,2})₇(PO₄)₆. La *fillowite* est présente dans tous les échantillons à l'exception de ceux synthétisés à partir du mélange de départ la plus riche en Fe : Na₂Ca(Mn_{0,2}Mg_{0,2}Fe²⁺_{0,6})₇(PO₄)₆. Ces échantillons ne sont alors constitués que d'*alluaudite*, de *whitlockite*, de $M^{2+}_2P_2O_7$ et/ou de *sarcopside* (Tableau 74).

Tableau 74.- Résultats des synthèses hydrothermale réalisées lors de l'étude du système Na-Ca-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄) (1 kbar).

| Composition | T (°C) | Composés synthétisés | n° |
|--|--------|---|------|
| Na ₂ Ca(Mn _{0,33} Mg _{0,33} Fe _{0,33}) ₇ (PO ₄) ₆ | 400 | Na(Mg,Mn,Fe,Ca) ₃ (PO ₄)(HPO ₄) ₂ + <i>Alluaudite</i> + <i>Whitlockite</i> + <i>Fillowite</i> + M ₂ P ₂ O ₇ + phase <i>a</i> | FH46 |
| | 500 | <i>Alluaudite</i> + <i>Whitlockite</i> + <i>Sarcopside</i> + <i>Fillowite</i> + M ₂ P ₂ O ₇ + phase <i>a</i> | FH47 |
| | 600 | <i>Alluaudite</i> + <i>Whitlockite</i> + <i>Fillowite</i> + M ₂ P ₂ O ₇ + <i>Sarcopside</i> | FH48 |
| | 700 | <i>Alluaudite</i> + <i>Fillowite</i> + <i>Sarcopside</i> + <i>Whitlockite</i> | FH49 |
| Na ₂ Ca(Mn _{0,6} Mg _{0,2} Fe _{0,2}) ₇ (PO ₄) ₆ | 400 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> + <i>Whitlockite</i> + <i>Sarcopside</i> + M ₂ P ₂ O ₇ + phase <i>a</i> | FH50 |
| | 500 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + M ₂ P ₂ O ₇ + <i>Whitlockite</i> + phase <i>a</i> | FH51 |
| | 600 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + <i>Whitlockite</i> | FH52 |
| | 700 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> + <i>Whitlockite</i> + <i>Sarcopside</i> + (Mn,Fe ²⁺ ,Mg) ₃ (PO ₄) ₂ .nH ₂ O (ft) | FH53 |
| Na ₂ Ca(Mn _{0,2} Mg _{0,6} Fe _{0,2}) ₇ (PO ₄) ₆ | 400 | Na(Mg,Mn,Fe,Ca) ₃ (PO ₄)(HPO ₄) ₂ + <i>Alluaudite</i> + <i>Whitlockite</i> + <i>Fillowite</i> | FH54 |
| | 500 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + <i>Fillowite</i> + phase <i>a</i> | FH55 |
| | 600 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + M ₂ P ₂ O ₇ + <i>Fillowite</i> + phase <i>a</i> | FH56 |
| | 700 | <i>Alluaudite</i> + M ₂ P ₂ O ₇ + <i>Fillowite</i> + phase <i>a</i> | FH57 |
| Na ₂ Ca(Mn _{0,2} Mg _{0,2} Fe _{0,6}) ₇ (PO ₄) ₆ | 400 | <i>Alluaudite</i> + <i>Whitlockite</i> + M ₂ P ₂ O ₇ + phase <i>a</i> | FH58 |
| | 500 | <i>Alluaudite</i> + <i>Whitlockite</i> + <i>Sarcopside</i> + M ₂ P ₂ O ₇ | FH59 |
| | 600 | <i>Alluaudite</i> + <i>Whitlockite</i> + <i>Sarcopside</i> | FH60 |
| | 700 | <i>Alluaudite</i> + <i>Whitlockite</i> + <i>Sarcopside</i> | FH61 |

M²⁺₂P₂O₇ (M²⁺ = Mn, Mg, Ca et/ou Fe)
(ft) : faibles teneurs

A l'instar du système précédent, les cristaux de *fillowite* sont souvent automorphes et leurs contours sont nets (Photos 41 à 43), en opposition avec ceux de l'*alluaudite* qui sont en général fortement dentelés (Photo 44). Toutefois, à haute température, ces dernières peuvent également présenter des contours nets et réguliers (Photo 45). On trouve les phosphates à structure fillowite en cristaux isolés, ainsi qu'en association intime avec l'*alluaudite* (Photo 46), le *sarcopside*, avec ces deux composés (Photo 47), avec la *whitlockite* (Photo 48), ou encore avec la phase indéterminée *a* (Photo 49). Des plages caractérisées par une zonation *sarcopside* (cœur) – *fillowite* – *alluaudite* (bordure) (Photo 47) ou encore *sarcopside* (cœur) – *alluaudite* – *fillowite* (bordure) sont aussi présentes, avec, parfois, des oxydes au cœur de ces plages zonées. Les rares phosphates en tablettes détectés dans ce système sont associés à l'*alluaudite* et à la *fillowite* (Photo 50), alors que les composés Na(Mg,Mn,Fe)₃(PO₄)(HPO₄)₂ forment des plages fortement poreuses et sont souvent associés aux *alluaudites* (Photo 45).

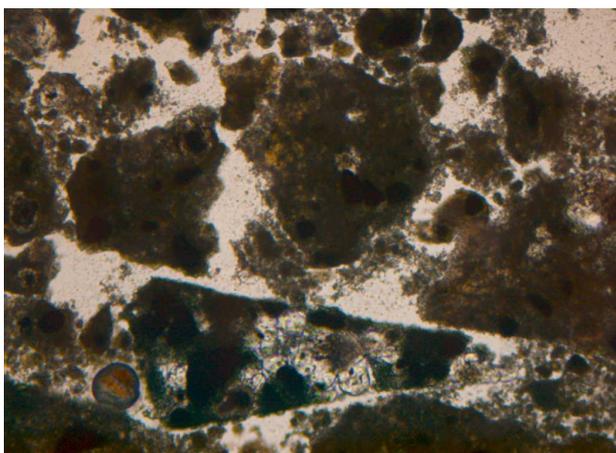


Photo 41.- Cristaux automorphes translucides de *fillowite* associés à des cristaux verts d'*alluaudite* (FH47, microscope en transmission, lumière simplement polarisée, longueur de la photo = 2400 μm).

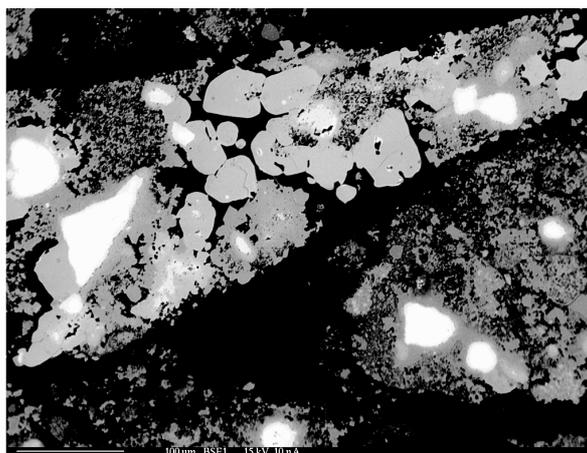


Photo 42.- Cristaux automorphes de *fillowite* (gris clair) en association avec de l'*alluaudite* (gris foncé) (FH47, microscope électronique à balayage (MEB), électrons rétrodiffusés, 1,5 cm ≈ 100 μm).

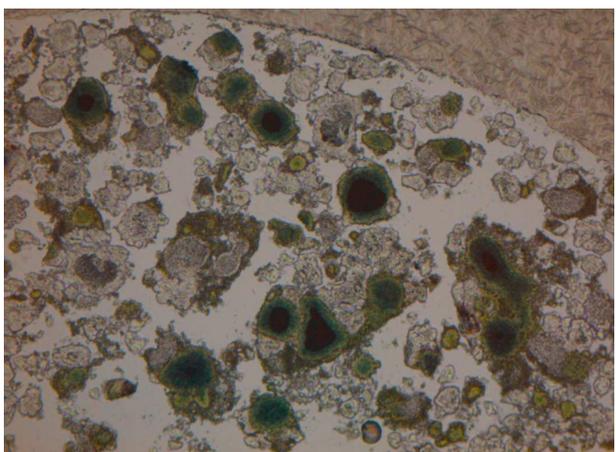


Photo 43.- Cristaux translucides de *fillowite* associés à des cristaux verts d'*alluaudite* (FH52, microscope en transmission, lumière simplement polarisée, longueur de la photo = 2400 μm).

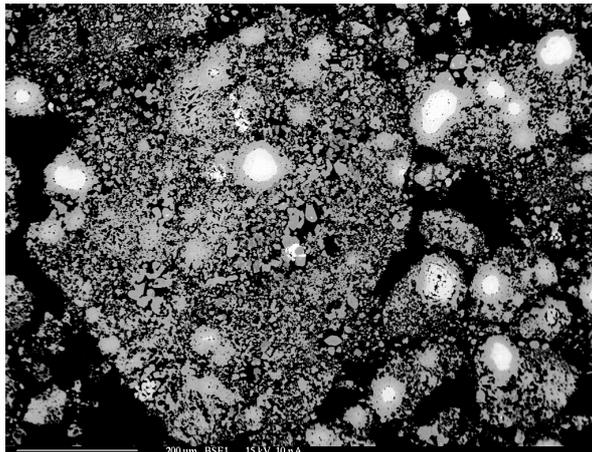


Photo 44.- Cristaux d'*alluaudite* aux contours fortement dentelés (FH60, MEB, électrons rétrodiffusés, 1,5 cm ≈ 200 μm).

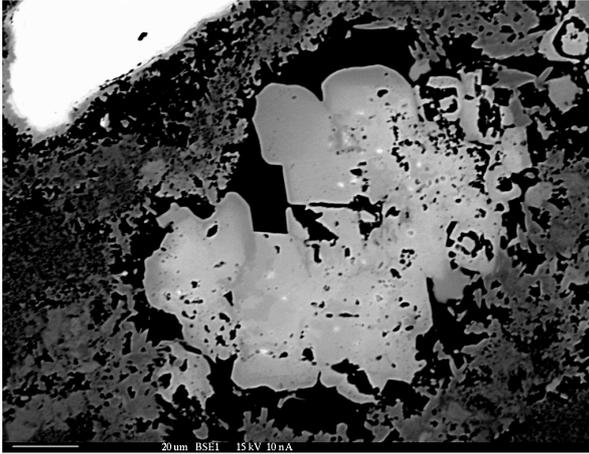


Photo 45.- Cristaux d'*alluaudite* (gris clair) entouré de $\text{Na}(\text{Mg,Fe,Mn})_3(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2$ (gris foncé) (FH54, MEB, électrons rétrodiffusés, 1 cm \approx 20 μm).

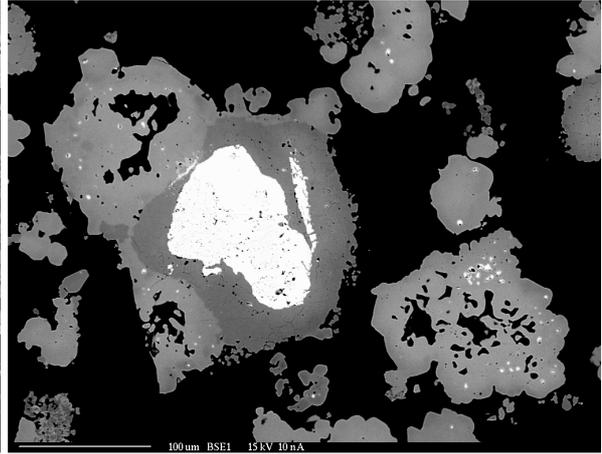


Photo 46.- Cristaux de *fillowite* (gris) en association intime avec de l'*alluaudite* (gris foncé) et Fe⁰ (blanc) (FH53, MEB, électrons rétrodiffusés, 2 cm \approx 100 μm).

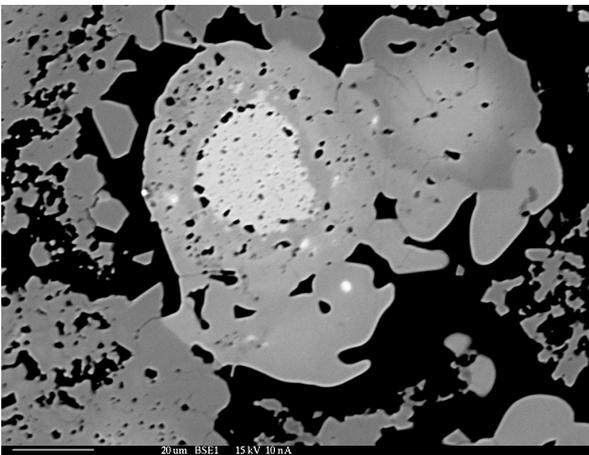


Photo 47.- Cristaux de *fillowite* (gris) en association intime avec de l'*alluaudite* (gris foncé) et du *sarcopside* (gris clair) (FH48, MEB, électrons rétrodiffusés, 1 cm \approx 20 μm).

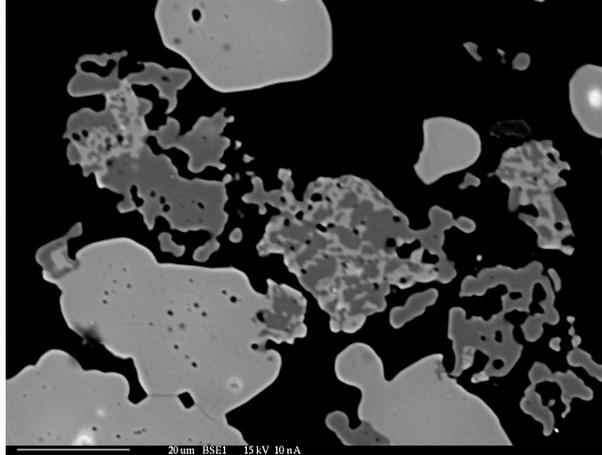


Photo 48.- Cristaux de *fillowite* (gris clair) en association intime avec de la *whitlockite* (gris foncé) (FH53, MEB, électrons rétrodiffusés, 1,5 cm \approx 20 μm).

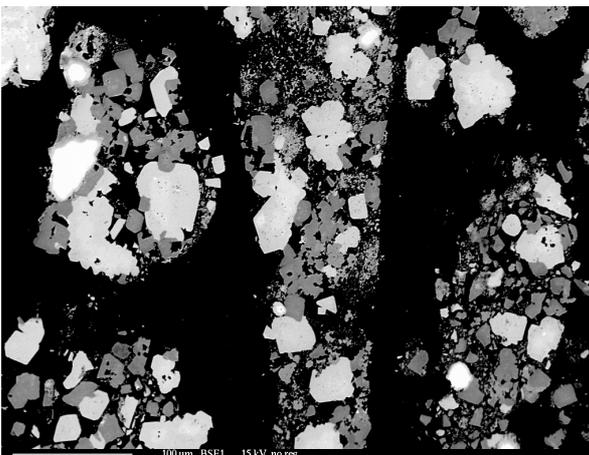


Photo 49.- Cristaux de *fillowite* (gris) en association avec la phase *a* (gris foncé) (FH50, MEB, électrons rétrodiffusés, 1,5 cm \approx 100 μm).

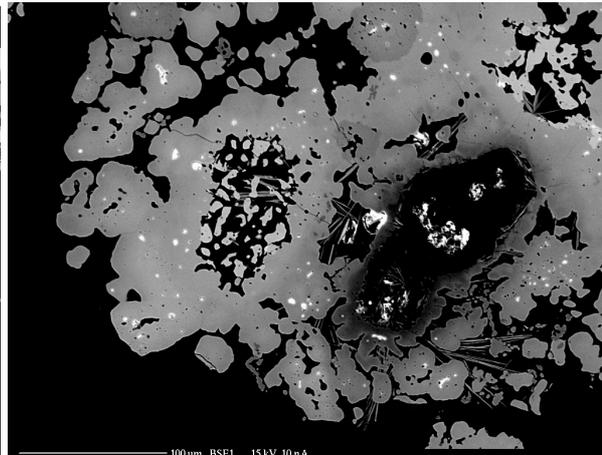


Photo 50.- Fines lamelles de composition $(\text{Mn,Fe,Mg})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ associées à de l'*alluaudite* (gris foncé) et de la *fillowite* (gris clair) (FH53, MEB, électrons rétrodiffusés, 2 cm \approx 100 μm).

12.2 Stabilité et variation de la composition chimique des phosphates en fonction de la température

Les phosphates à structure fillowite se localisent exclusivement dans la partie riche en Mn du diagramme triangulaire Fe_{tot}-Mn-Mg, alors que les *alluaudites* se distribuent dans tout le diagramme, excepté celles obtenues à 400°C (Figure 96). En effet, ce diagramme triangulaire (pour les composés obtenus à 400°C) est caractérisé par la présence de Na(Mg,Mn,Fe,Ca)₃(PO₄)(HPO₄)₂ qui en occupe la partie centrale ainsi que la zone riche en Mg. L'augmentation de la température favorise la diversité chimique des *fillowites*. En effet, à 400°C le domaine des analyses chimiques de ces composés est assez restreint, alors qu'à 700°C, ce champ devient plus étendu.

Les diagrammes ternaires Fe_{tot}-Mn-Mg des *sarcopsides*, *whitlockites* et M₂P₂O₇ (M²⁺ = Mn, Mg, Ca et Fe) ne sont pas présentés en raison du trop faible nombre d'analyse, dû à la rareté de ces différents composants dans les échantillons, ou encore à la mauvaise qualité de certains de ces échantillons (voir 12.1).

Les diagrammes triangulaires Ca-(Mg+Mn+Fe_{tot})-Na soulignent la présence de deux groupes d'*alluaudites* à 400 et 500°C (Figures 94 et 95), qui se distinguent par une teneur différente en Na. A 400°C, le domaine des *alluaudites* appauvries en Na se superpose avec celui des *fillowites* et des composés Na(Mg,Mn,Fe)₃(PO₄)(HPO₄)₂. Aucune corrélation entre les teneurs en Na de ces *alluaudites* et un autre cation, ou groupe de cations, n'a pu être établie. On peut toutefois dire que ces deux groupes d'*alluaudites* appartiennent à des échantillons différents : les *alluaudites* pauvres en sodium sont celles observées dans FH46 et FH50 et les *alluaudites* riches en Na sont recensées dans les échantillons FH54 et FH58. A 600 et 700°C, le contenu en Na dans les *alluaudites* devient très variable et on ne distingue plus qu'un seul groupe. Dans ce type de diagramme, les domaines des *alluaudites*, *fillowites* et Na(Mg,Mn,Fe)₃(PO₄)(HPO₄)₂ se superposent car Mn, Mg et Fe sont projetés sur le même pôle.

Comme il a été dit précédemment, la faible abondance des analyses des *whitlockites* comme des *sarcopsides* rend hasardeuse l'interprétation des résultats. On peut toutefois affirmer que les *whitlockites* se situent dans la partie riche en Ca du diagramme Ca-(Mg+Mn+Fe_{tot})-Na. A 500°C, on distingue également un groupe de M²⁺₂P₂O₇ nettement plus riche en Ca.

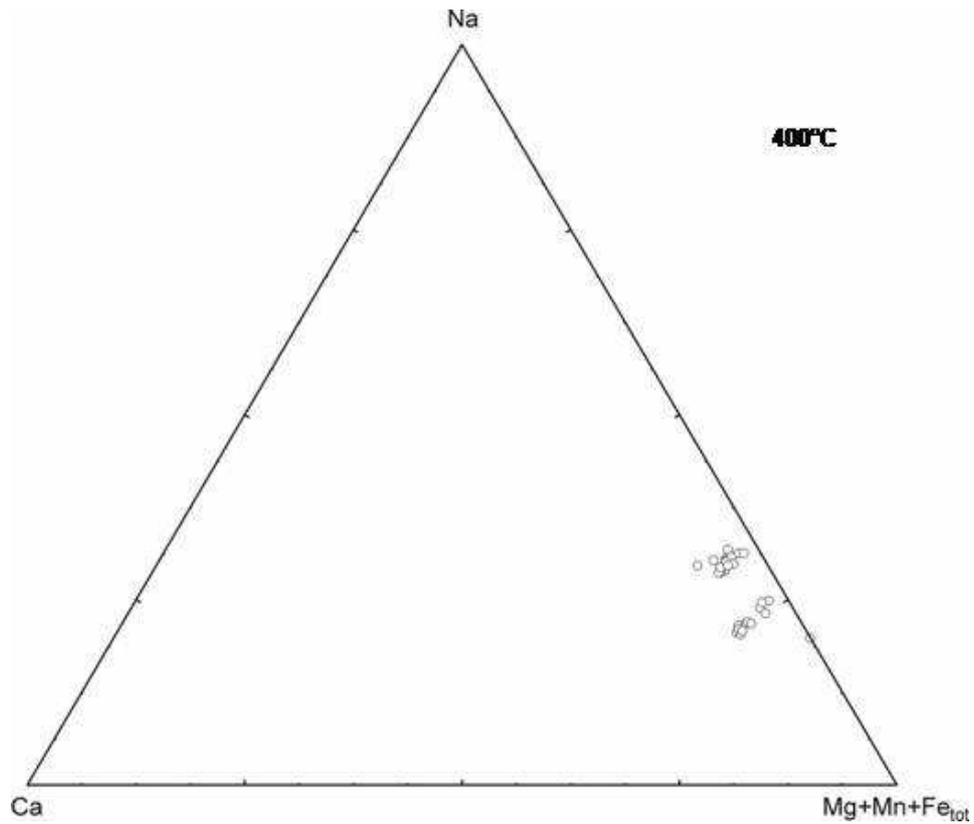


Figure 94.- Diagramme triangulaire Ca-(Mg+Mn+Fe_{tot})-Na, dans lequel ont été positionnés les résultats des analyses chimiques à la microsonde électronique des *alluaudites* (○) des échantillons synthétisés à 400°C / 1 kbar.

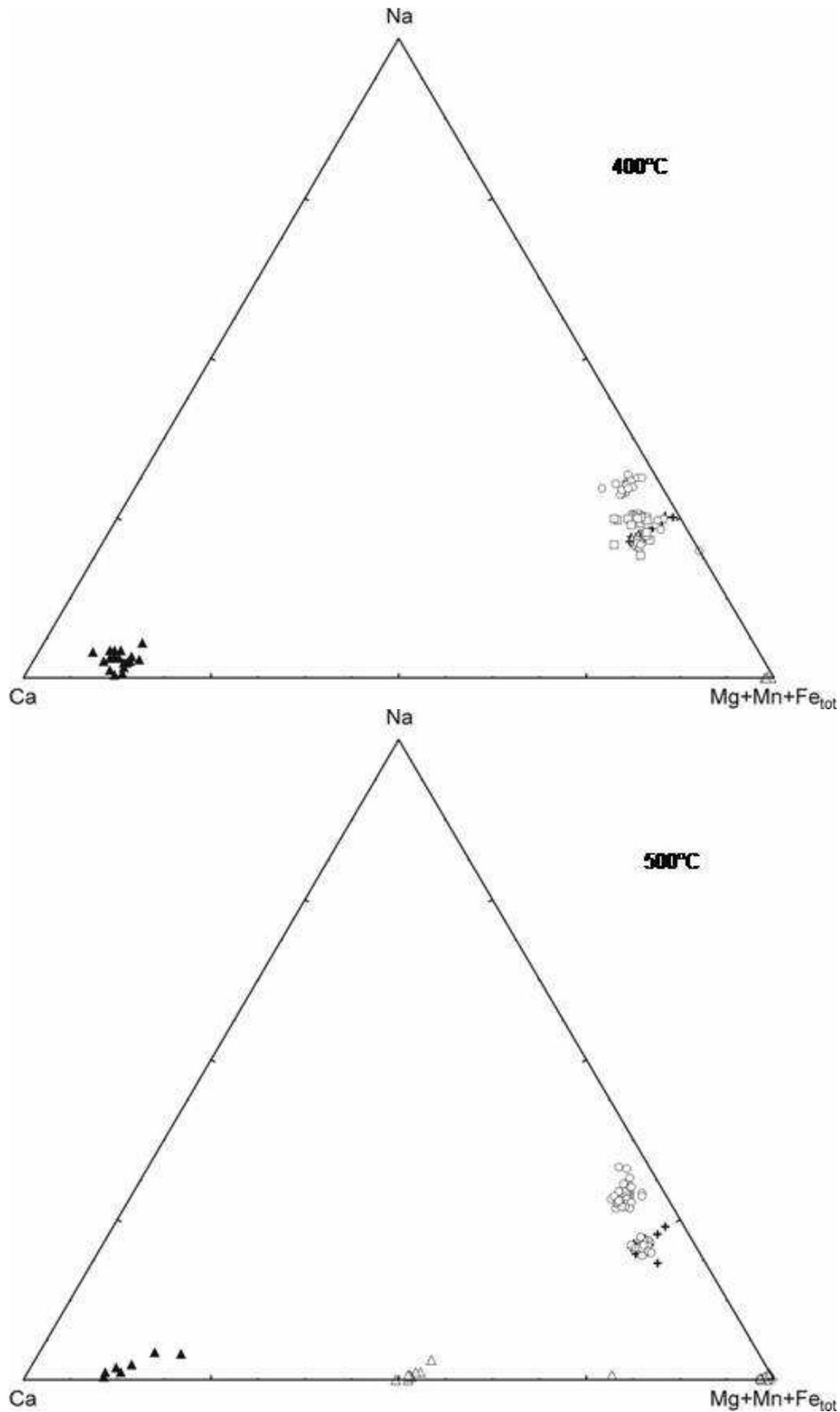


Figure 95.- Diagramme triangulaire Ca-(Mg+Mn+Fe_{tot})-Na, dans lequel ont été positionnés les résultats des analyses chimiques à la microsonde électronique des *fillowites* (+), *alluaudites* (○), *whitlockites* (▲), $M_2P_2O_7$ (Δ) et $Na(Mg,Mn,Fe)_3(PO_4)(HPO_4)_2$ (□) des échantillons synthétisés à 400 et 500 °C / 1 kbar.

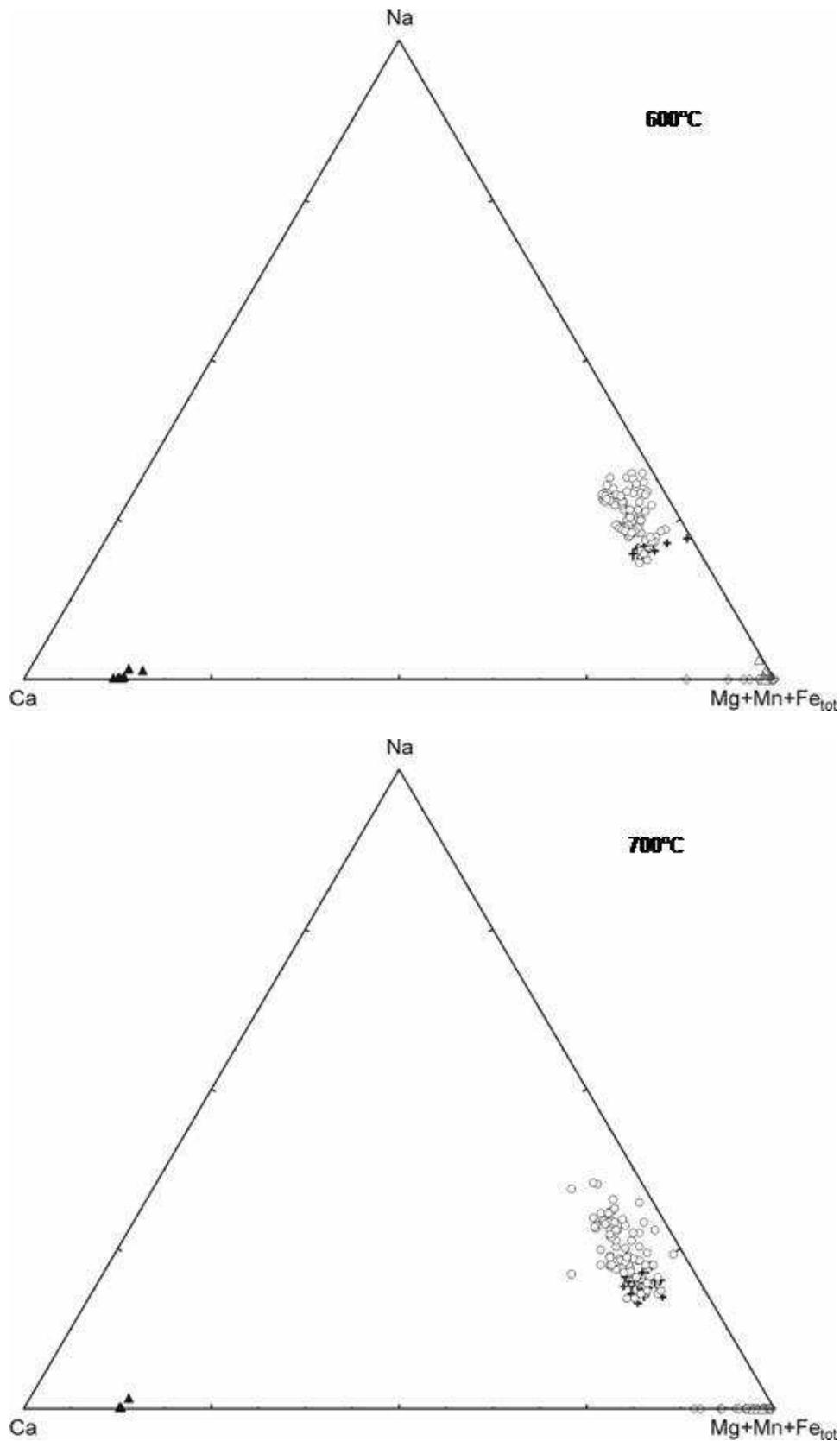


Figure 95 (suite).- Diagramme triangulaire Ca-(Mg+Mn+Fe_{tot})-Na, dans lequel ont été positionnés les résultats des analyses chimiques à la microsonde électronique des *fillowites* (+), *alluaudites* (o), *sarcopsides* (◊), *whitlockites* (▲) et $M_2P_2O_7$ (Δ) des échantillons synthétisés à 600 et 700 °C / 1 kbar.

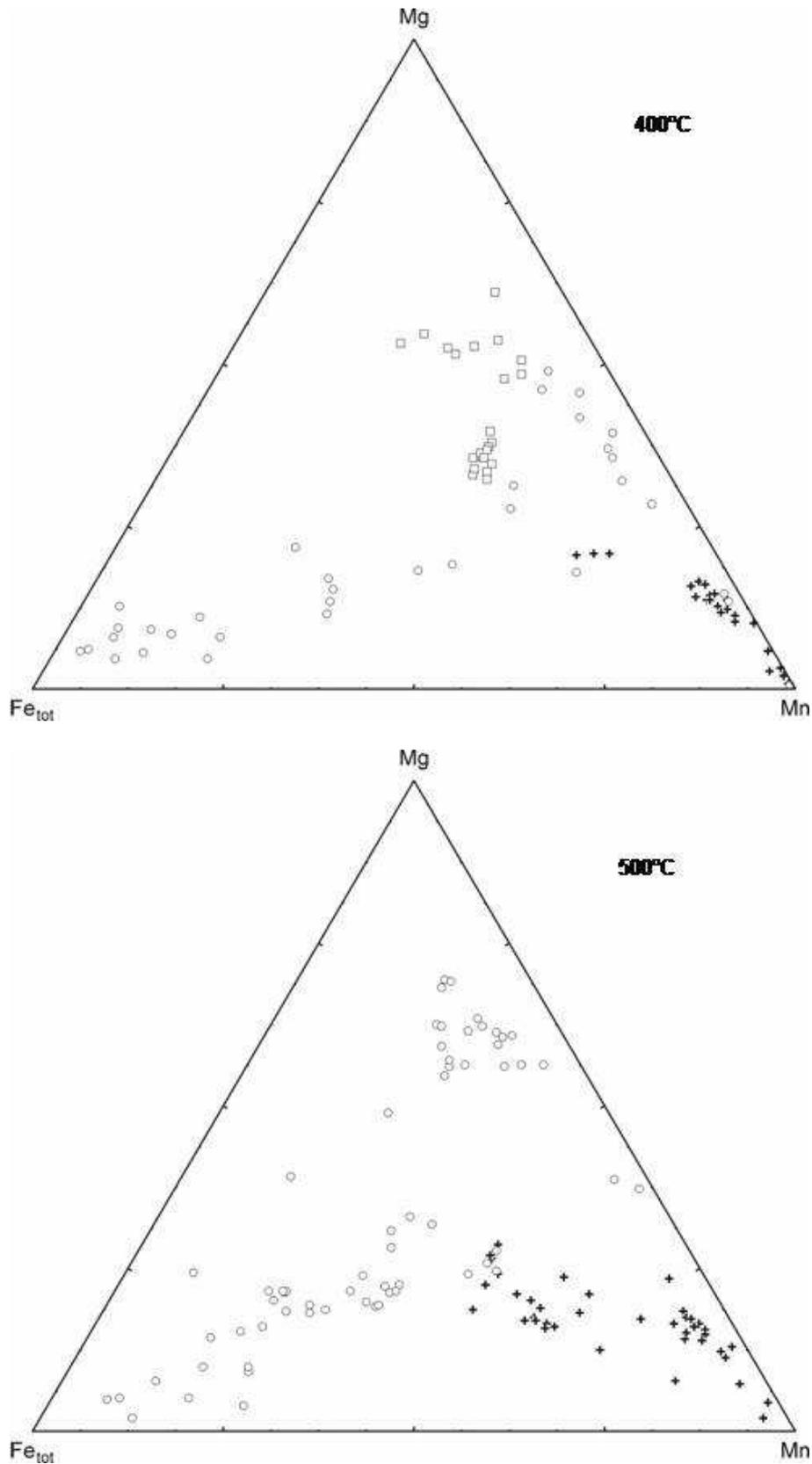


Figure 96.- Diagramme triangulaire Fe_{tot}-Mn-Mg, dans lequel ont été positionnés les résultats des analyses chimiques à la microsonde électronique des *fillowites* (+), *alluaudites* (○), et Na(Mg,Mn,Fe)₃(PO₄)(HPO₄)₂ (□) des échantillons synthétisés à 400 et 500 °C / 1 kbar.

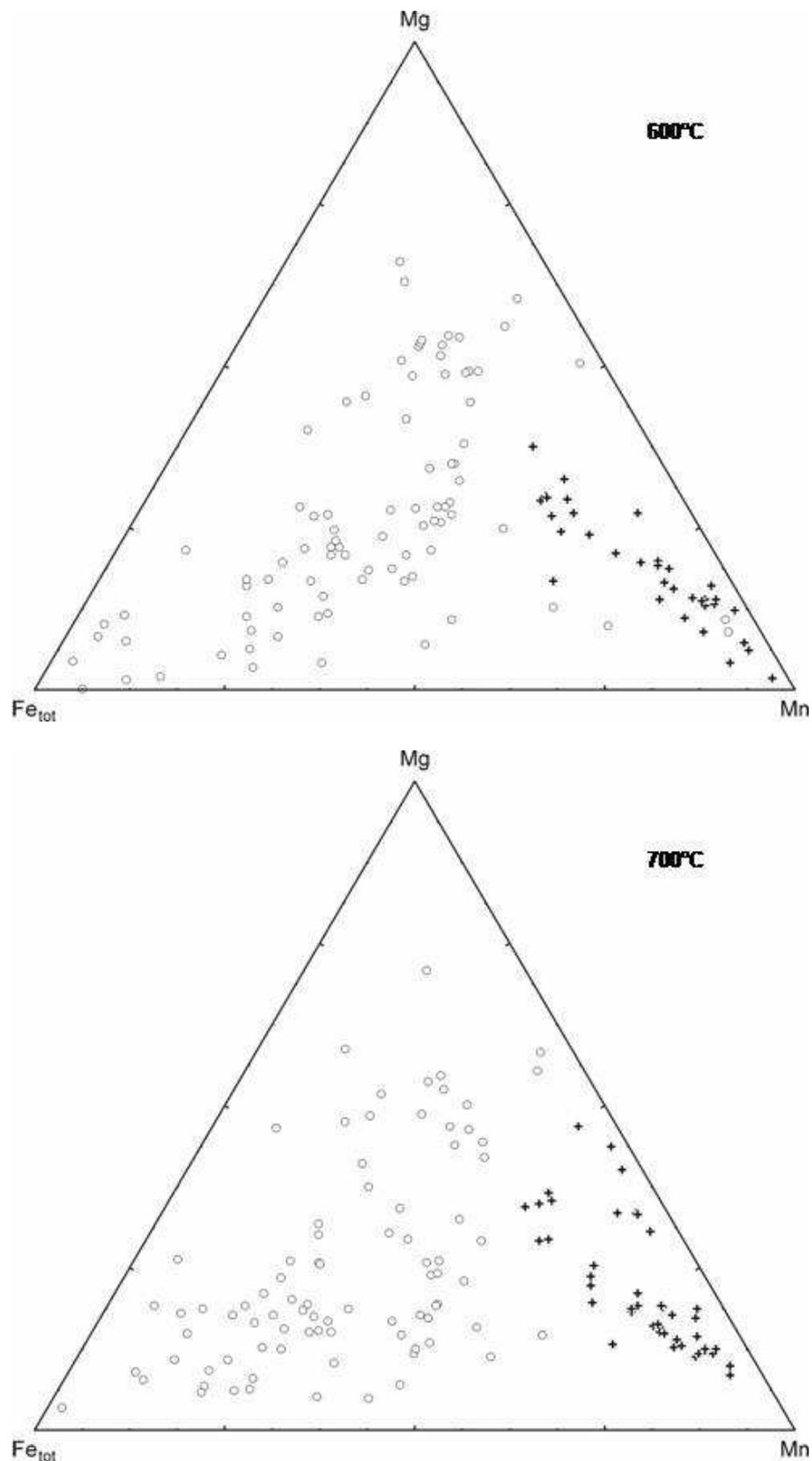


Figure 96 (suite).- Diagramme triangulaire Fe_{tot}-Mn-Mg, dans lequel ont été positionnés les résultats des analyses chimiques à la microsonde électronique des *fillowites* (+) et *alluaudites* (o) des échantillons synthétisés à 600 et 700 °C / 1 kbar.

Les fillowites

Les *fillowites* du système Na-Ca-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄) sont très riches en Mn. Toutefois, d'après les diagrammes triangulaires Ca-(Mg+Mn+Fe_{tot})-Na et Fe_{tot}-Mn-Mg (Figures 95 et 96), les cations Mg, Fe et Ca peuvent également s'incorporer dans la structure, en de plus faibles teneurs que Mn.

La proportion en Fe dans la structure *fillowite* s'accroît jusqu'à 500°C, puis diminue lors de la montée en température (Figure 97). C'est donc à 500°C que sont identifiées les *fillowites* les plus riches en Fe_{tot}, avec un rapport maximum Fe_{tot}/(Fe+Mg+Mn) qui atteint 0,328. Cette teneur est significativement moins importante que dans les *fillowites* dépourvues de Ca (0,719 à 600°C) (Figure 84). Néanmoins, la *fillowite* la plus riche en fer du système précédent appartient à la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Fe_x)₈(PO₄)₆. Or, la solution solide Na₂Ca(Mn_{1-x}Fe_x)₇(PO₄)₆, présentant le même type de substitution, n'a pas été étudiée par voie hydrothermale dans ce système. Cela rend la comparaison concernant l'incorporation de Fe entre les deux systèmes hasardeux.

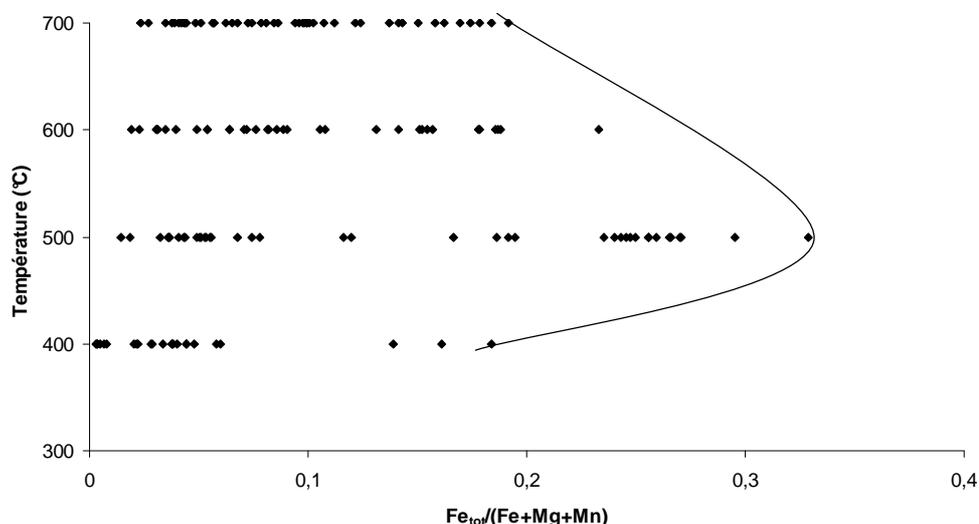


Figure 97.- Relation entre le rapport Fe_{tot}/(Fe+Mg+Mn) et la température, pour les *fillowites* synthétisées dans le cadre de l'étude du système Na-Ca-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄) (1 kbar).

L'augmentation de la température favorise clairement l'introduction de Mg dans la structure *fillowite* (Figure 98) et le rapport maximum Mg/(Fe+Mg+Mn) y atteint la valeur de 0,469 (700°C). En comparant ce rapport avec celui obtenu dans le système précédent (0,278 à 700°C – Figure 87), on constate que la présence de Ca semble favoriser l'incorporation de Mg dans la structure *fillowite*.

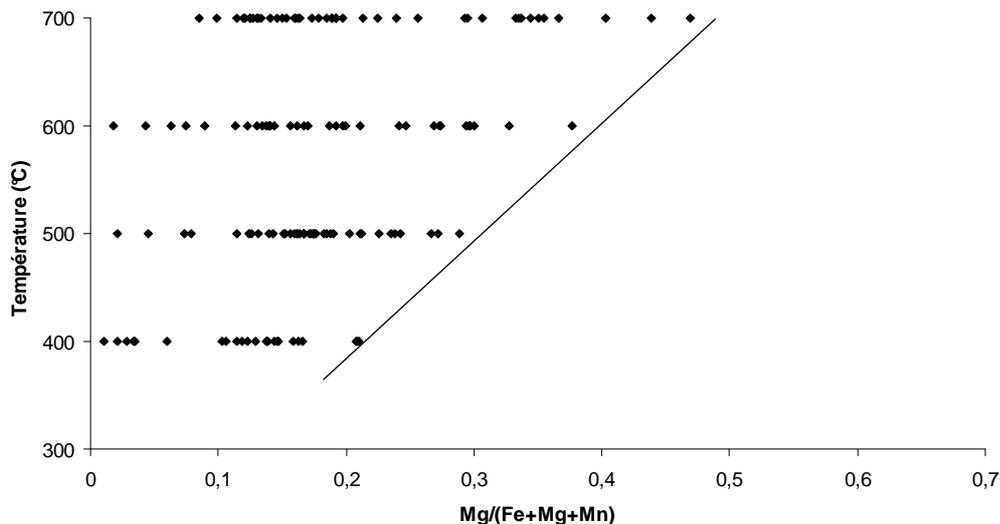


Figure 98.- Relation entre le rapport $Mg/(Fe+Mg+Mn)$ et la température, pour les *fillowites* synthétisées dans le cadre de l'étude du système Na-Ca-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄) (1 kbar).

Une élévation de la température permet également l'incorporation d'une quantité plus importante de Ca dans la structure fillowite (Figure 99), ce qui corrobore les observations réalisées lors de l'étude de la solution solide $Na_2(Mn_{1-x}Ca_x)_8(PO_4)_6$ obtenue par voie sèche (voir 6.1.2). En effet, c'est à 700°C que le nombre de Ca par unité formulaire dans les *fillowites* est maximum ; il y atteint une valeur de 1,009 *apuf* (pour 6 P).

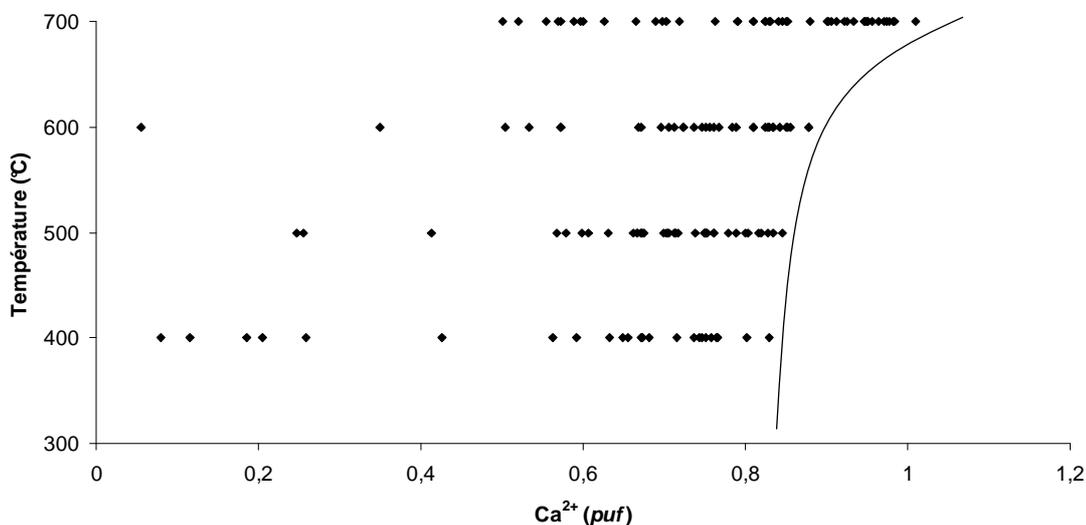


Figure 99.- Relation entre le nombre de Ca²⁺ par unité formulaire (*puf*) et la température, pour les *fillowites* observées dans le cadre de l'étude du système Na-Ca-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄) (1 kbar).

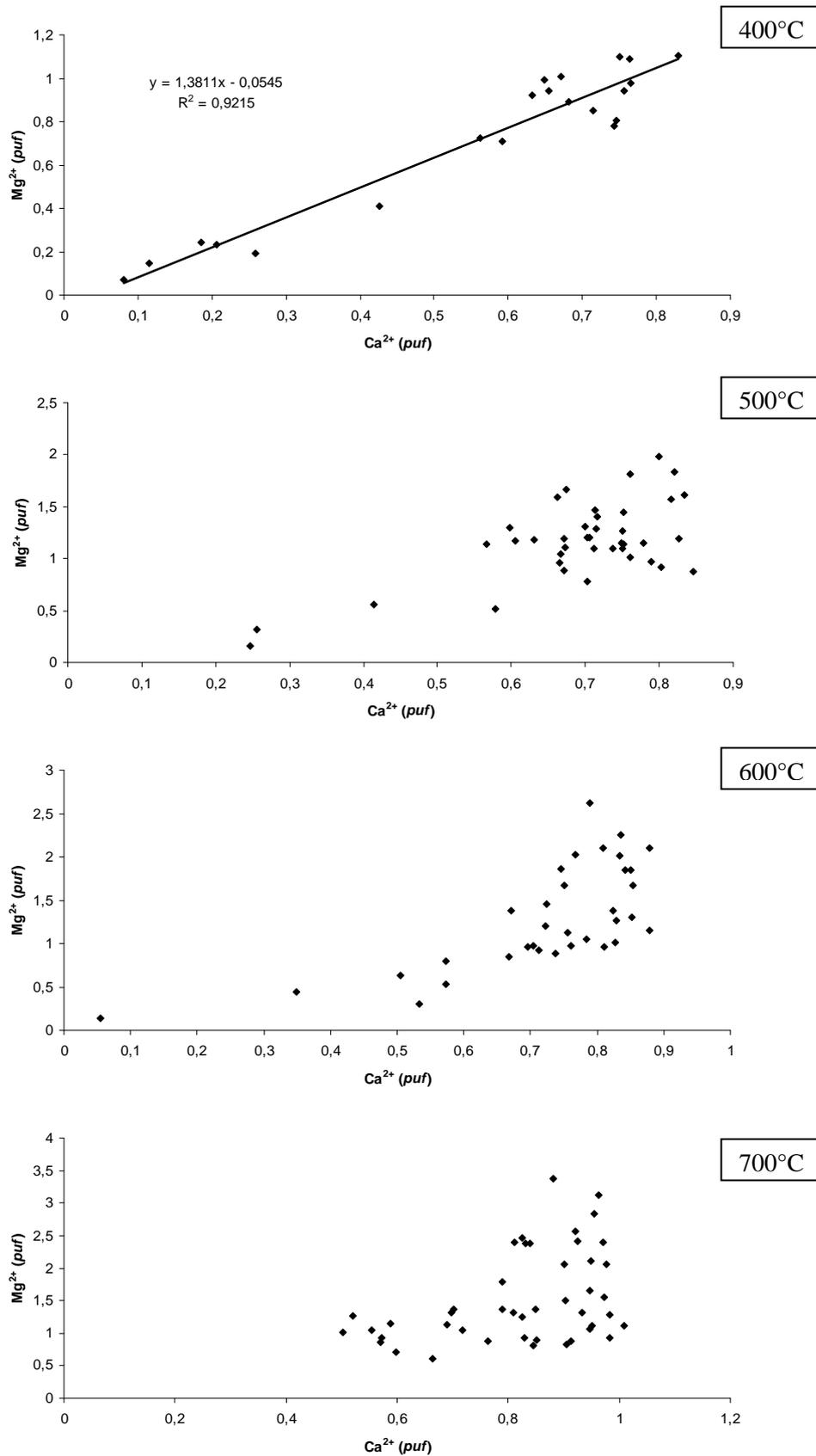


Figure 100.- Relation entre le nombre de Ca²⁺ *puf* et le nombre de Mg²⁺ *puf* à 400, 500, 600 et 700°C, pour les *fillowites* synthétisées dans le cadre de l'étude du système Na-Ca-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄) (1 kbar).

Enfin, une très bonne corrélation a pu être établie entre le nombre de Ca²⁺ *puf* et le nombre de Mg²⁺ *puf* (Figure 100) dans les *fillowites* observées à 400°C. Aux plus hautes températures, on remarque encore une augmentation de la teneur maximum en Mg avec le nombre de Ca²⁺ *puf*. Cependant, aucune droite de régression satisfaisante n'a pu être calculée car, pour ces composés enrichis en Ca, les teneurs en Mg sont soit importantes, soit très faibles. Cet accroissement de la concentration en Mg lorsque la proportion en Ca²⁺ augmente est en bon accord avec les observations réalisées en voie sèche (voir 6.3.2).

Les *alluaudites*

Les *alluaudites* sont, avec les *sarcopsides*, les phosphates de ce système dans lesquels on peut incorporer les proportions les plus importantes en Fe, puisque le rapport maximum Fe_{tot}/(Fe+Mg+Mn) des *alluaudites* y atteint 0,946 (700°C). Toutefois, le diagramme triangulaire Fe_{tot}-Mn-Mg (Figure 96) nous permet de constater que ces *alluaudites* peuvent également être très pauvres en fer, et que la proportion de celui-ci peut y atteindre des valeurs proches de 0 dans les composés obtenus à basses températures. La Figure 101 nous permet de constater que c'est également à ces températures que les *alluaudites* sont les plus riches en Mn, en accord avec les observations réalisées par Hatert (2002) et Rondeux (2006). Rappelons que dans le système Na-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄), contrairement aux observations réalisées ici, la température n'influence en rien l'insertion de Mn dans la structure *alluaudite* (Figure 89).

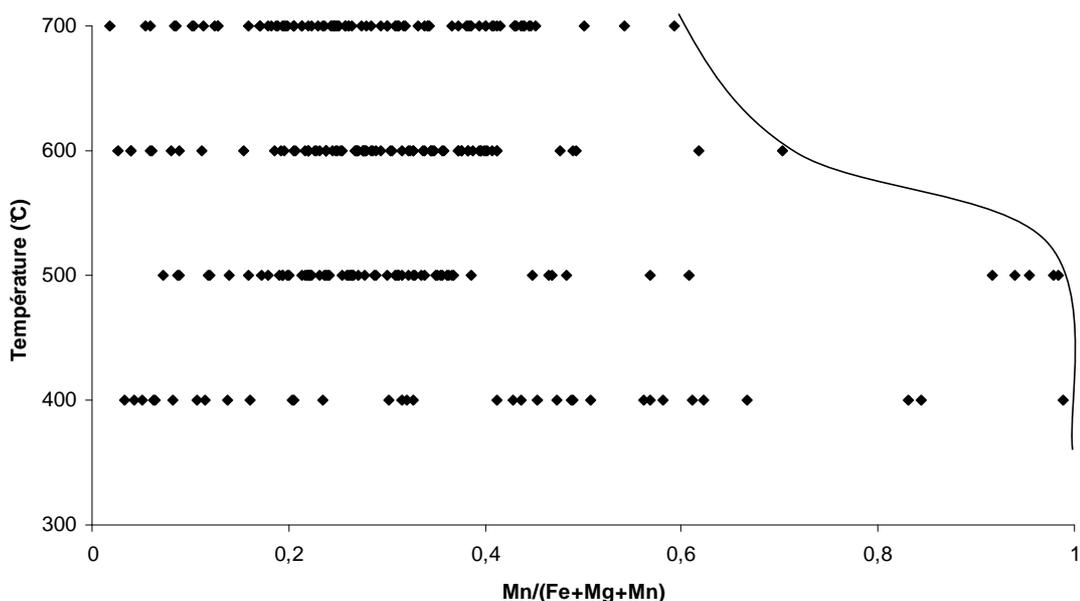


Figure 101.- Relation entre le rapport Mn/(Fe+Mg+Mn) et la température, pour les *alluaudites* observées dans le cadre de l'étude du système Na-Ca-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄) (1 kbar).

La proportion maximum en Mg a un comportement plus complexe. Elle va augmenter dans les *alluaudites* obtenues à 500°C pour, ensuite, diminuer dans celles observées à 600°C. Enfin, ce rapport va une dernière fois s'accroître, lorsque les synthèses ont été réalisées à 700°C. C'est à cette température que le taux d'incorporation de Mg dans les *alluaudites* est optimale, et le rapport maximum Mg/(Fe+Mg+Mn) y atteint 0,709 (Figure 102). Ici encore, cette influence qu'a la température sur l'insertion de Mg dans les *alluaudites* du système avec Ca, n'est pas observée dans le système dépourvu de calcium.

Enfin, la proportion en Mg dans les *alluaudites* est plus grande que dans les *fillowites* [$Mg/(Fe+Mg+Mn) = 0,469$]. Ce qui corrobore encore que le domaine compositionnel des *alluaudites* est bien plus étendu que celui des *fillowites*.

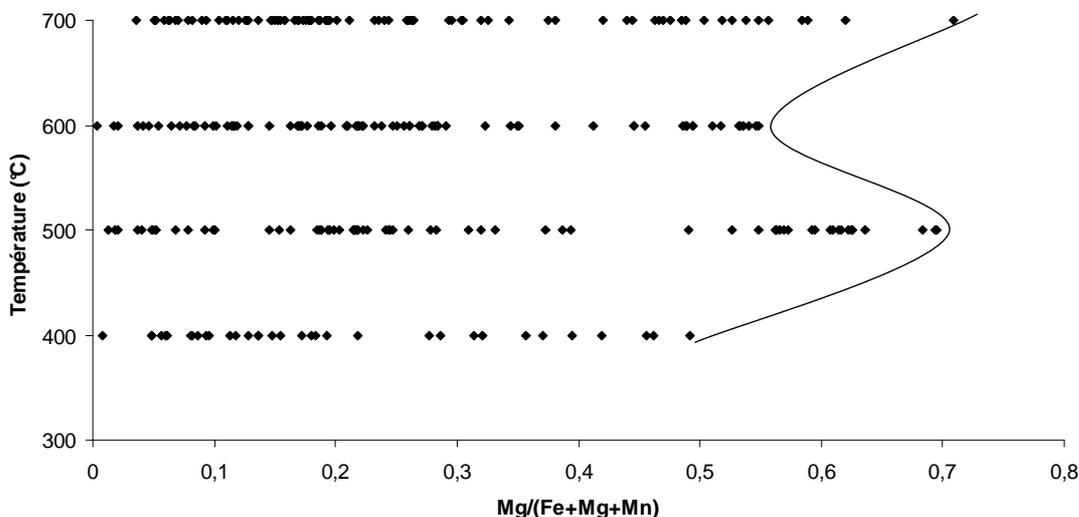


Figure 102.- Relation entre le rapport $Mg/(Fe+Mg+Mn)$ et la température, pour les *alluaudites* identifiées dans le cadre de l'étude du système Na-Ca-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄) (1 kbar).

Le calcium a un comportement analogue dans les *fillowites* (Figure 99) et dans les *alluaudites* (Figure 103). En effet, c'est aussi à 700°C que la proportion la plus importante en Ca est mesurée dans ces dernières. La teneur en Ca dans les *alluaudites* et dans les *fillowites* est comparable puisque 1,009 Ca²⁺ *puf* est dosé dans les *fillowites* (calculé sur base de 6 P) et 0,554 *apuf* dans les *alluaudites* (calculées sur base de 3 P).

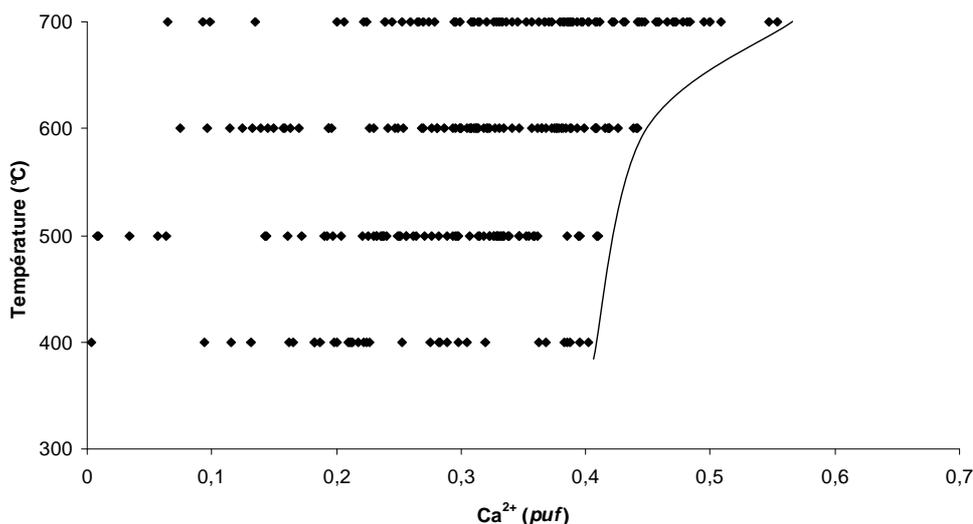


Figure 103.- Relation entre le nombre de Ca²⁺ par unité formulaire (*puf*) et la température, pour les *alluaudites* synthétisées dans le cadre de l'étude du système Na-Ca-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄) (1 kbar).

12.3 Substitution dans les *fillowites* du système Na-Ca-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄)

Les compositions chimiques, déduites des analyses à la microsonde électronique effectuées sur les *fillowites* synthétisées lors de l'étude du système Na-Ca-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄) (400 et 700°C), ont été positionnées dans les diagrammes triangulaires Ca-(Mg+Mn+Fe_{tot})-Na (Figure 104).

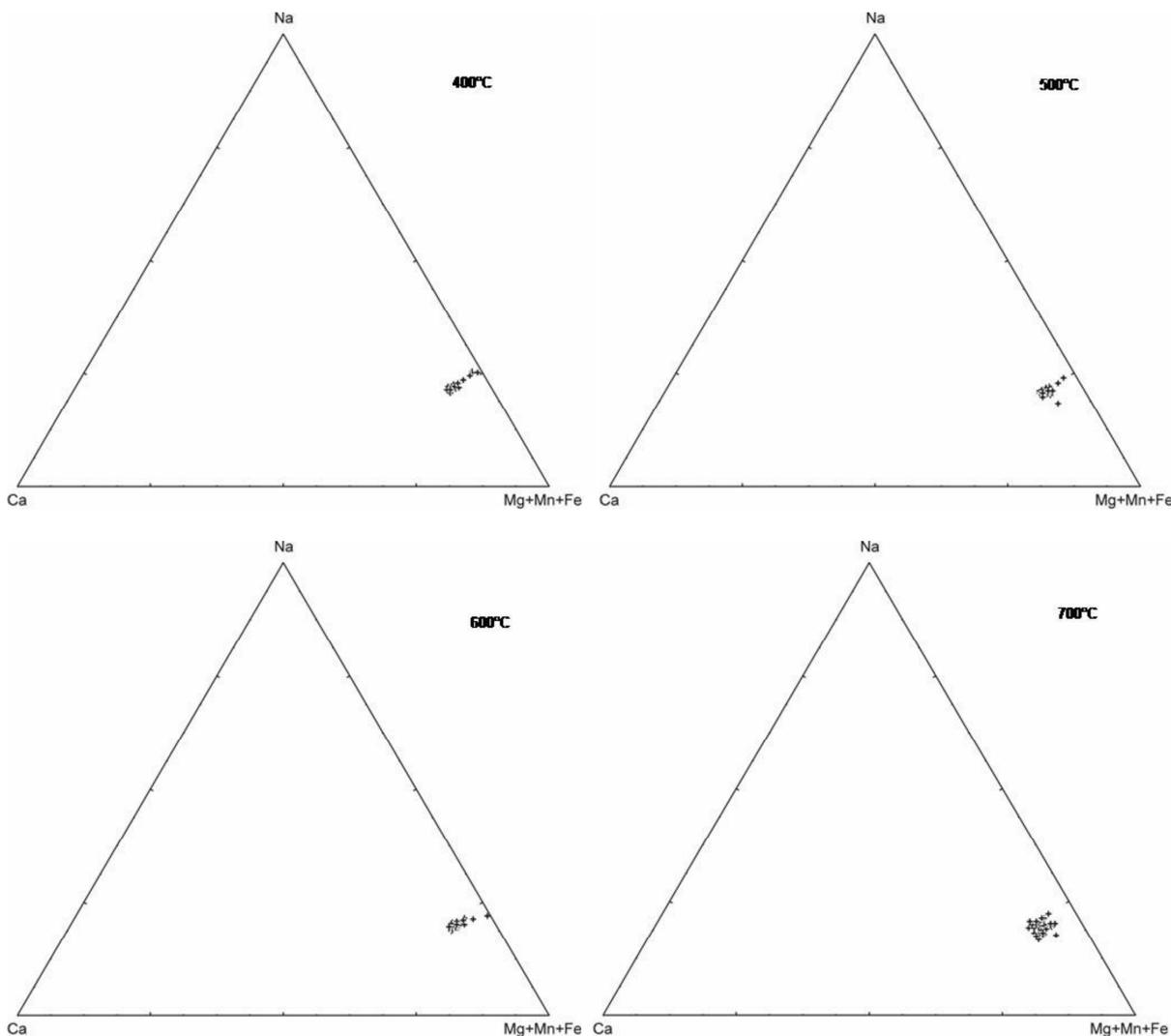


Figure 104.- Diagramme triangulaire Ca-(Mg+Mn+Fe_{tot})-Na, dans lequel ont été positionnés les résultats des analyses chimiques à la microsonde électronique des *fillowites* (+) des échantillons synthétisés à 400, 500, 600 et 700°C/1 kbar.

Une tendance à l'alignement des résultats des analyses chimiques des *fillowites* (Figure 104) montre une lente diminution de la teneur en Na⁺ et celle du groupe de cations M²⁺ (Mg+Mn+Fe), alors que la proportion en Ca²⁺ augmente. On note encore que cette tendance ne se marque pas pour les spécimens obtenus à 700°C. Une telle observation n'est pas perceptible d'après les composés du système précédent.

En poursuivant ces constatations, une corrélation entre Na⁺ et Ca²⁺ a été établie pour les *fillowites* synthétisées à 400°C (Figure 105). Le R² de la droite de régression est proche de 0,89, ce qui

conforte une corrélation très satisfaisante, alors que les autres donnent de piètres résultats. La pente de la droite, proche de $-0,5$, nous indique que le remplacement de 1 Na⁺ doit impliquer l'apparition de 2 Ca²⁺. Cette relation conduit à un mécanisme de substitution beaucoup plus complexe, respectant l'équilibre des charges.

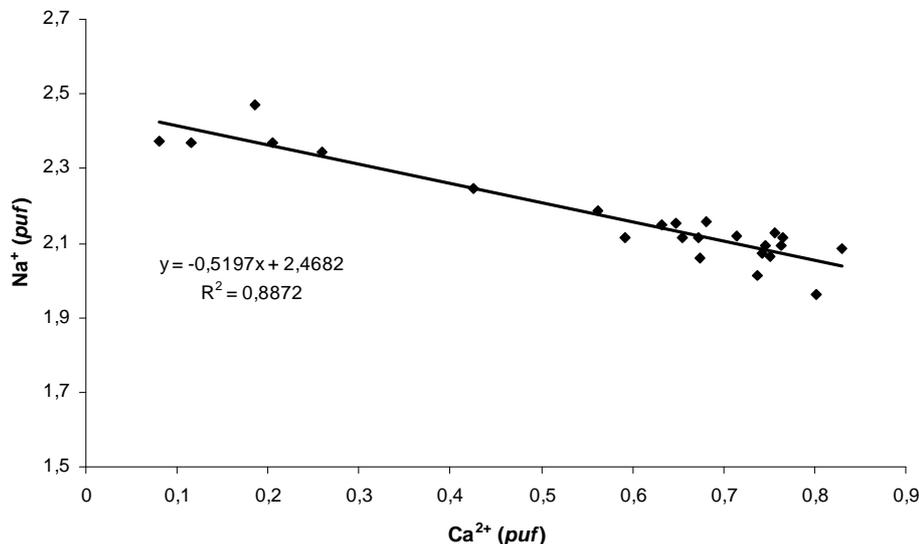
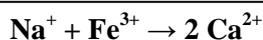


Figure 105.- Relation entre le nombre de Na⁺ et Ca²⁺ par unité formulaire (*puf*), dans les *fillowites* synthétisées à 400°C / 1 kbar.

Afin de maintenir l'équilibre des charges ainsi que le nombre de sites occupés, on pourrait envisager plusieurs mécanismes de substitution :



ou



Alors qu'aucune tendance ne se dégage des relations Ca²⁺/Fe³⁺ ou Na⁺/Fe³⁺, la tendance assez diffuse d'un accroissement de la somme des petits cations bivalents dans les composés à structure fillowite avec la teneur en sodium serait plus favorable au premier type de substitution (Figure 106). Cependant, la présence de Fe²⁺/Fe³⁺ dans les *fillowites* nous permet de supposer une substitution encore plus complexe.

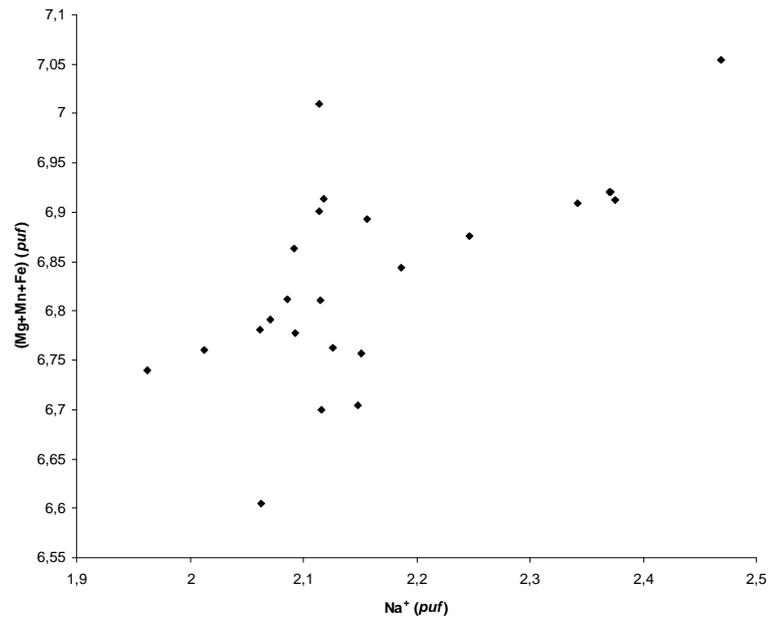


Figure 106.- Relation entre le nombre de Na⁺ et (Mg+Mn+Fe) *puf*, dans les *fellowites* synthétisées à 400°C / 1 kbar.

12.4 Discussion

D'après les analyses chimiques à la microsonde électronique réalisées sur les *alluaudites* et les *fillowites* du système Na-Ca-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄), l'incorporation de Ca dans ces deux phosphates est favorisée par l'augmentation de la température (Figures 99 et 103). De plus, la teneur maximale de ce cation bivalent dans ces *alluaudites* et *fillowites* y est proche de 1 *apuf* (pour 6 P) à 700°C.

L'élévation de la température favorise également un élargissement du champ compositionnel Fe_{tot}-Mn-Mg des *fillowites*, puisque celui-ci est très restreint à 400°C, et plus étendu à 700°C (Figure 96).

Enfin, la présence de calcium dans les mélanges de départ implique la formation d'un composé riche en Ca, la *whitlockite*, pour tous les mélanges initiaux, à toutes les températures, à l'exception des échantillons obtenus à partir de la composition de départ Na₂Ca(Mn_{0,2}Mg_{0,6}Fe_{0,2})₇(PO₄)₆ (500 à 700°C) (Tableau 74). C'est dans l'échantillon FH57 que sont observées les *fillowites* les plus riches en Ca, ainsi qu'en Mg. On peut donc en déduire que le calcium ne sert pas à produire de *whitlockites* mais sert à former des *fillowites* riches en Mg, et donc riches en Ca (voir 12.2).

La comparaison des deux systèmes investigués par synthèse hydrothermale nous apprend que les *fillowites* se distribuent invariablement dans la partie riche en Mn du diagramme triangulaire Mn-Fe-Mg, alors que les *alluaudites* se rencontrent dans tout le diagramme. Toutefois, bien que Mn soit dominant dans les *fillowites* de ces systèmes, les cations bivalents Mg, Fe et Ca peuvent également s'y incorporer, mais en de plus faibles proportions.

La présence de Ca dans la structure fillowite permet l'incorporation d'une plus grande quantité de magnésium, en accord avec les observations réalisées lors des synthèses par voie sèche (voir 6.3). La proportion Mg_{max}/(Fe+Mg+Mn) y atteint 0,469 dans le système avec Ca, contre 0,278 (système sans Ca). Au contraire, c'est dans le système sans Ca que des *alluaudites* légèrement plus riches en Mg ont été observées. En effet, Mg_{max}/(Fe+Mg+Mn) dans les *alluaudites* sans calcium est de 0,515, et de 0,469 dans le système contenant Ca.

La teneur en fer, plus faible dans les *fillowites* du système Na-Ca-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄), ne signifie pas forcément que la présence de Ca empêche l'incorporation de Fe dans la structure. En effet, la *fillowite* la plus riche en fer détectée dans le système sans Ca, appartient à la solution solide : Na₂(Mn_{1-x}Fe_x)₈(PO₄)₆. La substitution simple Mn → Fe²⁺ n'ayant pas été étudiée ici, il est hasardeux de comparer l'incorporation du fer entre les deux systèmes.

Enfin, l'alignement des résultats des analyses chimiques des *fillowites* reportées sur les diagrammes ternaires Ca-(Mg+Mn+Fe_{tot})-Na (Figure 104), ainsi que la corrélation entre le nombre de Na⁺ *puf* et le nombre de Ca²⁺ *puf* (Figure 105), nous a permis de dégager une substitution présente exclusivement dans les *fillowites* du système Na-Ca-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄) :

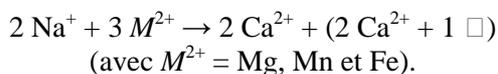


Tableau 75.- Analyses chimiques à la microsonde électronique des composés à structure fillowite du système Na-Ca-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄).

| | FH46 (2) | FH47 (18) | FH48 (15) | FH49 (18) | FH50 (20) | FH51 (20) | FH52 (17) | FH53 (18) | FH55 (4) | FH57 (8) |
|---|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| P ₂ O ₅ | 44,67 | 44,19 | 44,42 | 44,55 | 43,34 | 43,66 | 43,58 | 42,61 | 41,58 | 43,53 |
| CaO | 4,34 | 4,17 | 4,40 | 4,63 | 3,21 | 3,83 | 4,00 | 4,63 | 0,38 | 4,76 |
| Fe ₂ O ₃ * | 8,31 | 6,19 | 5,63 | 6,02 | 1,57 | 3,02 | 3,06 | 2,52 | 0,98 | 0,20 |
| FeO* | 0,74 | 7,070 | 2,80 | 1,78 | - | - | - | 1,40 | - | 1,96 |
| MnO | 31,70 | 28,01 | 31,23 | 31,49 | 42,80 | 40,44 | 40,67 | 37,95 | 48,28 | 32,73 |
| MgO | 5,96 | 5,86 | 7,03 | 7,53 | 2,97 | 3,98 | 3,94 | 5,06 | 1,07 | 9,77 |
| Na ₂ O | 6,54 | 6,50 | 6,26 | 5,60 | 6,90 | 6,47 | 6,11 | 6,05 | 7,50 | 6,58 |
| H ₂ O** | - | - | - | - | 0,74 | 0,44 | 0,41 | - | 1,56 | - |
| Total | 102,26 | 101,99 | 101,76 | 101,60 | 101,53 | 101,85 | 101,77 | 100,22 | 101,34 | 99,54 |
| Nombre de cations calculés sur la base de 6 P puf | | | | | | | | | | |
| P | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 |
| Ca | 0,737 | 0,717 | 0,752 | 0,790 | 0,563 | 0,666 | 0,696 | 0,824 | 0,069 | 0,831 |
| Fe ³⁺ | 0,992 | 0,747 | 0,677 | 0,721 | 0,193 | 0,369 | 0,375 | 0,316 | 0,063 | 0,024 |
| Fe ²⁺ | 0,098 | 0,948 | 0,373 | 0,236 | - | - | - | 0,195 | - | 0,267 |
| Mn | 4,260 | 3,804 | 4,221 | 4,243 | 5,927 | 5,560 | 5,602 | 5,278 | 6,882 | 4,456 |
| Mg | 1,411 | 1,400 | 1,672 | 1,786 | 0,723 | 0,964 | 0,956 | 1,253 | 0,271 | 2,372 |
| Na | 2,012 | 2,021 | 1,936 | 1,727 | 2,186 | 2,037 | 1,928 | 1,952 | 2,479 | 2,077 |
| H | - | - | - | - | 0,809 | 0,476 | 0,375 | - | 0,889 | - |
| Lacunes | | | | | | | | | | |

* : Les teneurs en Fe₂O₃ et FeO ont été calculées pour maintenir l'équilibre des charges.** : Les teneurs en H₂O correspondent aux groupements (HPO₄)²⁻ nécessaires pour maintenir l'équilibre des charges, lorsqu'il n'y a pas de Fe ou lorsque le fer est déjà exprimé en Fe₂O₃.

() : Nombre d'analyses effectuées.

Tableau 76.- Analyses chimiques à la microsonde électronique des composés à structure alluaudite Na-Ca-Mn- Fe²⁺-Mg-(PO₄).

| | FH46 (2) | FH47 (14) | FH48 (19) | FH49 (18) | FH50 (5) | FH51 (8) | FH52 (13) | FH53 (13) |
|--|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| P ₂ O ₅ | 45,40 | 45,64 | 46,08 | 45,87 | 45,49 | 45,35 | 45,45 | 44,35 |
| CaO | 2,52 | 2,86 | 3,42 | 3,80 | 2,66 | 2,43 | 2,75 | 3,93 |
| Fe ₂ O ₃ * | 18,50 | 15,28 | 16,92 | 19,48 | 16,44 | 15,68 | 20,43 | 13,96 |
| FeO* | 8,61 | 9,15 | 5,41 | 6,12 | 4,36 | 7,40 | 7,14 | 7,99 |
| MnO | 14,74 | 14,62 | 16,21 | 15,05 | 19,28 | 16,71 | 14,80 | 17,70 |
| MgO | 3,56 | 5,82 | 6,47 | 5,03 | 4,87 | 5,20 | 3,06 | 4,37 |
| Na ₂ O | 9,67 | 9,21 | 8,12 | 7,04 | 9,40 | 9,47 | 8,90 | 8,63 |
| H ₂ O** | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Total | 102,69 | 102,58 | 102,62 | 102,38 | 102,50 | 102,25 | 102,54 | 100,93 |
| Nombre de cations calculés sur la base de 3 P <i>puf</i> | | | | | | | | |
| P | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 |
| Ca | 0,211 | 0,238 | 0,281 | 0,315 | 0,222 | 0,204 | 0,230 | 0,336 |
| Fe ³⁺ | 1,086 | 0,893 | 0,979 | 1,133 | 0,964 | 0,922 | 1,199 | 0,839 |
| Fe ²⁺ | 0,562 | 0,594 | 0,348 | 0,395 | 0,284 | 0,483 | 0,465 | 0,534 |
| Mn | 0,975 | 0,962 | 1,056 | 0,985 | 1,272 | 1,106 | 0,978 | 1,183 |
| Mg | 0,414 | 0,674 | 0,741 | 0,579 | 0,566 | 0,606 | 0,356 | 0,520 |
| Na | 1,418 | 1,387 | 1,211 | 1,054 | 1,420 | 1,435 | 1,346 | 1,337 |
| H | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Lacunes | | | | | | | | |

* : Les teneurs en Fe₂O₃ et FeO ont été calculées pour maintenir l'équilibre des charges.

** : Les teneurs en H₂O correspondent aux groupements (HPO₄)²⁻ nécessaires pour maintenir l'équilibre des charges, lorsqu'il n'y a pas de Fe ou lorsque le fer est déjà exprimé en Fe₂O₃.

() : Nombre d'analyses effectuées.

Tableau 76 (suite).- Analyses chimiques à la microsonde électronique des composés à structure alluaudite du système Na-Ca-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄).

| | FH54 (12) | FH55 (24) | FH56 (28) | FH57 (25) | FH58 (11) | FH59 (13) | FH60 (23) | FH61 (25) |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| P ₂ O ₅ | 44,46 | 46,66 | 45,50 | 46,31 | 42,81 | 43,44 | 44,11 | 43,90 |
| CaO | 3,31 | 3,75 | 3,52 | 4,25 | 2,55 | 3,78 | 4,20 | 5,14 |
| Fe ₂ O ₃ * | 3,93 | 5,58 | 5,74 | 5,90 | 9,94 | 10,20 | 11,28 | 10,05 |
| FeO* | - | 5,01 | 7,79 | 6,57 | 28,38 | 21,13 | 13,50 | 17,09 |
| MnO | 32,10 | 14,30 | 16,62 | 13,66 | 5,00 | 9,04 | 14,70 | 12,54 |
| MgO | 9,47 | 16,57 | 12,82 | 15,00 | 2,44 | 4,01 | 5,69 | 5,26 |
| Na ₂ O | 6,86 | 8,35 | 8,27 | 8,58 | 9,12 | 8,65 | 6,96 | 6,47 |
| H ₂ O** | 0,70 | - | - | - | - | - | - | - |
| Total | 100,83 | 100,20 | 100,25 | 100,28 | 100,25 | 100,25 | 100,41 | 100,45 |
| Nombre de cations calculés sur la base de 3 P <i>puf</i> | | | | | | | | |
| P | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 | 3,000 |
| Ca | 0,283 | 0,305 | 0,294 | 0,348 | 0,227 | 0,330 | 0,361 | 0,445 |
| Fe ³⁺ | 0,236 | 0,319 | 0,336 | 0,340 | 0,619 | 0,626 | 0,682 | 0,610 |
| Fe ²⁺ | - | 0,318 | 0,507 | 0,420 | 1,964 | 1,442 | 0,907 | 1,154 |
| Mn | 2,140 | 0,908 | 1,083 | 0,874 | 0,347 | 0,617 | 0,987 | 0,847 |
| Mg | 1,125 | 1,876 | 1,488 | 1,710 | 0,301 | 0,488 | 0,679 | 0,632 |
| Na | 1,060 | 1,230 | 1,248 | 1,273 | 1,464 | 1,368 | 1,084 | 1,013 |
| H | 0,373 | - | - | - | - | - | - | - |
| Lacunes | | | | | | | | |

* : Les teneurs en Fe₂O₃ et FeO ont été calculées pour maintenir l'équilibre des charges.

** : Les teneurs en H₂O correspondent aux groupements (HPO₄)²⁻ nécessaires pour maintenir l'équilibre des charges, lorsqu'il n'y a pas de Fe ou lorsque le fer est déjà exprimé en Fe₂O₃.

() : Nombre d'analyses effectuées.

Tableau 77.- Analyses chimiques à la microsonde électronique des composés Na(Mg,Mn,Fe)₃(PO₄)(HPO₄)₂ du système Na-Ca-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄).

| | FH46 (12) | FH54 (9) |
|---|--------------|-------------|
| P ₂ O ₅ | 49,89 | 50,10 |
| CaO | 2,85 | 3,73 |
| Fe ₂ O ₃ * | 5,44 | 1,81 |
| FeO* | 5,51 | 5,57 |
| MnO | 18,32 | 14,37 |
| MgO | 9,01 | 13,50 |
| Na ₂ O | 6,74 | 6,86 |
| H ₂ O** | 4,22 | 4,24 |
| Total | 101,97 | 100,18 |
| Nombre de cations calculés sur la base de 3 P <i>puif</i> | | |
| P | 3,000 | 3,000 |
| Ca | 0,217 | 0,282 |
| Fe ³⁺ | 0,291 | 0,096 |
| Fe ²⁺ | 0,327 | 0,329 |
| Mn | 1,102 | 0,850 |
| Mg | 0,953 | 1,424 |
| Na | 0,928 | 0,941 |
| H | 2,000 | 2,000 |
| Lacunes | | |

* : Les teneurs en Fe₂O₃ et FeO ont été calculées pour maintenir l'équilibre des charges.

** : Les teneurs en H₂O correspondent aux groupements (HPO₄)²⁻ nécessaires pour maintenir l'équilibre des charges.

() : Nombre d'analyses effectuées.

Tableau 78. - Analyses chimiques à la microsonde électronique des composés à structure sarcopside du système Na-Ca-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄).

| | FH47 (4) | FH48 (5) | FH49 (5) | FH50 (1) | FH51 (2) | FH52 (2) | FH53 (3) | FH55 (3) | FH56 (4) | FH59 (5) | FH60 (6) | FH61 (9) |
|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| P ₂ O ₅ | 41,29 | 41,18 | 42,05 | 40,91 | 41,10 | 41,80 | 40,73 | 39,35 | 39,50 | 39,54 | 40,36 | 40,46 |
| CaO | 0,20 | 0,09 | 1,52 | 0,03 | 0,10 | 0,10 | 0,65 | 0,11 | 0,05 | 0,36 | 1,90 | 2,25 |
| FeO | 27,08 | 34,86 | 6,89 | 0,18 | 29,46 | 0,20 | 0,88 | 0,23 | 58,29 | 46,74 | 15,56 | 15,95 |
| MnO | 31,29 | 24,14 | 48,88 | 58,50 | 29,77 | 58,60 | 55,99 | 57,97 | 0,57 | 11,62 | 40,49 | 38,53 |
| MgO | 0,67 | 0,34 | 1,48 | 0,02 | 0,07 | 0,48 | 1,24 | 0,43 | 0,85 | 0,90 | 1,04 | 2,06 |
| Na ₂ O | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,04 | 0,04 | - | - |
| Total | 100,52 | 100,62 | 100,83 | 99,65 | 100,50 | 101,18 | 99,49 | 98,10 | 99,30 | 99,22 | 99,36 | 99,24 |

| Nombre de cations calculés sur la base de 2 P <i>puif</i> | | | | | | | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| P | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 |
| Ca | 0,012 | 0,006 | 0,092 | 0,002 | 0,006 | 0,006 | 0,040 | 0,007 | 0,003 | 0,023 | 0,119 | 0,141 |
| Fe ²⁺ | 1,296 | 1,672 | 0,324 | 0,009 | 1,416 | 0,010 | 0,043 | 0,012 | 2,953 | 2,365 | 0,771 | 0,789 |
| Mn | 1,516 | 1,173 | 2,326 | 2,861 | 1,449 | 2,805 | 2,716 | 2,910 | 0,029 | 0,581 | 1,982 | 1,881 |
| Mg | 0,057 | 0,029 | 0,124 | 0,002 | 0,006 | 0,041 | 0,108 | 0,039 | 0,075 | 0,081 | 0,091 | 0,179 |
| Na | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,005 | 0,005 | - | - |

() : Nombre d'analyses effectuées.

Tableau 79.- Analyses chimiques à la microsonde électronique des composés à structure whitlockite du système Na-Ca-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄).

| | FH47 (1) | FH48 (1) | FH50 (4) | FH52 (2) | FH54 (5) | FH58 (6) | FH59 (5) | FH60 (4) | FH61 (2) |
|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| P ₂ O ₅ | 47,45 | 47,49 | 47,70 | 46,52 | 45,91 | 45,53 | 45,15 | 44,71 | 45,68 |
| CaO | 45,60 | 43,11 | 45,23 | 44,81 | 45,33 | 44,57 | 43,65 | 44,66 | 45,26 |
| FeO | 1,51 | 1,75 | 0,75 | 0,92 | 1,00 | 3,16 | 4,13 | 3,72 | 4,03 |
| MnO | 1,64 | 2,81 | 2,96 | 4,13 | 1,08 | 1,02 | 1,23 | 1,34 | 1,34 |
| MgO | 2,91 | 3,02 | 2,18 | 2,11 | 2,61 | 2,32 | 1,91 | 1,78 | 1,70 |
| Na ₂ O | 0,37 | 0,38 | 0,90 | 0,49 | 1,22 | 0,49 | 0,68 | 0,09 | 0,08 |
| H ₂ O* | 1,21 | 1,62 | 1,46 | 0,94 | 0,87 | 0,78 | 0,76 | 0,58 | 0,71 |
| Total | 100,70 | 100,19 | 101,19 | 99,94 | 98,03 | 97,87 | 97,51 | 96,88 | 98,81 |

| Nombre de cations calculés sur la base de 7 P <i>puif</i> | | | | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| P | 7,000 | 7,000 | 7,000 | 7,000 | 7,000 | 7,000 | 7,000 | 7,000 | 7,000 |
| Ca | 8,513 | 8,042 | 8,399 | 8,534 | 8,746 | 8,672 | 8,564 | 8,848 | 8,778 |
| Fe ²⁺ | 0,220 | 0,255 | 0,109 | 0,136 | 0,152 | 0,486 | 0,640 | 0,583 | 0,619 |
| Mn | 0,242 | 0,414 | 0,435 | 0,622 | 0,163 | 0,154 | 0,188 | 0,207 | 0,202 |
| Mg | 0,757 | 0,783 | 0,563 | 0,559 | 0,702 | 0,629 | 0,522 | 0,490 | 0,458 |
| Na | 0,126 | 0,129 | 0,301 | 0,168 | 0,426 | 0,174 | 0,241 | 0,031 | 0,029 |
| H | 1,410 | 1,880 | 1,686 | 1,130 | 1,049 | 0,945 | 0,932 | 0,713 | 0,857 |

() : Nombre d'analyses effectuées.

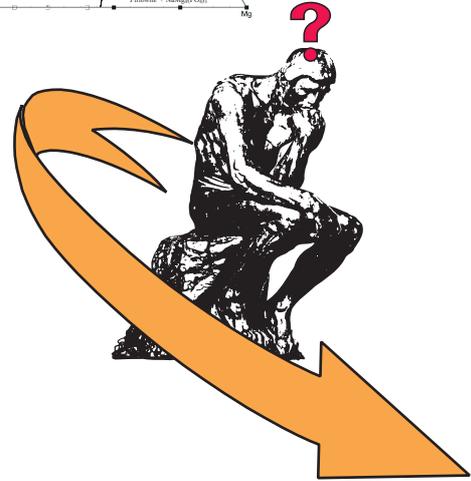
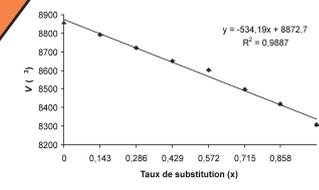
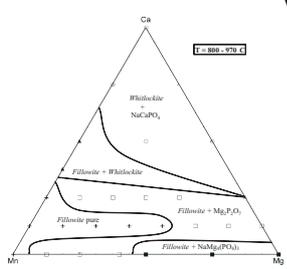
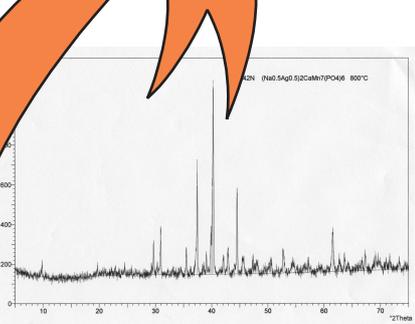
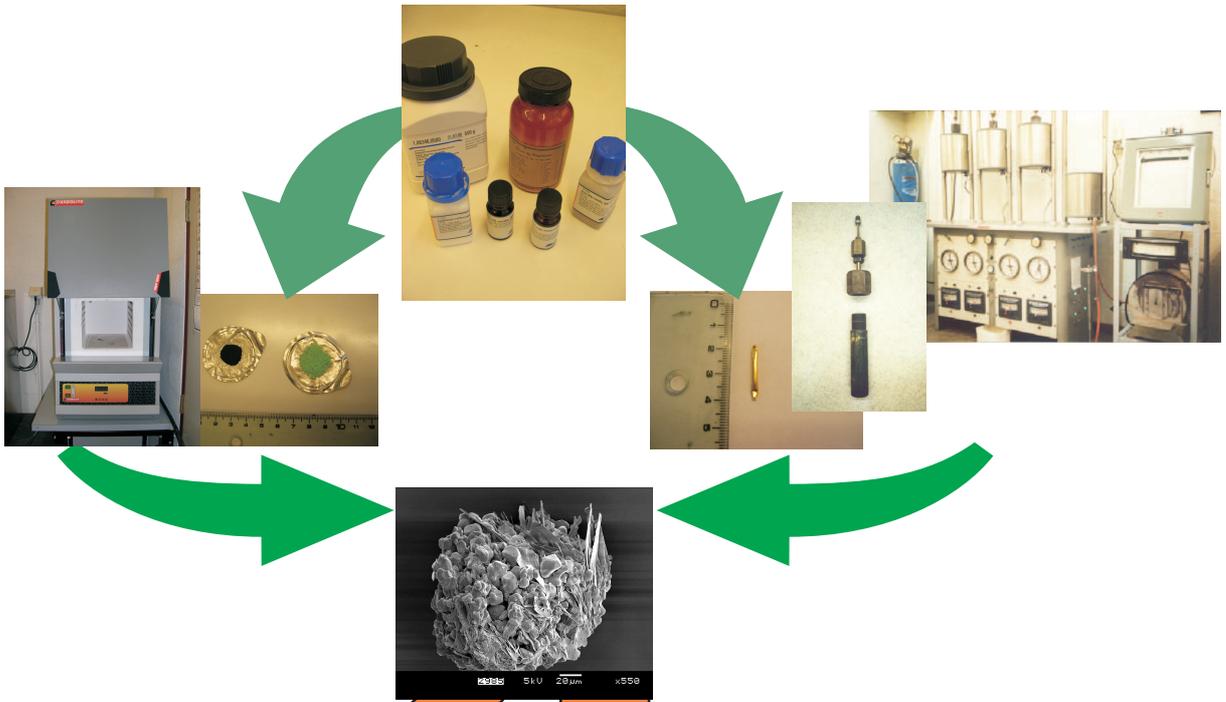
* : Les teneurs en H₂O correspondent au groupement (HPO₄)²⁻ nécessaires pour maintenir l'équilibre des charges.

Tableau 80.- Analyses chimiques à la microsonde électronique des composés M₂P₂O₇ (M²⁺ = Mn, Mg, Fe et Ca) du système Na-Ca-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄).

| | FH46 (3) | FH47 (2) | FH48 (1) | FH50 (1) | FH51 (4) | FH56 (8) | FH57 (7) | FH58 (4) | FH59 (7) |
|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| P ₂ O ₅ | 51,57 | 53,24 | 50,50 | 50,46 | 55,17 | 59,97 | 60,01 | 52,01 | 51,49 |
| CaO | 0,273 | 0,40 | 0,24 | 0,12 | 20,64 | 0,56 | 0,77 | 0,39 | 8,66 |
| FeO | 0,954 | 3,64 | 1,92 | 0,10 | 2,29 | 2,50 | 2,16 | 12,67 | 9,61 |
| MnO | 47,46 | 38,85 | 46,63 | 49,08 | 20,08 | 11,40 | 12,33 | 27,33 | 25,76 |
| MgO | 0,435 | 4,85 | 1,45 | 0,10 | 2,93 | 26,24 | 25,71 | 6,98 | 3,00 |
| Na ₂ O | 0,01 | 0,13 | 0,24 | 0,12 | 0,14 | 0,01 | - | - | 0,18 |
| Total | 100,70 | 101,11 | 101,00 | 99,99 | 101,26 | 100,69 | 100,98 | 99,39 | 98,70 |

| Nombre de cations calculés sur la base de 2 P <i>puif</i> | | | | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| P | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 |
| Ca | 0,013 | 0,019 | 0,012 | 0,006 | 0,947 | 0,024 | 0,032 | 0,019 | 0,426 |
| Fe ²⁺ | 0,037 | 0,135 | 0,075 | 0,004 | 0,082 | 0,083 | 0,072 | 0,488 | 0,373 |
| Mn | 1,841 | 1,460 | 1,848 | 1,946 | 0,728 | 0,375 | 0,406 | 1,038 | 0,988 |
| Mg | 0,030 | 0,321 | 0,101 | 0,007 | 0,187 | 1,541 | 1,509 | 0,472 | 0,205 |
| Na | 0,001 | 0,011 | 0,022 | 0,011 | 0,012 | 0,001 | - | - | 0,016 |

() : Nombre d'analyses effectuées.



DISCUSSIONS

PARTIE 4

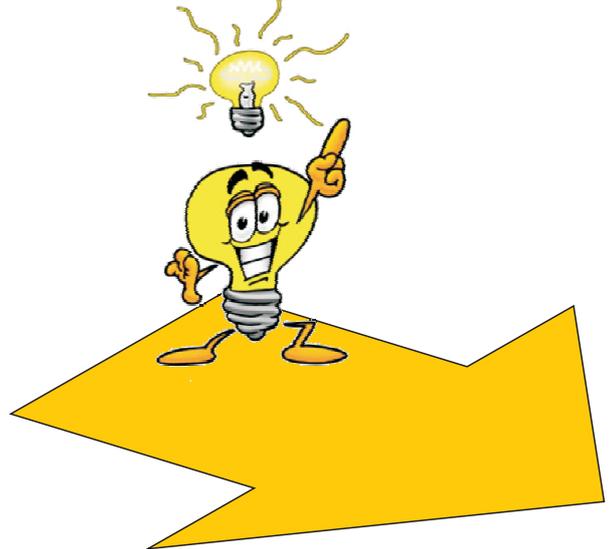


Figure de la Partie 4.- Représente le cheminement qui a été effectué dans ce travail lors de l'étude des composés à structure fillowite. Un mélange stoechiométrique de diverses substances chimiques de départ va être utilisé afin de réaliser les synthèses par voie sèche et par voie hydrothermale. Les échantillons ainsi obtenus vont ensuite subir différents types d'analyses (diffraction des rayons X, analyses chimiques à la microsonde électronique, ...). La mise en graphique de ces données va nous permettre une lecture et une compréhension plus aisée. S'en suivra la corrélation de ces résultats.

Quatrième partie : Discussions

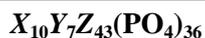
| | |
|---|-----|
| 13. Cristallochimie des composés à structure fillowite..... | 205 |
| 13.1 Le rôle du cation monovalent..... | 207 |
| 13.2 Le rôle du cation bivalent..... | 208 |
| <i>Le manganèse</i> | 208 |
| <i>Le fer ferreux</i> | 208 |
| <i>Le magnésium</i> | 209 |
| <i>Le calcium</i> | 210 |
| <i>Le cadmium</i> | 212 |
| <i>Le nickel et le zinc</i> | 212 |
| 13.3 Le rôle du cation trivalent..... | 213 |
| <i>Le fer ferrique</i> | 213 |
| <i>Le manganèse trivalent</i> | 213 |
| <i>L'aluminium et le chrome</i> | 213 |
| <i>Le scandium, l'yttrium et l'ytterbium</i> | 214 |
| 13.4 Les lacunes..... | 214 |
| 14. Stabilité des composés à structure fillowite..... | 225 |
| 14.1 Stabilité du composé $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ | 225 |
| 14.2 Stabilité des fillowites..... | 225 |
| 14.3 Stabilité des johnsomervilleïtes et galileïïtes..... | 226 |
| 14.4 Stabilité des chladniïtes et stornesites-(Y)..... | 227 |
| 15. Perspectives..... | 231 |
| Bibliographie | 233 |

Annexes

13. Cristallochimie des composés à structure fillowite

Une étude attentive de la littérature nous révèle que très peu de synthèses de composés à structure fillowite ont été réalisées jusqu'à ce jour. Antenucci *et al.* (1996) ont identifié une *fillowite* de composition $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Cd}_2\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$, Domanskii *et al.* (1983) ont synthétisé une *fillowite* $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Mg}_{21}(\text{PO}_4)_{18}$, et Hatert (2002) y a incorporé les cations Mg, Ca, Cd, Fe^{2+} , Fe^{3+} et Sc [$\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$; $\text{Na}_2\text{Mn}_6\text{Mg}(\text{PO}_4)_6$; $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$; $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Mn}_6(\text{PO}_4)_6$; $\text{Na}_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$; $\text{Na}_4\text{Cd}_4\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_6$ et $\text{Na}_{2,61}\text{Mn}_{6,19}\text{Fe}^{2+}_{0,31}\text{Fe}^{3+}_{0,80}(\text{PO}_4)_6$]. Keller *et al.* (2006) et Hatert *et al.* (2009) ont également étudié une *fillowite* de composition $\text{Na}(\text{Na},\text{Mn})_7\text{Mn}_{22}(\text{PO}_4)_{18}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_{10}(\text{Na},\text{Mn})_7\text{Mn}_{43}(\text{PO}_4)_{36}$, respectivement. Plus récemment, Jerbi *et al.* (2010) ont obtenu un phosphate à structure fillowite dont la formule générale est $\text{Na}_{2,5}\text{Y}_{0,5}\text{Mg}_7(\text{PO}_4)_6$. Cependant, aucune étude détaillée n'a encore été menée concernant la limite d'incorporation des différents cations dans la structure fillowite.

Les neuf affinements structuraux des *fillowites* naturelles et de synthèse de la littérature (Araki & Moore, 1981 ; Domanskii *et al.*, 1983 ; Steele, 1994 ; Ma *et al.*, 2005 ; Keller *et al.*, 2006 ; Grew *et al.*, 2006 ; Rondeux, 2006 ; Hatert *et al.*, 2009 ; Jerbi *et al.*, 2010), et les affinements de $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ et $\text{Na}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Cd}_x)_8(\text{PO}_4)_6$ ($x = 0,125 ; 0,250 ; 0,375$), obtenus au cours de ce travail, ont permis d'établir la formule structurale suivante :



L'ensemble de sites Na13, Na21 et Na31 (Keller *et al.*, 2006), contenant essentiellement Na^+ , est représenté par X. Ils sont assez grands et ont une coordinence VI ou VII. Y correspond aux deux sites mixtes Na12 et Mn1, de coordinence VIII, principalement occupés par Ca^{2+} , Mn^{2+} , voire même par Na^+ . Enfin, Z symbolise le groupe de sites Mn2 à Mn11, dans lesquels on observe essentiellement les cations bivalents Mn, Fe et Mg. En tenant compte de la multiplicité des différents sites, on obtient le contenu de la maille, $X_{30}Y_{21}Z_{129}(\text{PO}_4)_{108}$. Le plus petit commun diviseur de cette formule est 3 et on aboutit à la formule simplifiée $X_{10}Y_7Z_{43}(\text{PO}_4)_{36}$. De plus, comme la multiplicité la plus basse des sites est de 3 (pour Mn1 et Mn2), la formule tient donc toujours compte d'un nombre entier de sites.

Une distribution précise des cations sur les différents groupes de sites cristallographiques X, Y et Z de la structure fillowite a également pu être établie (Tableau 82). Pour les composés dont la structure n'a pas été réalisée, ces groupes de sites X, Y et Z ont été comblés en fonction de la taille des cations : on commence par saturer Z avec les petits cations, pour finir avec les lacunes et les gros cations sur X.

Finalement, ces données ont également permis de réaliser un tableau général reprenant les différents cations se positionnant sur les groupes de sites X, Y et Z (Tableau 81). Les résultats présentés dans ces tableaux vont être discutés en détail dans la suite de ce chapitre.

Tableau 81.- Liste des cations constituant les populations cationiques de la formule générale $X_{10}Y_7Z_{43}(PO_4)_{36}$ des composés à structure fillowite.

| | Rayon ionique (Å) (*) | | Sites cristallographiques | | |
|------------------|--------------------------|--------|---------------------------|---|---|
| | [VI] | [VIII] | X | Y | Z |
| K ⁺ | 1,38 | 1,51 | p | | |
| Ag ⁺ | 1,15 | 1,28 | D | | |
| Na ⁺ | 1,02 | 1,18 | D | D | p |
| Li ⁺ | 0,76 | 0,92 | | | p |
| Ca ²⁺ | 1,00 | 1,12 | p | D | p |
| Cd ²⁺ | 0,95 | 1,10 | o | D | p |
| Mn ²⁺ | 0,830 | 0,96 | p | D | D |
| Fe ²⁺ | 0,780 | 0,92 | | o | D |
| Zn ²⁺ | 0,740 | 0,90 | | | p |
| Mg ²⁺ | 0,720 | 0,89 | | | D |
| Ni ²⁺ | 0,690 | - | | | p |
| Y ³⁺ | 0,900 | 1,019 | | p | p |
| Yb ³⁺ | 0,868 | 0,985 | | o | p |
| Sc ³⁺ | 0,745 | 0,870 | | | p |
| Fe ³⁺ | 0,645 | 0,78 | | | p |
| Cr ³⁺ | 0,615 | - | | | p |
| Al ³⁺ | 0,535 | - | | | p |

(*) : d'après Shannon (1976)

T : Occupation **D**ominante du site.

p : Occupation **p**artielle du site.

a : Occupation **o**ccasionnelle du site.

13.1 Le rôle des cations monovalents

D'après le Tableau 82, les cations monovalents sont toujours présents dans la structure fillowite et les compositions chimiques de ces phosphates naturels, ou synthétiques, indiquent que cette structure affectionne préférentiellement le sodium comme cation monovalent.

En effet, l'étude des solutions solides $(\text{Na}_{1-x}\text{M}^+_x)_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ et $(\text{Na}_{1-x}\text{M}^+_x)_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ ($\text{M}^+ = \text{Li}, \text{K}$ et Ag) a démontré qu'il est assez difficile de remplacer Na^+ par Li^+ et K^+ dans les *fillowites* (Tableaux 42 et 44). Seul Ag^+ s'y incorpore assez aisément, et peut même y remplacer totalement le sodium, comme en témoigne la détection de *fillowite* dans les échantillons $(\text{Na}_{1-x}\text{Ag}^+_x)_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ ($x = 0$ à 1) (Tableau 44 – voir 8.2).

La présence de calcium dans la structure fillowite favorise cependant l'insertion des cations monovalents K^+ et Li^+ . Ca^{2+} est nécessaire afin de pouvoir synthétiser des *fillowites* pures contenant de faibles teneurs de K^+ ou Li^+ (Tableaux 42 et 44). Le petit cation Li^+ s'y incorpore en proportions légèrement plus importantes que K^+ ($x = 0,25$ pour Li^+ / $x = 0,10$ pour K^+).

Le Tableau 81 met en évidence que le seul cation monovalent présent sur les trois groupes de sites de la structure fillowite est le sodium. Ce cation domine dans les groupe de sites X et Y, et peut occuper partiellement le groupe des sites Z. En effet, la synthèse des composés à structure fillowite $\text{Na}_{2,5}\text{Mn}_7\text{Sc}_{0,5}(\text{PO}_4)_6$, $\text{Na}_3\text{Mn}_6\text{Sc}(\text{PO}_4)_6$, $\text{Na}_{2,6}\text{Mn}_{5,6}\text{Cd}_{1,2}\text{Sc}_{0,6}(\text{PO}_4)_6$ et $\text{Na}_3\text{Mn}_4\text{Cd}_2\text{Sc}(\text{PO}_4)_6$, implique que Na peut atteindre 18 *apuf* (pour 36 P) et donc se positionner, en plus de X et Y, sur une partie du groupe de sites Z. Même si occasionnellement, les teneurs en Na^+ de ces *fillowites* riches en cations trivalents peuvent être importantes, la concentration en sodium est relativement constante, par rapport à celle des *alluaudites*, comme en témoignent les diagrammes triangulaires Na-(Mg+Fe_{tot})-Mn et Na-Ca-(Mg+Mn+Fe_{tot}) établis en synthèse hydrothermale (voir chapitres 11 et 12).

Les cations monovalents de grande taille, K et Ag, vont préférentiellement se positionner sur l'ensemble des gros sites X (Tableau 81).

Ag^+ peut y dominer et combler jusqu'à 6 des 10 positions X (FS245N – Tableau 82). La détection d'une *fillowite* dans l'échantillon $\text{Ag}_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ laisse supposer que ce cation peut y occuper une place beaucoup plus importante, voire même se positionner sur le groupe de sites représenté par Y.

Le potassium n'occupe que partiellement le groupe de sites X, sans doute à cause de son volume ionique trop important. Alors que, dans les *fillowites* naturelles, on détecte au maximum 0,266 K^+ *puf* (dans la fillowite de la pegmatite de Nyakishozua, Ouganda ; Fransolet *et al.*, 1998), 1,2 K^+ *puf* a été observé dans le composé de synthèse FS272N.

Le cation de petite taille, Li^+ , va occuper exclusivement le groupe de sites Z, où il n'est observé qu'en faible proportion. En effet, on ne compte que 3 des 22 sites Z occupés par Li^+ dans l'échantillon FS217N, et seulement un maximum de 0,462 Li^+ *puf* dans la fillowite de la pegmatite de Nyakishozua (Ouganda). Il est toutefois nécessaire de réaliser un affinement structural afin de vérifier la localisation du lithium. Il pourrait également occuper les gros sites comme c'est le cas dans les *alluaudites* (Hatert *et al.*, 2000 et 2002 ; Hatert, 2004b).

13.2 Le rôle des cations bivalents

Le manganèse

Le manganèse est le cation bivalent qui s'incorpore le plus aisément dans la structure fillowite, comme en témoignent les résultats obtenus lors des synthèses par voie sèche et par voie hydrothermale. En effet, la synthèse de *fillowite* $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ ou encore $\text{Na}_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ est très facile. C'est pourquoi ces compositions ont été choisies comme pôle de départ de la plupart des solutions solides envisagées par voie sèche. Les analyses chimiques des *fillowites* synthétisées par voie hydrothermale se distribuent essentiellement dans la partie riche en Mn des diagrammes Mn-Fe-Mg (Figures 80 et 96).

Mn^{2+} peut se positionner sur l'ensemble des sites de la structure fillowite, à l'exception du seul site Na21, qui n'est comblé que par Na ou (Na+Ca). Il peut donc dominer sur le groupe de sites Y (avec au maximum 5 Mn *puif* pour FS47N, FS204N, ...), Z (avec au maximum 43 Mn *puif* pour FS47N, FS215N, ...) et occuper partiellement le groupe de sites X (avec un maximum de 4,04 Mn *puif* pour S.043).

Le fer ferreux

D'après les synthèses hydrothermales dans les systèmes Na-Mn-Mg-Fe-(PO_4) et Na-Ca-Mn-Mg-Fe-(PO_4), le fer ferreux s'incorpore assez facilement dans la structure fillowite (voir chapitres 11 et 12). La proportion en Fe dans les *fillowites* du système sans Ca montre une augmentation entre 400 et 600°C, où elle atteint son maximum [$\text{Fe}_{\text{max}}/(\text{Mg}+\text{Mn}+\text{Fe}) = 0,719$], puis une légère diminution entre 600 et 700°C (Figure 84 – voir 11.3). Dans les *fillowites* du système avec Ca, cette proportion augmente entre 400 et 500°C jusqu'à une valeur de 0,328, puis diminue entre 500 et 700°C (Figure 97 – voir 12.2). La teneur en Fe, plus importante dans le système sans Ca que dans celui en contenant, ne signifie toutefois pas que la présence du calcium empêche l'incorporation du fer dans la structure fillowite. En effet, la *fillowite* la plus riche en fer du système dépourvu de Ca appartient à la solution solide $\text{Na}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_8(\text{PO}_4)_6$. Néanmoins, la solution solide analogue du système au calcium, $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_7(\text{PO}_4)_6$, n'a pas été étudiée en synthèse hydrothermale.

L'augmentation de la température joue un rôle favorable sur l'insertion de Fe dans la structure, puisque c'est à 500 et 600°C que les *fillowites* les plus riches en Fe ont été reconnues. Cependant, une température trop élevée favorise l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} , plus facilement assimilable par la structure alluaudite que par celle de la fillowite. On est donc amené à penser que la fugacité d'oxygène influence de façon importante la formation des *fillowites*.

A 3 kbar, une *fillowite* dépourvue de manganèse cristallise timidement à 500°C, à partir de la composition $\text{Na}_2\text{Fe}^{2+}_8(\text{PO}_4)_6$, semblant indiquer que la pression joue également un rôle dans l'incorporation de Fe dans la structure.

En raison de sa petite taille, Fe occupe presque exclusivement le groupe de sites Z, dans lesquels il domine parfois (Tableau 81). Les affinements structuraux indiquent, en effet, que le fer se distribue, seul, ou en association avec Mn ou Mg, sur les sites Mn2 à 11, à l'exception du site Mn5 (Tableau 83). La teneur maximale de Fe^{2+} sur Z est de 43,940 *apuf* (pour 36 P) dans la galiléite de la météorite métallique Grant. Dans ce même composé, le fer occupe également 0,620 des 7 positions Y de la structure.

Le magnésium

L'introduction de Mg dans la structure *fillowite* se fait assez aisément, comme en témoigne l'observation de *fillowites* dans les solutions solides telles que $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_7(\text{PO}_4)_6$, $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_6(\text{PO}_4)_6$, $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_7(\text{PO}_4)_6$ et $\text{Na}_2\text{Cd}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_6(\text{PO}_4)_6$. Malgré l'apparition précoce de $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ dans la plupart des essais de substitution par Mg, la diminution régulière des paramètres cristallographiques des *fillowites* appartenant à ces solutions solides, confirme l'incorporation de Mg en proportions relativement importantes (Figures 41, 42, 52 et 54). Cette conclusion est encore étayée par l'existence possible d'une *fillowite* purement magnésienne ($x = 1$), obtenue à 800°C et associée notamment au composé $\text{NaMg}_4(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ dans la solution solide $\text{Na}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_8(\text{PO}_4)_6$ ($x = 1$, FS37N, Tableau 4 – voir 6.1.1). Néanmoins, la petite taille du cation Mg rend improbable son insertion en grande quantité sur le groupe des sites Y de cette structure. L'existence d'une *fillowite* de composition $\text{Na}_2\text{Mg}_8(\text{PO}_4)_6$ impliquerait que les 43 sites Z soient occupés par Mg, ainsi que 5 des 7 sites Y. Dans la nature, aucune *fillowite* dont les sites Y sont occupés, même occasionnellement, par Mg n'est recensée. Cette observation nous laisse supposer que la *fillowite* détectée dans l'échantillon de composition de départ $\text{Na}_2\text{Mg}_8(\text{PO}_4)_6$ n'a pas cette formule mais est certainement plus riche en Na, de plus grande taille.

La proportion en *fillowites* dans les échantillons obtenus à partir de la composition de départ $\text{Na}_2\text{CaMg}_7(\text{PO}_4)_6$ est plus importante que dans ceux synthétisés à partir du mélange $\text{Na}_2\text{Mg}_8(\text{PO}_4)_6$. Cela démontre que la présence de Ca^{2+} rend la synthèse de *fillowite* plus aisée et permet l'incorporation de plus de Mg^{2+} . Cette observation a été corroborée par la synthèse hydrothermale. En effet, si on compare les taux d'incorporation maximum en Mg^{2+} dans les *fillowites* obtenues grâce à cette technique, la proportion $\text{Mg}_{\text{max}}/(\text{Mg}+\text{Mn}+\text{Fe})$ est de 0,278 dans le système sans Ca (700°C), et de 0,469 (700°C) dans celui avec Ca.

Les différentes synthèses réalisées par voie sèche nous ont également permis de conclure que le cadmium semble jouer un rôle similaire au calcium en ce qui concerne l'incorporation de Mg dans la structure *fillowite*, en lui permettant également une incorporation plus aisée.

Le faible rayon ionique de Mg le contraint donc à occuper uniquement le groupe de sites Z (Tableau 81), qu'il peut combler totalement comme dans la *chladniite* de la météorite métallique Carlton (Tableau 82). D'après les affinements structuraux (Tableau 83), Mg se localise exclusivement sur les sites Mn2 à Mn11, seul, ou, en association avec Fe^{2+} . La présence de Ca (ou de Cd) dans la structure d'une *fillowite* riche en Mg, est nécessaire puisque le calcium va se positionner sur le groupe de sites Y, que ne peut probablement pas combler Mg en raison de sa petite taille.

Le rôle majeur du magnésium n'est cependant pas surprenant, car on rencontre dans la nature la *chladniite*, $\text{Na}_2\text{CaMg}_7(\text{PO}_4)_6$ (McCoy *et al.*, 1994), et la *stornesite*-(Y), $(\text{Y,Ca})\square_2\text{Na}_6(\text{Ca,Na})_8(\text{Mg,Fe})_{43}(\text{PO}_4)_{36}$ (Grew *et al.*, 2006). De plus, Domanskii *et al.* (1983) [$\text{Mg}_{21}\text{Ca}_4\text{Na}_4(\text{PO}_4)_{18}$] et Antenucci *et al.* (1996) [$\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Cd}_2\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$] avaient déjà synthétisé des *fillowites* contenant une grande proportion de Mg^{2+} . Il est également intéressant de noter que les populations de Mg^{2+} présentes dans les *johnsomervilleites*, 1,812-18,294 Mg^{2+} *puf*, sont significativement supérieures à celles rencontrées dans les *fillowites s.s.* (0,000-3,048 Mg^{2+} *puf*) (Annexes 8). Cette observation a déjà été soulignée par Franolet *et al.* (1998) (Figure 107), et est liée à la proximité des rayons ioniques de Mg^{2+} (R.I. 0,720 Å ; Shannon, 1976) et de Fe^{2+} (R.I. 0,780 Å), alors que Mn^{2+} est plus gros (R.I. 0,830 Å).

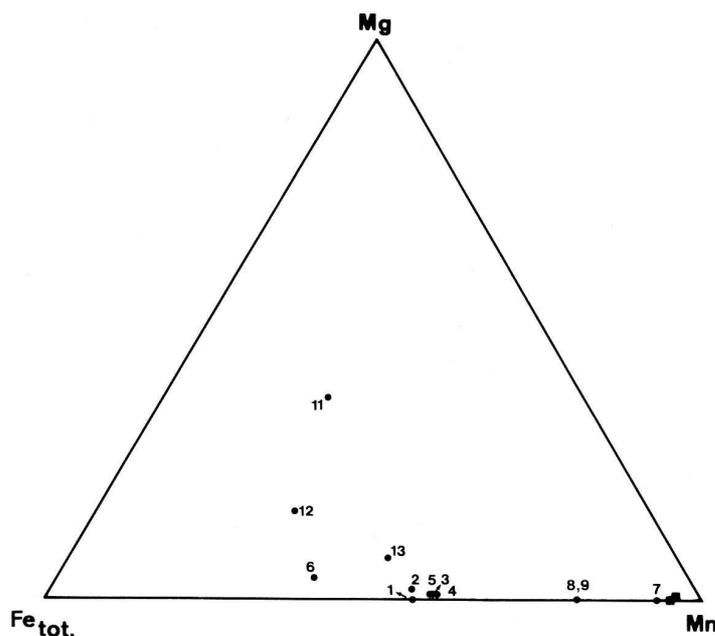


Figure 107.- Diagramme triangulaire Fe_{tot}-Mn-Mg (Fransolet *et al.*, 1998).

Le calcium

Le diagramme triangulaire Na-Mn-Ca (Figure 47) nous permet de constater que la plupart des composés naturels se positionnent entre les droites Na/Ca = 3 et Na/Ca = 2. Seules une chladniite météoritique (McCoy *et al.*, 1994) ainsi que des *fillowites* provenant de contextes métamorphiques (Livingstone, 1980 ; Grew *et al.*, 2006) contiennent plus de calcium, et ont un rapport Na/Ca inférieur à 2. La détection de *fillowites* pures à partir des compositions de départ Na₂Ca(Mn_{1-x}Mg_x)₇(PO₄)₆ (x = 0 à 0,571) confirment une insertion aisée du calcium dans celles-ci jusqu'au rapport Na/Ca = 2 (Tableau 11 – voir 6.1.3).

Les synthèses par voie sèche ont mis en évidence le lien entre la limite d'incorporation de Ca dans les *fillowites* et la température (voir 6.1.2). A 700°C, le rapport Na/Ca = 1 (Figure 36) ; à 800/900°C, celui-ci est proche de 2/3 (Figure 37). La *fillowite* la plus riche en Ca correspond à la composition Na₂(Ca₂Mn₆)(PO₄)₆ (x = 0,250 / Na/Ca = 1). L'augmentation linéaire des paramètres cristallographiques des *fillowites* synthétisées à 800 et 900°C, jusqu'au taux de substitution x = 0,375, nous permet de supposer que Ca²⁺ entre dans la structure jusqu'à une valeur proche de ce taux de substitution et donc que le rapport Na/Ca est proche de 2/3. Cette action favorable de la température sur l'introduction de Ca²⁺ dans les composés à structure fillowite a été confortée par la synthèse hydrothermale. La concentration la plus importante en Ca²⁺ a été mesurée dans les *fillowites* obtenues à 700°C, dans lesquelles une valeur de 1,009 Ca²⁺ *puf* (pour 6 P) est atteinte.

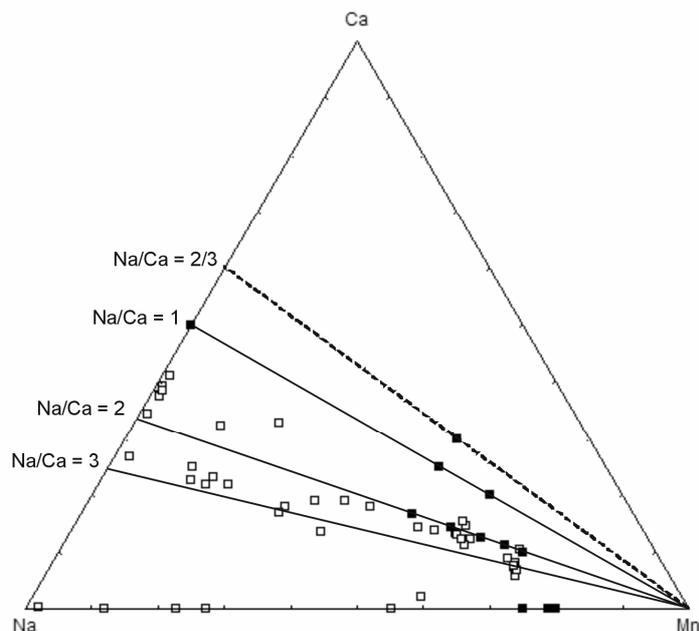
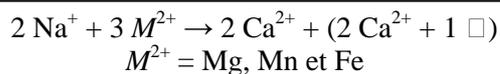


Figure 47 (rappel).- Diagramme triangulaire Na-Ca-Mn. Les □ représentent les *fillowites* naturelles trouvées dans la littérature et les ■ représentent les *fillowites* synthétisée par voie sèche. Les ■ situés sur la ligne Na/Ca = 1 représentent les *fillowites* synthétisées par Antenucci *et al.* (1996) ainsi que par Domanskii *et al.* (1983). La ligne en pointillé représente la limite possible d'incorporation de Ca à 800 et 900°C observée dans ce travail (voir 6.1.2).

Ces proportions relativement importantes en Ca impliquent que celui-ci peut dominer sur le groupe de sites *Y* et occuper partiellement les groupes de sites *X* et *Z* (Tableau 81). Il partage souvent ces trois ensembles de sites avec les cations Mn^{2+} , Y^{3+} ou Yb^{3+} , mais peut également saturer les deux positions *Y*. Les affinements structuraux (Tableau 83) confirment la possibilité qu'a Ca^{2+} d'occuper exclusivement les sites Na12 et Mn1 (sites *Y*) (Domanskii *et al.*, 1983), de se situer sur les sites Na13 et Na21 (sites *X* - maximum 1,500 *apuf* dans la stornesite-(*Y*) de Larsemann Hills), mais aussi sur Mn2 [site *Z* – maximum 7 Ca *puf* (FS151N, ...)].

L'investigation, en synthèse hydrothermale, du système Na-Ca-Mn-Mg-Fe-(PO_4) a permis de mettre en évidence un mécanisme de substitution présent dans les *fillowites* obtenues entre 400 et 600°C, mais qui n'est pas présent dans le système Na-Mn-Mg-Fe-(PO_4). En effet, l'alignement des résultats des analyses chimiques des *fillowites* reportées sur les diagrammes ternaires Ca-(Mg+Mn+Fe_{tot})-Na (Figure 104), ainsi que la corrélation entre le nombre de Na^+ *puf* et le nombre de Ca^{2+} *puf* (Figure 105), a permis de dégager le mécanisme de substitution suivant :



Le cadmium

Un grand nombre de *fillowites* de synthèse ainsi que tous ces phosphates naturels sont exempts de Cd (Annexes 8 et 9). La faible teneur en Cd dans les pegmatites granitiques ainsi que dans les météorites rend improbable la formation de *fillowites* riches en ce cation. La synthèse du composé $\text{Na}_2(\text{Mn}_5\text{Cd}_3)(\text{PO}_4)_6$ ($x = 0,375$) souligne le rôle important que prend parfois Cd dans les *fillowites* de synthèse. De plus, ce cation bivalent semble continuer à s'incorporer dans les *fillowites* de la solution solide $\text{Na}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Cd}_x)_8(\text{PO}_4)_6$, où il atteindrait un rapport Mn/Cd proche de 1, comme en témoigne l'accroissement constant des paramètres cristallographiques de ces phosphates avec l'augmentation du taux de substitution x (voir 7.1.1).

Le Tableau 81 révèle que le cadmium peut dominer sur le groupe de sites *Y* des *fillowites*, occuper partiellement le groupe de sites *Z* et occasionnellement *X*. En effet, on compte un maximum de $1,28 \text{ Cd}^{2+}$ sur le groupe des sites *X*, 5 sur *Y* et 13 sur *Z*. Les affinements structuraux des phosphates à structure fillowite $\text{Na}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Cd}_x)_8(\text{PO}_4)_6$ ($x = 0,125$; $0,250$ et $0,375$) (Tableaux 39) nous apprennent que Cd se positionne d'abord sur les sites Mn1, Mn2, Mn6, Na12, Na13 et Na31 avec une préférence pour Na12 et, dans une moindre mesure, Na31. Lorsque le taux de substitution (x) augmente, Cd va se placer, en association avec Mn^{2+} ou Na^+ , sur tous les sites Mn1 à Mn11 ainsi que toutes les positions *Na* à l'exception de Na21.

Le nickel et le zinc

Le cation de petite taille, Ni ($R.I_{\text{Ni}} = 0,69 \text{ \AA}$), s'incorpore dans la structure fillowite jusqu'à la composition $\text{Na}_2(\text{Mn}_7\text{Ni})(\text{PO}_4)_6$ ($x = 0,125$). L'apparition précoce ($x = 0,250$) d'*alluaudite* ainsi que du composé isotype à $\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$ prouve que ce cation ne continue pas à se substituer en grande proportion au Mn dans la structure fillowite. En effet, il est avéré que Ni préfère la structure $\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$ ainsi que celle de l'*alluaudite* (Rondeux *et al.*, 2010). Cette difficulté d'incorporation de Ni dans les *fillowites* lors des synthèses par voie sèche n'est pas surprenante car ce cation n'a été dosé qu'en de très faibles teneurs dans de rares échantillons naturels (maximum 0,25% en poids - Grew *et al.*, 2010). Il n'est également pas présent dans les *fillowites* provenant de milieux plus riches en Ni, telles que les météorites métalliques. De plus, le rayon ionique de Ni est encore inférieur à celui de Mg, qui s'insère plus aisément dans la structure fillowite lors de la présence du gros cation Ca.

Les tentatives de remplacement de Mn par Zn donnent de meilleurs résultats puisque de la *fillowite* pure est détectée pour les compositions $\text{Na}_2\text{Mn}_7\text{Zn}(\text{PO}_4)_6$ ($x = 0,125$) et $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{Mn}_4\text{Zn}_2)(\text{PO}_4)_6$ ($x = 0,33$) (Tableaux 46 et 50). De plus, bien que des impuretés non identifiées soient présentes dans la solution solide $\text{Na}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x)_8(\text{PO}_4)_6$, leur proportion est très faible en comparaison de celle de la *fillowite* et ce, jusqu'au taux de substitution $x = 0,500$ (800°C). Toutefois, aucune *fillowite* n'est détectée pour les termes exempts de Mn ($x = 1$), prouvant que Zn ne peut dominer dans la structure.

13.3 Le rôle des cations trivalents

Le fer ferrique

La substitution de Mn^{2+} par Fe^{3+} dans les systèmes étudiés en voie sèche induit immédiatement, comme dans le cas du chrome, l'apparition d'*alluaudite* en association avec la *fillowite*. Toutefois, les analyses à la microsonde sur ces *alluaudites* et *fillowites* présentes dans l'échantillon $Na_2(Mn_{7,7}Fe^{3+}_{0,2})(PO_4)_6$ (FS264N) prouvent que l'incorporation de Fe^{3+} dans les composés à structure fillowite se produit jusqu'à 2,052 *apuf* (pour 36 P). On remarque également que la proportion en fer ferrique de ces phosphates observés en voie hydrothermale est beaucoup plus élevée que dans la nature, et peut atteindre 8,898 Fe^{3+} *puf* (FH15 ; Tableau 67 – voir 11.3). Ce comportement peut être expliqué par la méthode de calcul utilisée lors de l'interprétation des analyses chimiques à la microsonde, qui compense l'entière du déficit de charges positives par l'incorporation de Fe^{3+} . Il va de soi que le remplacement de groupements $(PO_4)^{3-}$ par $(HPO_4)^{2-}$ pourrait aussi compenser ce déficit de charges. Comme les autres cations trivalents, à l'exception de Y et Yb, la petite taille de Fe^{3+} l'oblige à se distribuer exclusivement sur les sites Z, où il ne pourra, bien évidemment, jamais dominer.

Le manganèse trivalent

La présence de Mn^{3+} dans les *fillowites* de synthèses obtenues par voie hydrothermale a déjà été discutée par Hatert (2002) et Keller *et al.* (2006). Ces auteurs considéraient la présence de Mn^{3+} ou $(HPO_4)^{2-}$ afin de maintenir l'équilibre des charges. Hatert (2002) soulignait que la couleur légèrement rosée des cristaux suggère la présence de Mn^{3+} plutôt que des groupements $(HPO_4)^{2-}$. Toutefois, l'existence de ces groupements $(HPO_4)^{2-}$ ne peut être écartée puisque de faibles quantités d'hydrogène ne modifieraient pas notablement le total des analyses chimiques (Hatert, 2002). L'échantillon $Na_2(Mn_{7,7}Fe^{3+}_{0,2})(PO_4)_6$ (FS264N), obtenu par voie sèche, ne contient donc pas ces groupements $(HPO_4)^{2-}$, et l'interprétation des analyses chimiques sur les *fillowites* et *alluaudites* de cet échantillon tend à justifier la présence de Mn^{3+} dans ces deux composés afin de maintenir l'équilibre des charges.

L'aluminium et le chrome

L'incorporation de Al^{3+} dans la structure fillowite se révèle assez facile, comme en témoigne la détection de *fillowites* pures dans les échantillons de compositions de départ : $Na_2(Mn_{7,4}Al_{0,4})(PO_4)_6$ et $Na_2Ca(Mn_{6,25}Al_{0,5})(PO_4)_6$. La comparaison de ces deux formules chimiques suggère que la présence de calcium permet l'insertion d'une plus grande proportion de Al dans la structure, comme c'est le cas pour Mg. De plus, l'aluminium est un des deux cations trivalents (Al et Sc) s'incorporant dans la *fillowite* selon la substitution de type $2 Mn^{2+} \rightarrow Al^{3+} + Na^+$. En effet, pour la composition de départ $Na_{2,4}(Mn_{7,2}Al_{0,4})(PO_4)_6$, on détecte de la *fillowite* en association avec une faible proportion de *berlinite*.

L'impossibilité d'obtenir de la *fillowite* pure à partir de compositions contenant Cr^{3+} est assez étonnante puisque certaines *fillowites*, observées dans les météorites, peuvent en contenir jusqu'à 1,290 *puf* (pour 36 P) (Annexes 8). Une association *alluaudite* - *fillowite* est immédiatement formée lors des essais de remplacement de Mn par Cr en voie sèche, comme c'était le cas avec le fer ferrique. Toutefois, contrairement à ce dernier cas, aucune analyse chimique à la microsonde électronique n'a pu être réalisée afin de vérifier la présence de Cr dans la *fillowite*.

Dans la structure fillowite, les petits rayons ioniques de l'aluminium et du chrome vont les contraindre à se localiser exclusivement sur le groupe de sites Z (Tableau 81), dans lesquels ils ne domineront jamais.

Le scandium, l'yttrium et l'ytterbium

Les rayons ioniques du scandium, de l'yttrium et de l'ytterbium sont compris entre ceux du calcium et du magnésium, cations importants dans la structure fillowite (Tableau 81). Il n'est donc pas surprenant que Sc, Y et Yb s'y insèrent avec une certaine aisance.

Le scandium est le cation trivalent dont le rayon ionique est le plus proche de celui de Mg. Dès lors, c'est ce cation trivalent qui s'incorpore le mieux dans la structure fillowite. La solution solide $\text{Na}_2(\text{Mn}_{8-3x}\text{Sc}_{2x})(\text{PO}_4)_6$ produit de la *fillowite*, associée à une faible pourcentage de *prétulite* $[\text{Sc}(\text{PO}_4)]$, jusqu'au taux de substitution $x = 0,10$. On détecte également des *fillowites* pures de compositions : $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn}_{6,25}\text{Sc}_{0,5})(\text{PO}_4)_6$, $\text{Na}_{2+2x}(\text{Mn}_{8-4x}\text{M}^{3+}_{2x})(\text{PO}_4)_6$ ($x = 0$ à $0,50$) et $\text{Na}_{2+2x}\text{Mn}_{8-8x}\text{Cd}_{4x}\text{Sc}_{2x}(\text{PO}_4)_6$ ($x = 0$ à $0,50$). C'est aussi la seule solution solide dans laquelle de la *fillowite* pure est produite lors des essais de substitution $2 \text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{M}^{3+} + \text{Na}^+$ ($\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Y}, \text{Cr}$ et Sc) (Tableau 55 – voir 10.2).

La petite taille de Sc va l'obliger à se positionner exclusivement sur le groupe des sites Z, et on compte au maximum 6 Sc^{3+} *puf* (pour 36 P) (Tableaux 81 et 82).

La découverte de la stornesite-(Y), $(\text{Y,Ca})\square_2\text{Na}_6(\text{Ca,Na})_8(\text{Mg,Fe})_{43}(\text{PO}_4)_{36}$ (Grew *et al.*, 2006), ainsi que l'obtention du composé de synthèse $\text{Na}_{2,5}\text{Y}_{0,5}\text{Mg}_7(\text{PO}_4)_6$ (Jerbi *et al.*, 2010), indiquent clairement que la structure fillowite peut accueillir Y^{3+} et/ou Yb^{3+} en quantités significatives. L'étude par voie sèche des solutions solides $\text{Na}_2(\text{Mn}_{8-3x}\text{Y}_{2x})(\text{PO}_4)_6$ et $\text{Na}_{2+2x}(\text{Mn}_{8-4x}\text{Y}_{2x})(\text{PO}_4)_6$ démontre que l'yttrium s'incorpore dans la structure fillowite, préférentiellement selon le mécanisme de substitution $3 \text{Mn}^{2+} \rightarrow 2 \text{Y}^{3+} + \square$. La *fillowite* pure est présente jusqu'à la composition $\text{Na}_2(\text{Mn}_{7,7}\text{Y}_{0,2})(\text{PO}_4)_6$ ($x = 0,1$). La proportion plus faible en Y^{3+} dans le composé que nous obtenons est certainement liée à la présence de Mn^{2+} . En effet, les deux *fillowites* mentionnées dans la littérature sont riches en Y^{3+} , et également en Mg^{2+} .

Les affinements structuraux de la stornesite-(Y) (Grew *et al.*, 2006) et du composé $\text{Na}_{2,5}\text{Y}_{0,5}\text{Mg}_7(\text{PO}_4)_6$ (Jerbi *et al.*, 2010) nous apprennent que ces cations se localisent sur les sites Na12 et Mn1 (groupe de sites Y), ainsi que sur le site Mn2 (groupe de sites Z). Dans le cas du composé de synthèse de Jerbi *et al.* (2010), contenant la teneur la plus importante en Y^{3+} , ce cation sature les sites Mn1 et Mn2.

13.4 Les lacunes

Des lacunes ont déjà été observées dans la structure fillowite lors de l'affinement structural du composé de synthèse $\text{Mg}_{21}\text{Ca}_4\text{Na}_4(\text{PO}_4)_{18}$, réalisé par Domanskii *et al.* (1983). Ces auteurs considèrent une somme de 2 \square (lacunes) sur les 10 positions représentées par X (Tableau 82), localisées sur le seul site Na13 (Tableau 83). D'une façon générale, ces lacunes sont souvent présentes dans la structure, presque exclusivement sur le groupe de sites X (Tableau 82). On compte en moyenne de 0 à 2,5 \square *puf* (pour 36 P) sur les sites X et c'est l'échantillon FH17 qui possède le nombre de lacunes le plus élevé (3,492 \square *puf*). Enfin, l'existence du composé $\text{Na}_{10}(\text{Na,Mn})_7\text{Mn}_{43}(\text{PO}_4)_{36}$, dont l'affinement structural a été réalisé par Hatert *et al.* (2009), a la caractéristique de posséder 0,108 \square *puf* sur les sites Y (Na12) ainsi que 0,420 \square *puf* sur les sites Z (Mn3, Mn4, Mn6 et Mn8) (Tableaux 82 et 83), tend à prouver que ces lacunes pourraient exister sur l'ensemble des sites de la structure fillowite.

Tableau 82.- Répartition des cations dans des *fillovites* naturelles et synthétiques, de formule générale $X_{10}Y_7Z_{43}(PO_4)_{36}$.

| Provenance ou composition | X | Y | Z | $\Sigma \square$ | $\Sigma M'$ | ΣCa^{2+} | ΣM^{2+} | ΣM^{3+} |
|--|-------------------------------|--|---|------------------|-------------|------------------|-----------------|-----------------|
| Branchville (Connecticut, USA) (1)* | 9,62 Na + 0,38 Ca | 4,28 Ca + 2,10 Na + 0,62 Mn | 34,98 Mn + 8,02 Fe ²⁺ | 0 | 11,72 | 4,66 | 43,62 | 0 |
| Mg ₂₁ Ca ₄ Na ₄ (PO ₄) ₁₈ (2)* | 8 Na + 2 □ | 7 Ca | 42 Mg + 1 Ca | 2 | 8 | 8 | 42 | 0 |
| Météorite Carlton (IIICD) (3)* | 9,62 Na + 0,38 □ | 5,14 Ca + 1,86 Na | 43 Mg | 0,38 | 11,48 | 5,14 | 43 | 0 |
| Xinjiang (Chine) (4)* | 10 Na | 6 Ca + 1 Mn | 31 Mn + 6 Mg + 6 Fe ²⁺ | 0 | 10 | 6 | 44 | 0 |
| Na(Na,Mn) ₇ Mn ₂₂ (PO ₄) ₁₈ ·0,5H ₂ O (5)* | 8,14 Na + 1,34 □ + 0,52 Mn | 3,48 Na + 3,52 Mn | 43 Mn | 1,34 | 11,62 | 0 | 47,04 | 0 |
| Larsemann Hills (East Antarctica) (6)* | 6,750 Na + 1,750 □ + 1,500 Ca | 3,750 Ca + 2,514 Na + 0,678 Y ³⁺ + 0,060 Yb ³⁺ | 31,810 Mg + 11,190 Fe ²⁺ | 1,750 | 9,264 | 5,25 | 43 | 0,738 |
| Na ₁₀ (Na,Mn) ₇ Mn ₄₃ (PO ₄) ₃₆ (7)* | 5,924 Na + 4,022 Mn + 0,054 □ | 5,892 Na + 1 Mn + 0,108 □ | 40,292 Mn + 2,288 Na + 0,420 □ | 0,582 | 14,104 | 0 | 45,314 | 0 |
| Na _{2,5} Y _{0,5} Mg ₇ (PO ₄) ₆ (8)* | 10 Na | 4,98 Na + 2,02 Y ³⁺ | 42 Mg + 1 Y ³⁺ | 0 | 14,98 | 0 | 42 | 3,02 |
| Na ₂ Mn ₈ (PO ₄) ₆ (S.043) (9)* | 5,96 Na + 4,04 Mn | 6 Na + 1 Mn | 43 Mn | 0 | 11,96 | 0 | 48,04 | 0 |
| Na ₂ (Mn ₇ Cd)(PO ₄) ₆ (FS98N) (9)* | 8,96 Na + 1,04 Cd | 3,66 Na + 2,44 Cd + 0,90 Mn | 42,36 Mn + 0,64 Cd | 0 | 12,62 | 0 | 47,38 | 0 |
| Na ₂ (Mn ₆ Cd ₂)(PO ₄) ₆ (FS70N) (9)* | 8,72 Na + 1,28 Cd | 3,54 Na + 2,80 Cd + 0,66 Mn | 38,44 Mn + 4,56 Cd | 0 | 12,26 | 0 | 47,74 | 0 |
| Na ₂ (Mn ₅ Cd ₃)(PO ₄) ₆ (FS195N) (9)* | 9,08 Na + 0,92 Cd | 3,3 Na + 3,22 Cd + 0,48 Mn | 31,02 Mn + 11,98 Cd | 0 | 12,38 | 0 | 47,62 | 0 |
| Cap de Creus (Pyrénées orientales, Espagne) (10) | 9,028 Na + 0,908 □ + 0,064 K | 4,342 Ca + 2,658 Na | 20,480 Mn + 18,664 Fe ²⁺ + 3,050 Mg + 0,806 Ca | 0,908 | 11,750 | 5,148 | 42,194 | 0 |
| Kiluli, Rwanda (11) | 8,762 Na + 1,052 □ + 0,186 K | 4,634 Ca + 2,184 Na + 0,182 Mn | 24,370 Fe ²⁺ + 16,716 Mn + 1,814 Mg + 0,062 Al ³⁺ + 0,038 Zn | 1,052 | 11,132 | 4,634 | 43,120 | 0,062 |
| Nyakishozua (Kabira, Ouganda) (11) | 9,166 Na + 0,568 □ + 0,266 K | 4,736 Ca + 2,264 Na | 23,418 Mn + 16,936 Fe ²⁺ + 1,554 Fe ³⁺ + 0,630 Ca + 0,462 Li | 0,568 | 12,158 | 5,366 | 40,354 | 1,554 |
| Rusororo (Rwanda) (11) | 10,548 Na + 0,040 K | 5,208 Ca + 1,270 Na + 0,522 Mn | 24,728 Mn + 17,912 Fe ²⁺ + 0,204 Mg + 0,156 Zn | 0 | 11,858 | 5,208 | 43,522 | 0 |
| Buranga (Rwanda) (11) | 7,858 Na + 2,142 □ | 4,088 Ca + 2,912 Na | 24,462 Mn + 14,914 Fe ²⁺ + 2,152 Fe ³⁺ + 0,842 Ca + 0,340 Mg + 0,290 Zn | 2,142 | 10,770 | 4,930 | 40,006 | 2,152 |

Tableau 82 (suite).- Répartition des cations dans des *fillowites* naturelles et synthétiques, de formule générale $X_{10}Y_7Z_3(PO_4)_{36}$.

| Provenance ou composition | X | Y | Z | $\Sigma \square$ | $\Sigma M'$ | ΣCa^{2+} | ΣM^{2+} | ΣM^{3+} |
|---|-----------------------------------|---|--|------------------|-------------|------------------|-----------------|-----------------|
| Midnight Owl (Arizona, USA) (11) | 11,114 Na + 0,026 K | 4,072 Ca + 2,206 Na + 0,722 Mn | 41,008 Mn + 1,572 Fe ²⁺ + 0,420 Mg | 0 | 13,346 | 4,072 | 43,722 | 0 |
| Météorite Carlton (IICD) (12) | 10,06 Na | 5,88 Ca + 0,56 Na + 0,24 Mn + 0,32 Fe ²⁺ | 41,76 Mg + 1,24 Fe ²⁺ | 0 | 10,62 | 5,88 | 43,56 | 0 |
| Météorite Grant (IIB) (13) | 9,34 Na + 0,06 K + 0,60 \square | 3,60 Mn + 2,78 Na + 0,62 Fe ²⁺ | 42,94 Fe ²⁺ + 0,06 Cr ³⁺ | 0,60 | 12,18 | 0 | 47,16 | 0,06 |
| Loch Quoich (Ecosse) (14) | 8,320 Na + 1,680 \square | 6,320 Ca + 0,350 Na + 0,330 Mn | 20,846 Fe ²⁺ + 18,294 Mg + 3,86 Mn | 1,680 | 8,670 | 6,320 | 43,330 | 0 |
| Na ₂ Ca ₂ Cd ₂ Mg ₄ (PO ₄) ₆ (15) | 10 Na | 5 Ca + 2 Na | 24 Mg + 12 Cd + 7 Ca | 0 | 12 | 12 | 36 | 0 |
| Na _{2,61} Mn _{0,19} Fe ²⁺ _{0,31} Fe ³⁺ _{0,80} (PO ₄) ₆ (H.046) (16) | 9,46 Na + 0,54 \square | 6,20 Na + 0,80 Mn | 36,34 Mn + 4,80 Fe ³⁺ + 1,86 Fe ²⁺ | 0,54 | 15,66 | 0 | 39 | 4,80 |
| Na _{2,62} Mn _{5,20} Fe ²⁺ _{1,76} Fe ³⁺ _{0,49} (PO ₄) ₆ (H.026) (16) | 10,42 Na | 5,30 Na + 1,70 Mn | 29,50 Mn + 10,56 Fe ²⁺ + 2,94 Fe ³⁺ | 0 | 15,72 | 0 | 41,76 | 2,94 |
| Na ₂ Mn ₈ (PO ₄) ₆ (H.053 et FS41N) (16) (9) | 10 Na | 5 Mn + 2 Na | 43 Mn | 0 | 12 | 0 | 48 | 0 |
| Na ₂ Ca ₂ Mn ₂ Mg ₄ (PO ₄) ₆ (S.066) (16) | 10 Na | 5 Ca + 2 Na | 24 Mg + 12 Mn + 7 Ca | 0 | 12 | 12 | 36 | 0 |
| Na ₂ Ca ₂ Mn ₆ (PO ₄) ₆ (S.067) (16) | 10 Na | 5 Ca + 2 Na | 36 Mn + 7 Ca | 0 | 12 | 12 | 36 | 0 |
| Na ₄ Cd ₄ Sc ₂ (PO ₄) ₆ (S.100) (16) | 10 Na | 7 Na | 24 Cd + 12 Sc + 7 Na | 0 | 24 | 0 | 24 | 12 |
| Na _{2,36} Mn _{7,19} (PO ₄) _{4,74} (HPO ₄) _{1,26} (FH1) (9) | 7,314 Na + 2,686 \square | 6,860 Na + 0,140 Mn | 43 Mn | 2,686 | 14,174 | 0 | 43,140 | 0 |
| Na _{2,19} Mn _{7,69} (PO ₄) _{5,57} (HPO ₄) _{0,43} (FH2) (9) | 9,268 Na + 0,732 \square | 3,848 Na + 3,152 Mn | 43 Mn | 0,732 | 13,116 | 0 | 46,152 | 0 |
| Na _{2,34} (Mn _{6,65} Fe ³⁺ _{0,53})(PO ₄) _{5,23} (HPO ₄) _{0,77} (FH3) (9) | 7,138 Na + 2,862 \square | 6,914 Na + 0,086 Mn | 39,814 Mn + 3,186 Fe ³⁺ | 2,862 | 14,052 | 0 | 39,900 | 3,186 |
| Na _{2,16} (Mn _{5,637} Fe ³⁺ _{0,634} Fe ²⁺ _{1,333})(PO ₄) ₆ (FH4) (9) | 8,566 Na + 1,434 \square | 4,376 Na + 2,624 Mn | 31,198 Mn + 7,998 Fe ²⁺ + 3,804 Fe ³⁺ | 1,434 | 12,942 | 0 | 41,820 | 3,804 |
| Na _{2,517} (Mn _{4,82} Fe ²⁺ _{1,51} Fe ³⁺ _{0,94})(PO ₄) ₆ (FH5) (9) | 8,734 Na + 1,266 \square | 6,368 Na + 0,632 Mn | 28,300 Mn + 9,060 Fe ²⁺ + 5,640 Fe ³⁺ | 1,266 | 15,102 | 0 | 37,992 | 5,640 |
| Na _{2,26} (Mn _{4,88} Fe ²⁺ _{2,09} Fe ³⁺ _{0,60})(PO ₄) ₆ (FH6) (9) | 8,968 Na + 1,032 \square | 4,580 Na + 2,420 Mn | 26,860 Mn + 12,528 Fe ²⁺ + 3,612 Fe ³⁺ | 1,032 | 13,548 | 0 | 41,808 | 3,612 |
| Na _{2,24} (Mn _{3,17} Fe ²⁺ _{3,79} Fe ³⁺ _{0,61})(PO ₄) ₆ (FH8) (9) | 8,902 Na + 1,098 \square | 4,562 Na + 2,438 Mn | 22,746 Fe ²⁺ + 16,594 Mn + 3,660 Fe ³⁺ | 1,098 | 13,464 | 0 | 41,778 | 3,660 |

Tableau 82 (suite).- Répartition des cations dans des *fillowites* naturelles et synthétiques, de formule générale $X_{10}Y_7Z_{43}(PO_4)_{36}$.

| Provenance ou composition | X | Y | Z | $\Sigma \square$ | ΣM^{2+} | ΣCa^{2+} | ΣM^{3+} | ΣM^{4+} |
|---|----------------------------|---------------------|---|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|
| $Na_{2,16}Mn_{7,42}(PO_4)_{5,01}(HPO_4)_{0,99}$ (FH11) (9) | 7,510 Na + 2,490 \square | 5,450 Na + 1,550 Mn | 43 Mn | 2,490 | 12,960 | 0 | 44,550 | 0 |
| $Na_{2,05}Mn_{7,66}(PO_4)_{5,36}(HPO_4)_{0,64}$ (FH12) (9) | 8,260 Na + 1,740 \square | 4,040 Na + 2,960 Mn | 43 Mn | 1,740 | 12,300 | 0 | 45,960 | 0 |
| $Na_{2,26}(Mn_{6,72}Fe_{0,691}^{3+})(PO_4)_{5,77}(HPO_4)_{0,23}$ (FH13) (9) | 7,996 Na + 2,004 \square | 5,552 Na + 1,448 Mn | 38,854 Mn + 4,146 Fe^{3+} | 2,004 | 13,548 | 0 | 40,302 | 4,146 |
| $Na_{2,17}(Mn_{6,26}Fe_{0,42}^{3+}Fe_{0,82}^{2+})(PO_4)_6$ (FH14) (9) | 8,050 Na + 1,950 \square | 5 Na + 2 Mn | 35,542 Mn + 2,508 Fe^{2+} + 4,950 Fe^{3+} | 1,950 | 13,050 | 0 | 40,050 | 4,950 |
| $Na_{2,24}(Mn_{4,89}Fe_{2,09}^{3+}Fe_{1,35}^{2+})(PO_4)_6$ (FH15) (9) | 6,658 Na + 3,342 \square | 6,758 Na + 0,242 Mn | 29,104 Mn + 8,106 Fe^{3+} + 5,790 Fe^{2+} | 3,342 | 13,416 | 0 | 35,136 | 8,106 |
| $Na_{2,51}(Mn_{3,39}Fe_{2,12}^{3+}Fe_{1,48}^{2+})(PO_4)_6$ (FH16) (9) | 9,072 Na + 0,928 \square | 5,018 Na + 1,982 Mn | 20,370 Mn + 12,750 Fe^{2+} + 8,898 Fe^{3+} + 0,982 Na | 0,928 | 15,072 | 0 | 35,102 | 8,898 |
| $Na_{2,18}(Mn_{3,98}Fe_{1,91}^{3+}Fe_{1,35}^{2+})(PO_4)_6$ (FH17) (9) | 6,508 Na + 3,492 \square | 6,584 Na + 0,416 Mn | 23,464 Mn + 11,460 Fe^{2+} + 8,076 Fe^{3+} | 3,492 | 13,092 | 0 | 35,340 | 8,076 |
| $Na_{2,21}Mn_{7,60}(PO_4)_{5,45}(HPO_4)_{0,55}$ (FH21) (9) | 8,872 Na + 1,128 \square | 4,418 Na + 2,582 Mn | 43 Mn | 1,128 | 13,290 | 0 | 45,582 | 0 |
| $Na_{2,35}(Mn_{7,14}Fe_{0,40}^{3+}Fe_{0,08}^{2+})(PO_4)_6$ (FH22) (9) | 9,832 Na + 0,168 \square | 4,292 Na + 2,708 Mn | 40,120 Mn + 2,418 Fe^{3+} + 0,462 Fe^{2+} | 0,168 | 14,124 | 0 | 43,290 | 2,418 |
| $Na_{2,30}(Mn_{5,38}Fe_{1,85}^{3+}Fe_{0,41}^{2+})(PO_4)_6$ (FH24) (9) | 9,652 Na + 0,348 \square | 4,136 Na + 2,864 Mn | 29,434 Mn + 11,076 Fe^{2+} + 2,490 Fe^{3+} | 0,348 | 13,788 | 0 | 43,374 | 2,490 |
| $Na_{2,30}(Mn_{6,25}Mg_{0,81}Fe_{0,37}^{3+})(PO_4)_{5,53}(HPO_4)_{0,47}$ (FH34) (9) | 8,398 Na + 1,602 \square | 5,414 Na + 1,586 Mn | 35,914 Mn + 4,884 Mg + 2,202 Fe^{3+} | 1,602 | 13,812 | 0 | 42,384 | 2,202 |
| $Na_{2,17}(Mn_{5,58}Mg_{1,22}Fe_{0,67}^{3+}Fe_{0,11}^{2+})(PO_4)_6$ (FH38) (9) | 8,494 Na + 1,506 \square | 4,532 Na + 2,468 Mn | 30,988 Mn + 7,314 Mg + 4,032 Fe^{3+} + 0,666 Fe^{2+} | 1,506 | 13,026 | 0 | 41,436 | 4,032 |
| $Na_{2,32}(Mn_{6,39}Mg_{0,83}Fe_{0,20}^{3+})(PO_4)_{5,36}(HPO_4)_{0,64}$ (FH39) (9) | 8,422 Na + 1,578 \square | 5,480 Na + 1,520 Mn | 36,832 Mn + 4,956 Mg + 1,212 Fe^{3+} + 0,528 Fe^{2+} | 1,578 | 13,902 | 0 | 43,308 | 1,212 |
| $Na_{2,19}(Mn_{5,99}Mg_{1,19}Fe_{0,42}^{3+}Fe_{0,09}^{2+})(PO_4)_6$ (FH40) (9) | 9,310 Na + 0,690 \square | 3,854 Na + 3,146 Mn | 32,770 Mn + 7,152 Mg + 2,550 Fe^{3+} + 0,528 Fe^{2+} | 0,690 | 13,164 | 0 | 43,596 | 2,550 |
| $Na_{2,13}(Mn_{5,51}Mg_{1,26}Fe_{0,49}^{3+}Fe_{0,45}^{2+})(PO_4)_6$ (FH41) (9) | 9,052 Na + 0,948 \square | 3,740 Na + 3,260 Mn | 29,818 Mn + 7,560 Mg + 2,934 Fe^{2+} + 2,688 Fe^{3+} | 0,948 | 12,792 | 0 | 43,572 | 2,688 |

Tableau 82 (suite). - Répartition des cations dans des *fillowites* naturelles et synthétiques, de formule générale $X_{10}Y_7Z_{43}(PO_4)_{36}$.

| Provenance ou composition | X | Y | Z | $\Sigma \square$ | ΣNa^+ | ΣCa^{2+} | ΣM^{2+} | ΣM^{3+} |
|---|--------------------|--------------------------------|--|------------------|---------------|------------------|-----------------|-----------------|
| $Na_{2,01}Ca_{0,74}(Mn_{4,26}Mg_{1,41}Fe^{3+}_{0,99}Fe^{2+}_{0,10})(PO_4)_6$ (FH46) (9) | 7,060 Na + 2,940 □ | 5,012 Na + 1,988 Ca | 25,560 Mn + 8,466 Mg + 5,952 Fe^{3+} + 2,434 Ca + 0,588 Fe^{2+} | 2,940 | 12,072 | 4,422 | 34,614 | 5,952 |
| $Na_{2,02}Ca_{0,72}(Mn_{3,80}Mg_{1,40}Fe^{2+}_{0,95}Fe^{3+}_{0,75})(PO_4)_6$ (FH47) (9) | 7,822 Na + 2,178 □ | 4,304 Na + 2,696 Ca | 22,824 Mn + 8,400 Mg + 5,688 Fe^{2+} + 4,482 Fe^{3+} + 1,606 Ca | 2,178 | 12,126 | 4,302 | 36,912 | 4,482 |
| $Na_{1,94}Ca_{0,75}(Mn_{4,22}Mg_{1,67}Fe^{3+}_{0,68}Fe^{2+}_{0,37})(PO_4)_6$ (FH48) (9) | 7,786 Na + 2,214 □ | 3,830 Na + 3,170 Ca | 25,326 Mn + 10,032 Mg + 4,062 Fe^{3+} + 2,238 Fe^{2+} + 1,342 Ca | 2,214 | 11,616 | 4,512 | 37,596 | 4,062 |
| $Na_{1,73}Ca_{0,79}(Mn_{4,24}Mg_{1,79}Fe^{3+}_{0,72}Fe^{2+}_{0,24})(PO_4)_6$ (FH49) (9) | 7,018 Na + 2,982 □ | 3,656 Ca + 3,344 Na | 25,458 Mn + 10,716 Mg + 4,326 Fe^{3+} + 1,416 Fe^{2+} + 1,084 Ca | 2,982 | 10,362 | 4,740 | 37,590 | 4,326 |
| $Na_{2,19}Ca_{0,56}(Mn_{5,93}Mg_{0,72}Fe^{3+}_{0,19})(PO_4)_{5,19}(HPO_4)_{0,81}$ (FH50) (9) | 7,552 Na + 2,448 □ | 5,564 Na + 1,436 Ca | 35,562 Mn + 4,338 Mg + 1,942 Ca + 1,158 Fe^{3+} | 2,448 | 13,116 | 3,378 | 39,900 | 1,158 |
| $Na_{2,04}Ca_{0,67}(Mn_{5,56}Mg_{0,96}Fe^{3+}_{0,37})(PO_4)_{5,52}(HPO_4)_{0,48}$ (FH51) (9) | 7,576 Na + 2,424 □ | 4,646 Na + 2,354 Ca | 33,360 Mn + 5,784 Mg + 2,214 Fe^{3+} + 1,642 Ca | 2,424 | 12,222 | 3,996 | 39,144 | 2,214 |
| $Na_{1,95}Ca_{0,70}(Mn_{5,60}Mg_{0,96}Fe^{3+}_{0,37})(PO_4)_{5,56}(HPO_4)_{0,44}$ (FH52) (9) | 7,342 Na + 2,658 □ | 2,774 Ca + 4,226 Na | 33,612 Mn + 5,736 Mg + 2,250 Fe^{3+} + 1,402 Ca | 2,658 | 11,568 | 4,176 | 39,348 | 2,250 |
| $Na_{1,95}Ca_{0,82}(Mn_{5,28}Mg_{1,25}Fe^{3+}_{0,32}Fe^{2+}_{0,19})(PO_4)_6$ (FH53) (9) | 8,908 Na + 1,092 □ | 4,196 Ca + 2,804 Na | 31,668 Mn + 7,518 Mg + 1,896 Fe^{3+} + 1,170 Fe^{2+} + 0,748 Ca | 1,092 | 11,712 | 4,944 | 40,356 | 1,896 |
| $Na_{2,48}Ca_{0,07}(Mn_{6,88}Mg_{0,27}Fe^{3+}_{0,06})(PO_4)_{5,11}(HPO_4)_{0,89}$ (FH55) (9) | 8,584 Na + 1,416 □ | 6,290 Na + 0,414 Ca + 0,296 Mn | 40,996 Mn + 1,626 Mg + 0,378 Fe^{3+} | 1,416 | 14,874 | 0,414 | 42,918 | 0,378 |
| $Na_{2,08}Ca_{0,83}(Mn_{4,46}Mg_{2,37}Fe^{2+}_{0,27}Fe^{3+}_{0,02})(PO_4)_6$ (FH57) (9) | 10,162 Na | 4,700 Ca + 2,300 Na | 26,736 Mn + 14,232 Mg + 1,602 Fe^{2+} + 0,286 Ca + 0,144 Fe^{3+} | 0 | 12,462 | 4,986 | 42,570 | 0,144 |
| $Na_{2,47}(Mn_{6,58}Mg_{0,60})(PO_4)_{4,87}(HPO_4)_{1,13}$ (FH70) (9) | 7,936 Na + 2,064 □ | 6,878 Na + 0,122 Mn | 39,376 Mn + 3,624 Mg | 2,064 | 14,814 | 0 | 43,122 | 0 |
| $Na_{2,38}(Mn_{6,75}Mg_{0,55})(PO_4)_6$ (FH71) (9) | 8,080 Na + 1,920 □ | 6,188 Na + 0,812 Mn | 39,670 Mn + 3,330 Mg | 1,920 | 14,268 | 0 | 43,812 | 0 |
| $Na_{2,53}(Mn_{5,64}Mg_{1,54})(PO_4)_{5,96}(HPO_4)_{0,04}$ (FH72) (9) | 8,266 Na + 1,734 □ | 6,914 Na + 0,086 Mn | 33,754 Mn + 9,246 Mg | 1,734 | 15,180 | 0 | 43,086 | 0 |
| $Na_{2,60}(Mn_{5,45}Mg_{1,69})(PO_4)_{4,93}(HPO_4)_{1,07}$ (FH73) (9) | 8,428 Na + 1,572 □ | 7 Na | 32,718 Mn + 10,128 Mg + 0,154 Na | 1,572 | 15,582 | 0 | 42,846 | 0 |

Tableau 82 (suite). Répartition des cations dans des *fillowites* naturelles et synthétiques, de formule générale $X_{10}Y_7Z_{43}(PO_4)_{36}$.

| Provenance ou composition | X | Y | Z | $\Sigma \square$ | ΣM^+ | ΣCa^{2+} | ΣM^{2+} | ΣM^{3+} |
|---|---------------------|--|---|------------------|--------------|------------------|-----------------|-----------------|
| $Na_2Mn_8(PO_4)_6$ (H.053 et FS47N) (16) (9) | 10 Na | 5 Mn + 2 Na | 43 Mn | 0 | 12 | 0 | 48 | 0 |
| $Na_2CaMn_7(PO_4)_6$ (S.068 et FS47N) (16) (9) | 10 Na | 5 Ca + 2 Na | 42 Mn + 1 Ca | 0 | 12 | 6 | 42 | 0 |
| $Na_2(Mn_6Ca_2)(PO_4)_6$ (FS66N) (9)** | 10 Na | 5 Ca + 2 Na | 36 Mn + 7 Ca | 0 | 12 | 12 | 36 | 0 |
| $Na_2Ca(Mn_6Mg)(PO_4)_6$ (FS58N) (9) | 10 Na | 5 Ca + 2 Na | 36 Mn + 6 Mg + 1 Ca | 0 | 12 | 6 | 42 | 0 |
| $Na_2Ca(Mn_5Mg_2)(PO_4)_6$ (FS143N) (9) | 10 Na | 5 Ca + 2 Na | 30 Mn + 12 Mg + 1 Ca | 0 | 12 | 6 | 42 | 0 |
| $Na_2Ca(Mn_4Mg_3)(PO_4)_6$ (FS155N) (9) | 10 Na | 5 Ca + 2 Na | 24 Mn + 18 Mg + 1 Ca | 0 | 12 | 6 | 42 | 0 |
| $Na_2Ca(Mn_3Mg_4)(PO_4)_6$ (FS184N) (9) | 10 Na | 5 Ca + 2 Na | 24 Mg + 18 Mn + 1 Ca | 0 | 12 | 6 | 42 | 0 |
| $Na_2Cd_2(Mn_4Mg_2)(PO_4)_6$ (FS154N) (9) | 10 Na | 5 Cd + 2 Na | 24 Mn + 12 Mg + 7 Cd | 0 | 12 | 0 | 48 | 0 |
| $Na_2Cd(Mn_6Mg)(PO_4)_6$ (FS142N) (9) | 10 Na | 5 Cd + 2 Na | 36 Mn + 6 Mg + 1 Cd | 0 | 12 | 0 | 48 | 0 |
| $Na_2Cd(Mn_5Mg_2)(PO_4)_6$ (FS153N) (9) | 10 Na | 5 Cd + 2 Na | 30 Mn + 12 Mg + 1 Cd | 0 | 12 | 0 | 48 | 0 |
| $Na_2(Mn_4Cd_4)(PO_4)_6$ (FS73N) (9)** | 10 Na | 5 Cd + 2 Na | 30 Mn + 13 Cd | 0 | 12 | 0 | 48 | 0 |
| $Na_2(Mn_7Ni)(PO_4)_6$ (FS204N) (9) | 10 Na | 5 Mn + 2 Na | 37 Mn + 6 Ni | 0 | 12 | 0 | 48 | 0 |
| $Na_2(Mn_7Zn)(PO_4)_6$ (FS229N) (9) | 10 Na | 5 Mn + 2 Na | 37 Mn + 6 Zn | 0 | 12 | 0 | 48 | 0 |
| $Na_2Ca_2(Mn_4Zn_2)(PO_4)_6$ (FS151N) (9) | 10 Na | 5 Ca + 2 Na | 24 Mn + 12 Zn + 7 Ca | 0 | 12 | 12 | 36 | 0 |
| $(Na_{0,75}Ag_{0,25})_2Mn_8(PO_4)_6$ (FS215N) (9) | 7 Na + 3 Ag | 5 Mn + 2 Na | 43 Mn | 0 | 12 | 0 | 48 | 0 |
| $(Na_{0,75}Ag_{0,25})_2CaMn_7(PO_4)_6$ (FS219N) (9) | 7 Na + 3 Ag | 5 Ca + 2 Na | 42 Mn + 1 Ca | 0 | 12 | 6 | 42 | 0 |
| $(Na_{0,5}Ag_{0,5})_2CaMn_7(PO_4)_6$ (FS245N) (9) | 6 Ag + 4 Na | 5 Ca + 2 Na | 42 Mn + 1 Ca | 0 | 12 | 6 | 42 | 0 |
| $(Na_{0,75}Li_{0,25})_2CaMn_7(PO_4)_6$ (FS217N) (9) | 9 Na + 1 Ca | 5 Ca + 2 Mn | 40 Mn + 3 Li | 0 | 12 | 6 | 42 | 0 |
| $(Na_{0,9}K_{0,1})_2CaMn_7(PO_4)_6$ (FS272N) (9) | 8,8 Na + 1,2 K | 5 Ca + 2 Na | 42 Mn + 1 Ca | 0 | 12 | 6 | 42 | 0 |
| $Na_2(Mn_{7,7}Y_{0,2})(PO_4)_6$ (FS262N) (9) | 9,4 Na + 0,6 Y | 4,4 Mn + 2,6 Na | 41,8 Mn + 1,2 Y ³⁺ | 0,6 | 12 | 0 | 46,2 | 1,2 |
| $Na_2(Mn_{7,4}Al_{0,4})(PO_4)_6$ (FS186N) (9) | 8,8 Na + 1,2 Al | 3,8 Mn + 3,2 Na | 40,6 Mn + 2,4 Al ³⁺ | 1,2 | 12 | 0 | 44,4 | 2,4 |
| $Na_2Ca(Mn_{6,25}Al_{0,5})(PO_4)_6$ (FS257N) (9) | 8,5 Na + 1,5 Al | 3,5 Ca + 3,5 Na | 37,5 Mn + 3 Al ³⁺ + 2,5 Ca | 1,5 | 12 | 6 | 37,5 | 3 |
| $Na_2Ca(Mn_{6,25}Sc_{0,5})(PO_4)_6$ (FS253N) (9) | 8,5 Na + 1,5 Sc | 3,5 Ca + 3,5 Na | 37,5 Mn + 3 Sc ³⁺ + 2,5 Ca | 1,5 | 12 | 6 | 37,5 | 3 |
| $Na_{2,5}Mn_7Sc_{0,5}(PO_4)_6$ (FS209N) (9) | 10 Na | 5 Na + 2 Mn | 40 Mn + 3 Sc ³⁺ | 0 | 15 | 0 | 42 | 3 |
| $Na_3Mn_6Sc(PO_4)_6$ (FS210N) (9) | 10 Na | 7 Na | 36 Mn + 6 Sc ³⁺ + 1 Na | 0 | 18 | 0 | 36 | 6 |
| $Na_{2,6}Mn_{5,6}Cd_{1,2}Sc_{0,6}(PO_4)_6$ (FS150N) (9) | 10 Na | 5,6 Na + 1,4 Cd | 33,6 Mn + 5,8 Cd + 3,6 Sc ³⁺ | 0 | 15,6 | 0 | 40,8 | 3,6 |
| $Na_3Mn_4Cd_5Sc(PO_4)_6$ (FS129N) (9) | 10 Na | 7 Na | 24 Mn + 12 Cd + 6 Sc ³⁺ + 1 Na | 0 | 18 | 0 | 36 | 6 |
| $Na_{2,11}(Mn^{2+}_{7,30}Fe^{3+}_{0,22}Mn^{3+}_{0,20})(PO_4)_6$ (9) | 9,016 Na + 0,984 Fe | 3,626 Na + 3,374 Mn ²⁺ + 1,176 Mn ³⁺ | 40,432 Mn ²⁺ + 1,392 Fe ³⁺ + 1,176 Mn ³⁺ | 0,984 | 12,642 | 0 | 43,806 | 2,568 |

Tableau 82 (suite).- Répartition des cations dans des *fillowites* naturelles et synthétiques, de formule générale $X_{10}Y_7Z_{43}(PO_4)_{36}$.

- (1) Araki & Moore, 1981*
- (2) Domanskii *et al.*, 1983* (synthèse)
- (3) Steele, 1994*
- (4) Ma *et al.*, 2005*
- (5) Keller *et al.*, 2006* (synthèse)
- (6) Grew *et al.*, 2006*
- (7) Hatert *et al.*, 2009* (synthèse)
- (8) Jerbi *et al.*, 2010* (synthèse)
- (9) Ce travail (synthèse)
- (10) Corbella & Melgarejo, 1990
- (11) Fransolet *et al.*, 1998
- (12) McCoy *et al.*, 1994
- (13) Olsen & Steele, 1997
- (14) Livingstone, 1980
- (15) Antenucci *et al.*, 1996 (synthèse)
- (16) Hatert, 2002 (synthèse)

* = composés dont l'affinement structural a été réalisé

** = composé impur mais dont la composition est proche d'une *fillowite* pure

X = Na21, Na13 et Na31

Y = Na12, Mn1

Z = Mn2 à Mn11

Na sur d'autres sites que les sites X

Ca sur d'autres sites que les sites Y

Mn sur d'autres sites que les sites Z

Lacunes

Cations trivalents

Tableau 83.- Répartition des cations dans les *fillowites* dont l'affinement structural a été réalisé.

| M. | Sites | Araki & Moore (1981) Na ₂ Ca(Mn,Fe) ²⁺ ₇ (PO ₄) ₆ | Domanskii <i>et al.</i> (1983) Na ₄ Ca ₄ Mg ₂₁ (PO ₄) ₁₈ | Steele (1994) Na _{1,33} Ca _{1,33} Mg ₇ (PO ₄) ₆ | Ma <i>et al.</i> (2005) Na ₂ Ca(Mn ₄ Mg ₂ Fe)(PO ₄) ₆ | Keller <i>et al.</i> (2006) Na(Na ₁ Mn) ₇ Mn ₂₂ (PO ₄) ₁₈ ·0,5H ₂ O |
|----|-------|--|--|--|--|---|
| 18 | Na12 | 0,65(1) Ca + 0,35(1) Na | 1 Ca | 0,69 Ca + 0,31 Na | 1 Ca | 0,58(2) Na |
| 18 | Mn12 | - | - | - | - | 0,42(2) Mn |
| 3 | Mn1 | 0,62(3) Mn + 0,38(3) Ca | 1 Ca | 1 Ca | 1 Mn | 1 Mn |
| 3 | Mn2 | 1 Mn | 1 Ca | 1 Mg | 1 Mn | 1 Mn |
| 6 | Mn3 | 1 Fe ²⁺ | 1 Mg | 1 Mg | 1 Mg | 1 Mn |
| 6 | Mn4 | 1 Fe ²⁺ | 1 Mg | 1 Mg | 1 Mg | 1 Mn |
| 6 | Mn5 | 1 Mn | 1 Mg | 1 Mg | 1 Mg | 1 Mn |
| 18 | Mn6 | 1 Mn | 1 Mg | 1 Mg | 1 Mn | 1 Mn |
| 18 | Mn7 | 1 Mn | 1 Mg | 1 Mg | 1 Mn | 1 Mn |
| 18 | Mn8 | 0,67 Fe ²⁺ + 0,33 Mn | 1 Mg | 1 Mg | 1 Fe | 1 Mn |
| 18 | Mn9 | 1 Mn | 1 Mg | 1 Mg | 1 Mn | 1 Mn |
| 18 | Mn10 | 1 Mn | 1 Mg | 1 Mg | 1 Mn | 1 Mn |
| 18 | Mn11 | 1 Mn | 1 Mg | 1 Mg | 1 Mn | 1 Mn |
| 6 | Na13 | 0,91(2) Na + 0,09(2) Ca | - | 0,81 Na | 1 Na | 0,28(1) Na + 0,05(1) Mn |
| 6 | Na21 | 0,90(2) Na + 0,10(2) Ca | 1 Na | 1 Na | 1 Na | 1 Na |
| 18 | Na31 | 1 Na | 1 Na | 1 Na | 1 Na | 0,93(2) Na + 0,07(2) Mn |

M. : Multiplicité

Tableau 83 (suite).- Répartition des cations dans les *fillowites* dont l'affinement structural a été réalisé.

| M. | Sites | Grew <i>et al.</i> (2006) (Y,Ca) ₂ Na ₆ (Ca,Na) ₈ (Mg,Fe) ₄₃ (PO ₄) ₃₆ | Rondeux (2006) Na ₂ Mn ₈ (PO ₄) ₆ | Hatert <i>et al.</i> (2009) Na ₁₀ (Na,Mn) ₇ Mn ₄₃ (PO ₄) ₃₆ | Jerbi <i>et al.</i> (2010) Na _{2,5} Y _{0,5} Mg ₇ (PO ₄) ₆ |
|----|-------|--|---|--|--|
| 18 | Na12 | 0,581 Ca + 0,419 Na | 1 Na | 0,982 Na | 0,83 Na + 0,17 Y |
| 18 | Mn12 | - | - | - | - |
| 3 | Mn1 | 0,678 Y + 0,264 Ca + 0,060 Yb | 1 Mn | 1 Mn | 1 Y |
| 3 | Mn2 | 0,510 Fe ²⁺ + 0,492 Mg | 1 Mn | 0,666 Mn + 0,334 Na | 1 Y |
| 6 | Mn3 | 0,975 Mg + 0,027 Fe ²⁺ | 1 Mn | 0,894 Mn | 1 Mg |
| 6 | Mn4 | 0,969 Mg + 0,033 Fe ²⁺ | 1 Mn | 0,977 Na | 1 Mg |
| 6 | Mn5 | 0,999 Mg | 1 Mn | 1 Mn | 1 Mg |
| 18 | Mn6 | 0,720 Mg + 0,280 Fe ²⁺ | 1 Mn | 0,985 Mn | 1 Mg |
| 18 | Mn7 | 0,545 Mg + 0,455 Fe ²⁺ | 1 Mn | 1 Mn | 1 Mg |
| 18 | Mn8 | 0,888 Mg + 0,112 Fe ²⁺ | 1 Mn | 0,988 Mn | 1 Mg |
| 18 | Mn9 | 0,626 Mg + 0,374 Fe ²⁺ | 1 Mn | 1 Mn | 1 Mg |
| 18 | Mn10 | 0,792 Mg + 0,208 Fe ²⁺ | 1 Mn | 1 Mn | 1 Mg |
| 18 | Mn11 | 0,669 Mg + 0,331 Fe ²⁺ | 1 Mn | 1 Mn | 1 Mg |
| 6 | Na13 | 0,063 Na | 0,72(7) Na + 0,28(7) Mn | 0,982 Mn | 1 Na |
| 6 | Na21 | 0,750 Ca + 0,312 Na | 1 Na | 1 Na | 1 Na |
| 18 | Na31 | 1,000 Na | 0,53(5) Mn + 0,47(5) Na | 0,654 Na + 0,343 Mn | 1 Na |

M. : Multiplicité

Tableau 83 (suite).- Répartition des cations dans les *fillowites* dont l'affinement structural a été réalisé.

| M. | Sites | Na ₂ Mn ₈ (PO ₄) ₆ Ce travail | Na ₂ (Mn ₇ Cd)(PO ₄) ₆ Ce travail | Na ₂ (Mn ₆ Cd ₂)(PO ₄) ₆ Ce travail | Na ₂ (Mn ₅ Cd ₃)(PO ₄) ₆ Ce travail |
|----|-------|---|---|---|---|
| 18 | Na12 | 1 Na | 0,61(1) Na + 0,39(1) Cd | 0,59(1) Na + 0,41(1) Cd | 0,55(1) Na + 0,45(1) Cd |
| 18 | Mn12 | - | - | - | - |
| 3 | Mn1 | 1 Mn | 0,90(3) Mn + 0,10(3) Cd | 0,66(4) Mn + 0,34(4) Cd | 0,52(4) Cd + 0,48(4) Mn |
| 3 | Mn2 | 1 Mn | 0,90(3) Mn + 0,10(3) Cd | 0,78(4) Mn + 0,22(4) Cd | 0,60(5) Mn + 0,40(5) Cd |
| 6 | Mn3 | 1 Mn | 1 Mn | 1 Mn | 0,66(3) Mn + 0,34(3) Cd |
| 6 | Mn4 | 1 Mn | 1 Mn | 1 Mn | 0,75(3) Mn + 0,25(3) Cd |
| 6 | Mn5 | 1 Mn | 1 Mn | 0,84(2) Mn + 0,16(2) Cd | 0,87(3) Mn + 0,13(3) Cd |
| 18 | Mn6 | 1 Mn | 0,91(1) Mn + 0,09(1) Cd | 0,86(2) Mn + 0,14(2) Cd | 0,64(2) Mn + 0,36(2) Cd |
| 18 | Mn7 | 1 Mn | 1 Mn | 0,85(2) Mn + 0,15(2) Cd | 0,68(2) Mn + 0,32(2) Cd |
| 18 | Mn8 | 1 Mn | 1 Mn | 1 Mn | 0,74(2) Mn + 0,26(2) Cd |
| 18 | Mn9 | 1 Mn | 1 Mn | 0,87(1) Mn + 0,13(1) Cd | 0,71(2) Mn + 0,29(2) Cd |
| 18 | Mn10 | 1 Mn | 1 Mn | 0,84(2) Mn + 0,16(2) Cd | 0,76(2) Mn + 0,24(2) Cd |
| 18 | Mn11 | 1 Mn | 1 Mn | 0,91(2) Mn + 0,09(2) Cd | 0,78(2) Mn + 0,22(2) Cd |
| 6 | Na13 | 0,69(6) Na + 0,31(6) Mn | 0,93(1) Na + 0,07(1) Cd | 0,87(2) Na + 0,13(2) Cd | 0,93(2) Na + 0,07(2) Cd |
| 6 | Na21 | 1 Na | 1 Na | 1 Na | 1 Na |
| 18 | Na31 | 0,43(5) Na + 0,57(5) Mn | 0,85(1) Na + 0,15(1) Cd | 0,83(1) Na + 0,17(1) Cd | 0,87(1) Na + 0,13(1) Cd |

M. : Multiplicité

14. Stabilité des composés à structure fillowite

Tout au long de ce travail, les synthèses ont permis de comprendre que les *fillowites* pures sont très difficiles à obtenir en raison de leur fourchette compositionnelle très réduite, ce qui peut expliquer leur rareté dans les pegmatites granitiques. L'abondance, relativement plus importante, des galileïtes et des johnsomervilleïtes dans les météorites peut également trouver une explication. En effet, les météorites sont caractérisées par un milieu réducteur qui empêche l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} . Or, les expériences ont démontré que la présence de Fe^{3+} favorise la formation d'*alluaudite* plutôt que celle de *fillowite*.

Dans ce travail, nous ne prétendons pas régler les problèmes complexes relatifs à la stabilité des minéraux du groupe de la fillowite, mais nous essayons d'amener des indications concernant leurs domaines de stabilité.

14.1 Stabilité du composé $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$

La synthèse du composé $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ par voie hydrothermale (entre 400 et 700°C / 1 kbar et à 500°C / 3 kbar) et par voie sèche (entre 725 et 900°C / 1 atm), prouve que la structure atomique de type fillowite est stable sur une gamme assez large de conditions P-T. Cette observation est en bon accord avec les résultats obtenus par Hatert (2002), qui a synthétisé la *fillowite* $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ à 400 et 600°C / 3,5 kbar, ainsi qu'à 800°C / 1 kbar. Il est toutefois difficile de comparer ces résultats avec les *fillowites* naturelles $[\text{Na}_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6]$, car celles-ci contiennent toujours du calcium et possèdent donc une composition en manganèse moins riche que ce composé de synthèse.

14.2 Stabilité des fillowites

La comparaison entre les diagrammes triangulaires Fe-Mn-Mg, reprenant les résultats des analyses chimiques à la microsonde électronique des *fillowites* obtenues par voie hydrothermale dans les systèmes Na-Mn- Fe^{2+} -Mg-(PO_4) et Na-Ca-Mn- Fe^{2+} -Mg-(PO_4) (Figures 108 et 109), avec le diagramme Fe-Mn-Mg des *fillowites* naturelles recensées dans la littérature (Figure 110) nous apprend que la majorité des composés de synthèse ont une composition chimique appartenant au domaine de stabilité des fillowites *sensu stricto*. Ces *fillowites* sont observées à toutes les températures (entre 400 et 700°C), ce qui démontre bien leur origine primaire.

Les composés synthétiques appartenant au domaine des fillowites *sensu stricto* sont enrichis en Mg par rapport aux fillowites naturelles, surtout dans le système avec Ca (Figures 108, 109 et 110). Concernant les *fillowites* présentes dans ce dernier, l'augmentation de la température favorise l'insertion d'une plus grande proportion de Mg (Figure 109).

Les composés appartenant au domaine des fillowites *s.s.* du système sans Ca ont un contenu en fer plus important que celles du système avec Ca. Cette observation peut être expliquée par la synthèse de la solution solide $\text{Na}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_8(\text{PO}_4)_6$ (système sans Ca), dans laquelle on observe les *fillowites* les plus riches en fer, alors que $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_7(\text{PO}_4)_6$ n'a pas été étudiée.

14.3 Stabilité des johnsomervilleites et galileiites

D'après les diagrammes triangulaires Fe-Mn-Mg de la Figure 108, l'incorporation du fer dans les composés à structure fillowite dans le système Na-Mn-Fe-Mg-(PO₄) est favorisée par l'augmentation de la température. En effet, ce n'est qu'entre 500 et 700°C qu'on synthétise des *galileiites*. Cependant, à 700°C, le contenu en Fe dans ces *galileiites* diminue, très certainement en raison de l'oxydation de Fe²⁺ en Fe³⁺ qui induit préférentiellement la synthèse d'*alluaudite*. Des *fillowites* sont observées dès 400°C (1 kbar), pour des compositions de départ relativement enrichies en fer [Na₂(Mn_{0,75}Fe_{0,25})₈(PO₄)₆, Na₂(Mn_{0,5}Fe_{0,5})₈(PO₄)₆, ...], alors que Hatert (2002) n'a obtenu de *fillowites* riches en fer [Na_{2,91}(Mn_{6,67}Fe²⁺_{1,18})(PO₄)₆], qu'au-dessus de 600°C (1 kbar). Cette différence peut s'expliquer par la composition de départ utilisée par cet auteur, qui était significativement enrichie en sodium par rapport aux compositions étudiées dans le cadre de ce travail.

Il est étrange de ne pas trouver de composés de synthèse appartenant au groupe de la johnsomervilleite (Figure 109), alors que la *galileiite* a été synthétisée (Figure 108). C'est très probablement parce que les bordures du diagramme Fe-Mn-Mg n'ont pas été étudiées en voie hydrothermale dans le système avec Ca. En effet, dans le système sans calcium investigué par cette technique, les seules *galileiites* observées appartiennent à la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Fe_x)₈(PO₄)₆.

Pour une composition de départ Na₂Fe²⁺₈(PO₄)₆, les phosphates à structure fillowite sont absents à 1 kbar, alors qu'ils apparaissent timidement lors des synthèses réalisées à 500°C / 3 kbar (Tableau 66 – voir 11.4). Ces résultats tendent à prouver le rôle joué par la pression sur l'incorporation du fer dans la structure fillowite. La *galileiite*, découverte dans une météorite métallique par Olsen & Steele (1997), aurait donc pu subir une pression relativement importante. Il faut toutefois rester prudent, car la température de formation des météorites métalliques, supérieure à 1200°C (Zanda & Rotaru, 1996), pourrait également favoriser l'incorporation du fer dans la structure. En effet, dans le système Na-Mn-Fe-Mg-(PO₄), l'augmentation de la température favorise l'insertion de Fe dans la structure fillowite, et ce, jusqu'à 600°C (Figure 84 – voir 11.3). La diminution de la teneur en fer dans les *fillowites* obtenues à 700°C est probablement liée à l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique, favorisant la synthèse d'*alluaudites*. La température très élevée de formation des météorites, milieux réducteurs empêchant cette oxydation, pourrait donc permettre l'insertion d'une quantité plus importante de fer dans les *fillowites*.

Les johnsomervilleites et les *galileiites*, essentiellement ferreuses, se forment préférentiellement dans des environnements réducteurs. Ceci explique pourquoi ces minéraux se rencontrent généralement dans les météorites ou dans certaines roches métamorphiques, plutôt que dans les pegmatites granitiques. En effet, la fugacité d'oxygène est très basse dans les météorites métalliques, à cause de la présence de fer métal et de nickel métal (Zanda & Rotaru, 1996). Le milieu réducteur favorise également la cristallisation d'autres phosphates ferreux, comme la mariçite, NaFe²⁺(PO₄), qui se rencontre aussi dans des roches métamorphiques (Sturman *et al.*, 1977). La mariçite est indicateur d'une basse fugacité d'oxygène (Hatert *et al.*, 2006). Dans les pegmatites granitiques, la présence d'*alluaudite*, Na₂MnFe²⁺Fe³⁺(PO₄)₃, témoigne d'une fugacité d'oxygène beaucoup plus élevée par rapport à celle rencontrée en contexte métamorphique ou dans les météorites (Hatert *et al.*, 2006). Les johnsomervilleites recensées dans les météorites sont plus riches en Fe que celles trouvées dans des milieux plus oxydants comme les pegmatites granitiques (Annexes 8). Cette constatation conforte donc bien le rôle important de la fugacité d'oxygène sur l'incorporation du fer dans la structure fillowite.

14.4 Stabilité des chladniite et stornesites-(Y)

Les essais de synthèse par voie hydrothermale dans les systèmes Na-Mn-Fe-Mg-(PO₄) et Na-Ca-Mn-Fe-Mg-(PO₄) ne produisent aucune *fillowite* localisée dans les domaines riches en Mg (Figures 108 et 109). Seules les synthèses par voie sèche ont permis l'incorporation d'une quantité importante de Mg dans la structure. Les *fillowites* riches en Mg ont été obtenues au départ de compositions initiales Na₂Mg₈(PO₄)₆ et Na₂CaMg₇(PO₄)₆, en association avec les impuretés Mg₂P₂O₇ ou NaMg₄(PO₄)₃.

Les essais réalisés selon les deux techniques de synthèse concordent et montrent que l'incorporation de magnésium dans la structure *fillowite* est favorisée par l'élévation de la température. Puisque nos expériences ont été réalisées à 1 atmosphère ou 1 kbar, l'insertion de Mg ne réclame pas obligatoirement une haute pression. La nécessité d'une température élevée n'est pas étonnante puisqu'on rencontre la chladniite, Na₂CaMg₇(PO₄)₆, (McCoy *et al.*, 1994), dans les météorites différenciées, formées à très haute température. Toutefois, nous ne savons rien sur les pressions mises en jeu lors de la formation de ces roches (Zanda & Rotaru, 1996).

La stornesite-(Y) s'est mise en place à 800-860°C / 6-7 kbar (Grew *et al.*, 2006), confirmant ainsi l'influence de la température sur la formation des *fillowites* magnésiennes. Les pressions exercées lors de la formation de ces roches indiquent bien qu'il ne faut pas écarter le rôle que celles-ci sont susceptibles de jouer dans l'incorporation de Mg dans la structure *fillowite*.

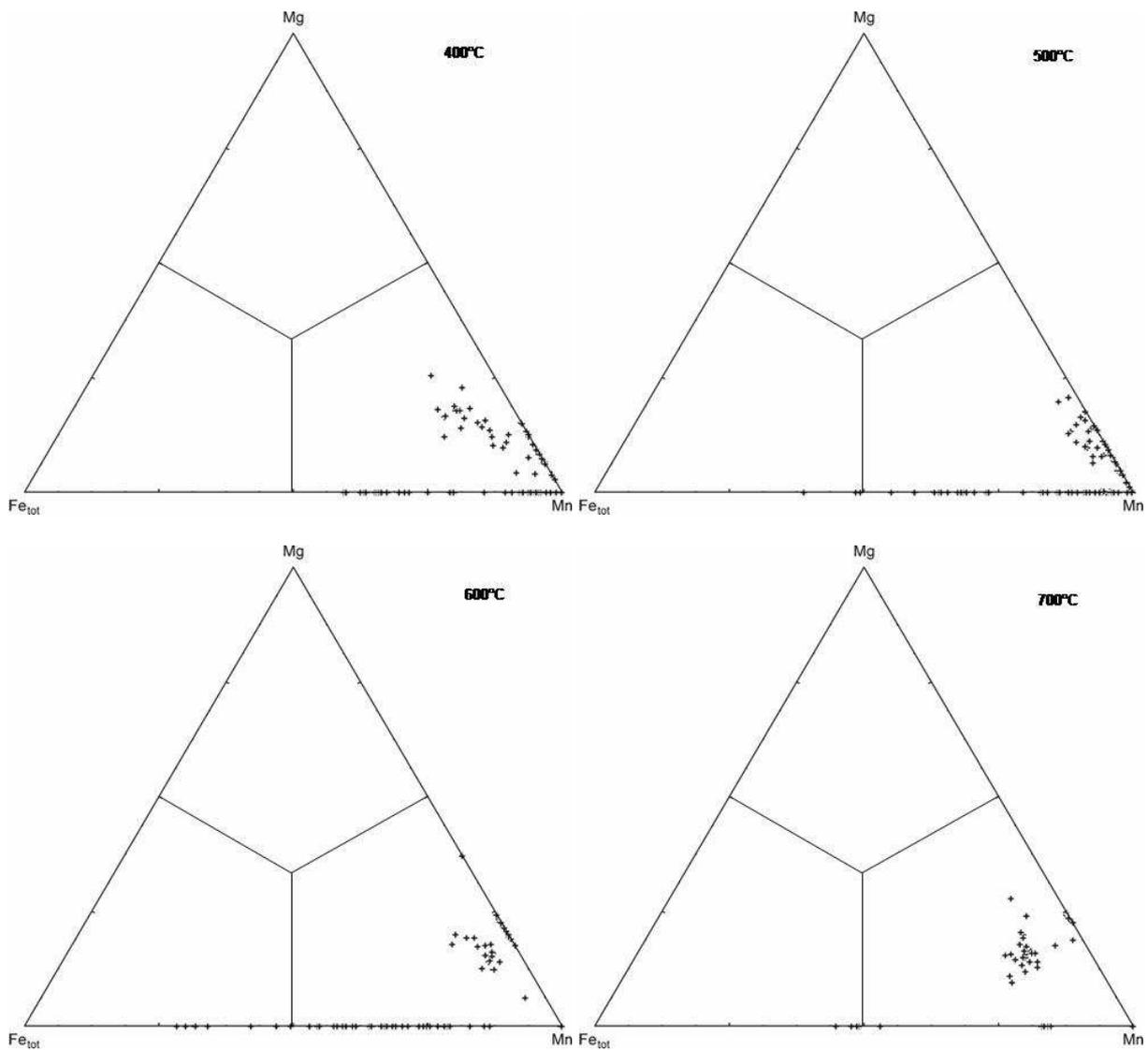


Figure 108.- Diagramme triangulaire Fe_{tot}-Mn-Mg, dans lequel ont été positionnés les résultats des analyses chimiques à la microsonde électronique des *fillowites* (+) des échantillons synthétisés à 400, 500, 600 et 700°C / 1 kbar, dans le système Na-Mn-Mg-Fe-(PO₄) (synthèse hydrothermale).

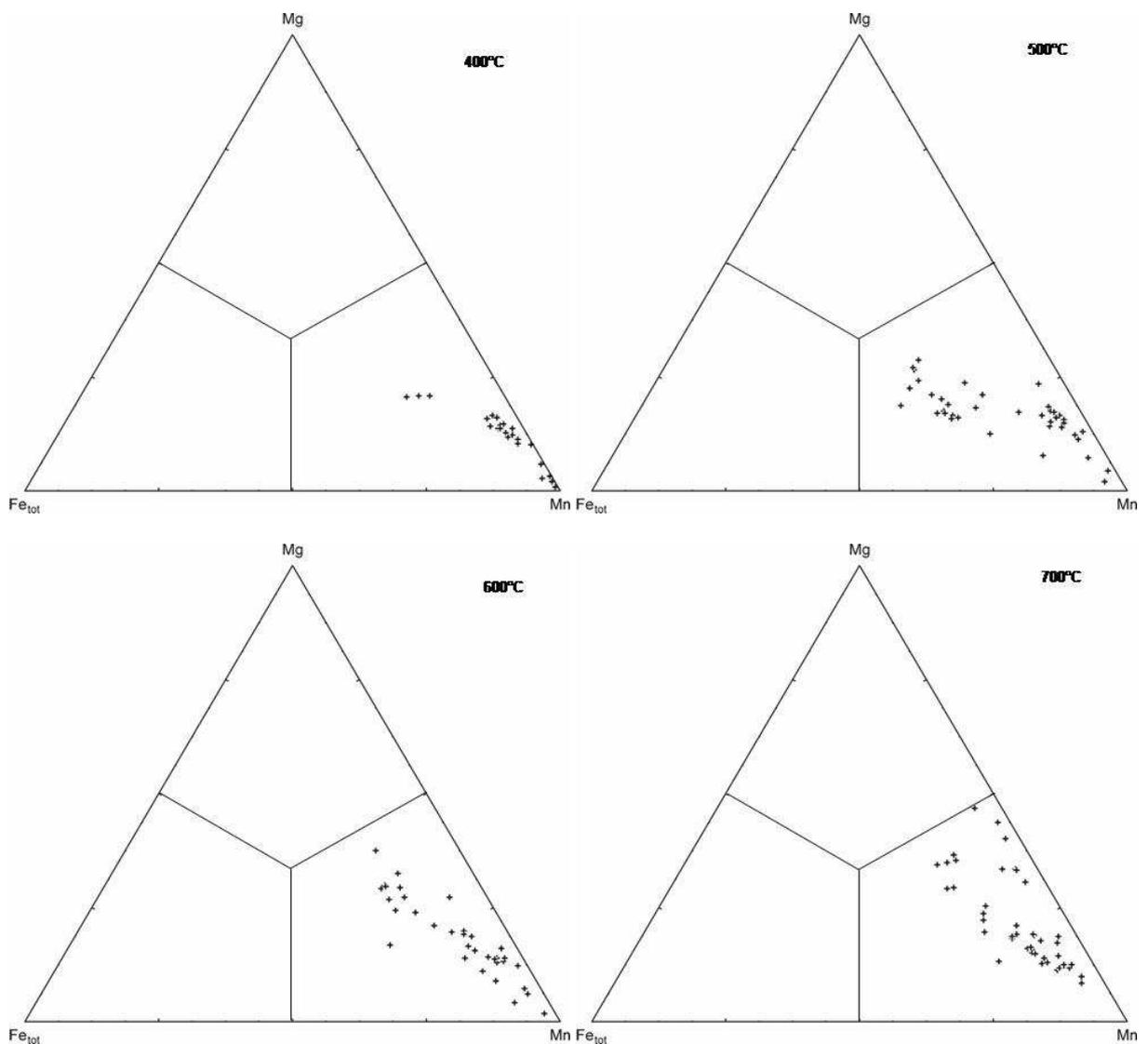


Figure 109.- Diagramme triangulaire Fe_{tot}-Mn-Mg, dans lequel ont été positionnés les résultats des analyses chimiques à la microsonde électronique des *fillowites* (+) des échantillons synthétisés à 400, 500, 600 et 700°C / 1 kbar, dans le système Na-Ca-Mn-Mg-Fe-(PO₄) (synthèse hydrothermale).

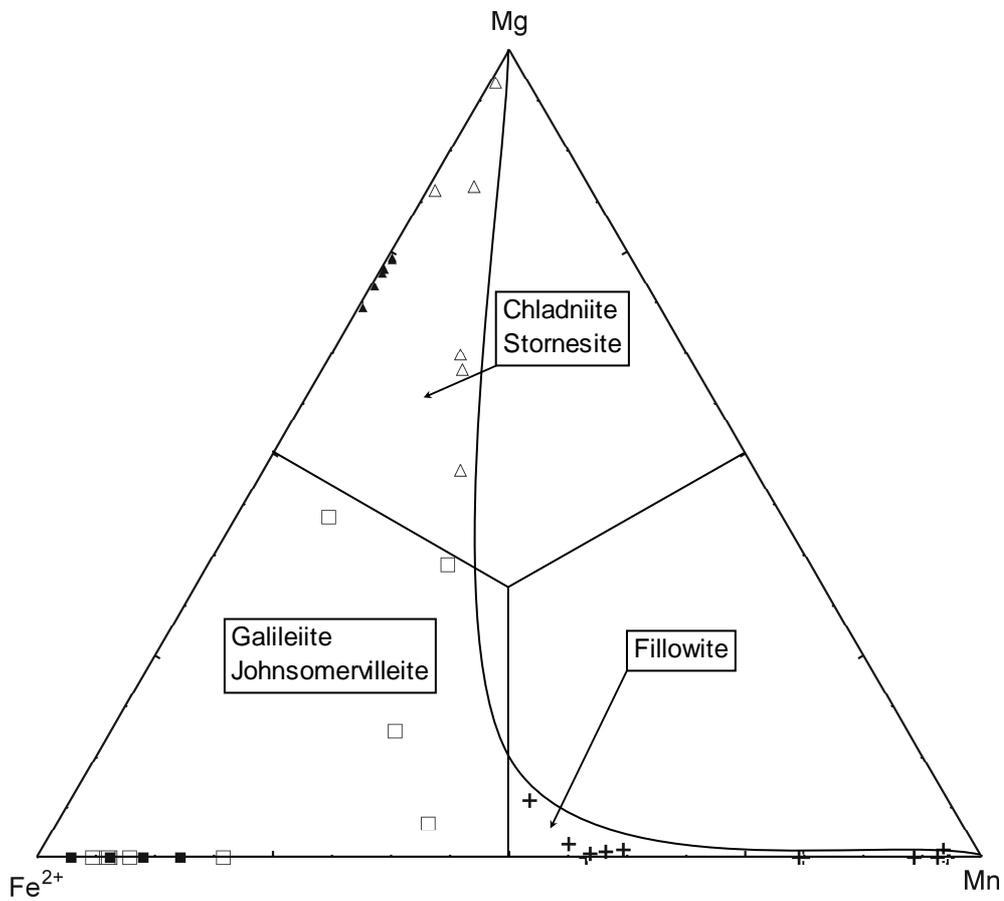


Figure 110.- Diagramme triangulaire Fe²⁺-Mn-Mg, dans lequel ont été positionnées les analyses chimiques des fillowites (+), johnsomervilleite (□), galileiite (■), chladniite (Δ) et stornesite-(Y) (▲) de la littérature. (McCoy *et al.*, 1994 et 2006 ; Fransolet *et al.*, 1998 ; Floss, 1999 ; Olsen *et al.*, 1999 et Grew *et al.*, 2006).

15. Perspectives

D'après l'étude des *fillowites* synthétiques obtenues par voie sèche, l'incorporation des cations bivalents Mn, Fe²⁺ et Mg dans la structure se fait assez aisément, tandis que l'introduction de Cd, Ca, Zn, et Ni est plus difficile en grandes proportions. Cette observation est assez étonnante dans le cas du zinc, dont le rayon ionique se situe entre ceux de Fe²⁺ et Mg²⁺.

Les variations des paramètres de mailles des *fillowites* de la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Ca_x)₈(PO₄)₆ synthétisée en voie sèche, à différentes températures (entre 800 et 970°C), indiquent que la limite maximale d'incorporation de Ca varie en fonction de la température. Cette observation est en bon accord avec les résultats obtenus lors des essais de synthèse hydrothermale. Des analyses chimiques à la microsonde électronique permettraient de connaître avec exactitude l'évolution de la limite d'insertion maximale de Ca dans les *fillowites* avec la température.

Ce sont de faibles différences du rapport Mn/Cd dans le mélange initial qui semblent imposer la formation du phosphate à structure fillowite ou du composé NaCd₄(PO₄)₃, comme le montre l'examen de la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Cd_x)₈(PO₄)₆. Il serait donc intéressant de réaliser des analyses chimiques à la microsonde électronique sur ces deux types de phosphates, présents dans l'échantillon Na₂(Mn₄Cd₄)(PO₄)₆ (FS73N), afin de connaître la limite maximale de remplacement de Mn par Cd dans les *fillowites*.

L'incorporation du fer dans les *fillowites* se réalise préférentiellement à 600°C, comme en témoigne l'investigation de la solution solide Na₂(Mn_{1-x}Fe²⁺_x)₈(PO₄)₆, par voie hydrothermale. La détection d'une proportion plus importante d'*alluaudite* dans les échantillons ayant subi des températures élevées, certainement liée à l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique, semble démontrer que la fugacité d'oxygène joue également un rôle essentiel dans la formation des *fillowites*. L'insertion de Fe dans celles-ci paraît également favorisée par une pression élevée, puisque ce phosphate est timidement présent dans l'échantillon Na₂Fe²⁺₈(PO₄)₆ (3 kbar), alors qu'il est absent du spécimen Na₂Fe²⁺₈(PO₄)₆ (1 kbar). Il est donc indispensable de poursuivre les synthèses par voie hydrothermale, afin de cerner en détail le rôle de la pression et de la fugacité d'oxygène sur l'incorporation du fer dans la structure fillowite. L'utilisation d'un tampon maintenant une fugacité d'oxygène basse pourrait notamment permettre de garder le fer à l'état ferreux, limiter la cristallisation d'*alluaudite*, et ainsi favoriser la formation de *fillowites*. Ces données sont nécessaires afin de comprendre en détail la genèse des associations de phosphates au sein desquelles les *fillowites* cristallisent.

Nos expériences ont permis de comprendre que les cations trivalents Al et Sc entrent assez facilement dans la structure fillowite, alors que Y et Yb s'y insèrent en moindre proportion. Les ions Cr³⁺ et Fe³⁺, quant à eux, s'introduisent très difficilement dans cette structure. Cela est assez étonnant dans le cas de Cr³⁺, car certaines *fillowites* observées dans les météorites peuvent contenir jusqu'à 0,215 Cr³⁺ *puf*. Les analyses chimiques à la microsonde électronique des *fillowites* appartenant à l'échantillon Na₂(Mn_{7,7}Fe³⁺_{0,2})(PO₄)₆ ont révélé une introduction possible du Fe³⁺ jusqu'à 0,342 *apuf*. Il est donc intéressant de poursuivre l'investigation concernant l'incorporation des cations trivalents Fe³⁺ et Cr³⁺ dans les composés à structure fillowite.

Il est également indispensable de terminer l'étude du système Na-Ca-Mn-Fe²⁺-Mg-(PO₄) par voie hydrothermale. Les synthèses des solutions solides Na₂Ca(Mn_{1-x}Fe_x)₇(PO₄)₆, Na₂Ca(Mn_{1-x}Mg_x)₇(PO₄)₆ et Na₂Ca(Mg_{1-x}Fe_x)₇(PO₄)₆ doivent être réalisées pour permettre de déterminer avec exactitude les limites des domaines des différents composants.

La synthèse hydrothermale, contrairement à la synthèse par voie sèche, est caractérisée par une forte variabilité de la composition chimique des différentes phases composant un même échantillon. Cette variabilité chimique semble sous-entendre que ces différentes phases ne sont pas à l'équilibre. Un temps de synthèse trop court pourrait expliquer cette observation. Il est donc nécessaire de

produire des échantillons provenant des mêmes mélanges initiaux, portés à une température et une pression identiques. Ces échantillons ne diffèreraient que par le temps de synthèse, et cela, afin de vérifier si la variabilité de la composition chimique des différentes phases évolue avec le temps de synthèse.

Un séjour à Vienne (Autriche) à permis de collecter environ 100 spectres IR et plus de 600 spectres Raman sur des phosphates de synthèse ainsi que des phosphates naturels, tels que la *fillowite*, l'*alluaudite*, le *sarcopside*, ou encore la *maricite*. Ce séjour a également permis de réaliser un protocole concernant les analyses Raman des *fillowites*, qui n'avaient encore jamais été réalisés jusqu'à ce jour. Il est essentiel d'interpréter ces spectres afin d'obtenir des informations sur l'attribution des bandes d'absorptions liées aux vibrations de sites cristallographiques déterminés, les phénomènes d'ordre/désordre, ainsi que sur l'environnement des différents sites. Une étude systématique des *fillowites* naturelles devrait également être envisagée afin d'apporter de nouveaux arguments au débat sur la présence d'eau dans les échantillons naturels.

Enfin, comme les études structurales par la méthode de Rietveld des composés à structure *fillowite* produisent de mauvais résultats, la synthèse des monocristaux permettrait leur étude au diffractomètre à quatre cercles. Les données obtenues serviraient à établir avec précision les distributions cationiques sur les différents sites cristallographiques de la structure.

Bibliographie

- Anderson, J.B., Moring, J., Kostiner E. (1985): Disorder in the crystal structure of $\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$. *Journal of Solid State Chemistry*, **60**, 358-365.
- 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, 278 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.
- Antenucci, D., Tarte, P., Fransolet, A.-M. (1996): The synthetic phosphate $\text{NaCaCdMg}_2(\text{PO}_4)_3$: first experimental evidence of a reversible alluaudite-fillowite polymorphism. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte* (1996), 289-296.
- Araki, T. & Moore, P.B. (1981): Fallowite, $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn,Fe})^{2+}_7(\text{PO}_4)_6$: its crystal structure. *American Mineralogist*, **66**, 827-842.
- Belik, A. A., Malakho, A. P., Salamakha, P. S., Lazoryak, B. I. (2006): Magnetic and vibrational properties and crystal structure of $\text{Sr}_{9,2}\text{Co}_{1,8}(\text{PO}_4)_7$ with disordered arrangements of some strontium, cobalt, and phosphate ions. *Journal of Solid State Chemistry*, **179**, 161-168.
- Ben Amara, M., Olazcuaga, R., Le Flem, G., Vlasse, M. (1979): The crystal structure of cadmium sodium orthophosphate $\text{Cd}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$. *Acta Crystallographica*, **B35**, 1567-1569.
- Ben Amara, M., Vlasse, M., Olazcuaga, R., Le Flem, G., Hagenmuller, P. (1983): La structure de l'orthophosphate triple de magnésium et de sodium, $\text{NaMg}_4(\text{PO}_4)_3$. *Acta Crystallographica*, **C39**, 936-939.
- Benarafa, A., Kacimi, M., Coudurier, G., Ziyad, M. (2000): Characterisation of the active sites in butan-2-ol dehydrogenation over calcium-copper and calcium-sodium-copper phosphates. *Applied Catalysis A*, **196**, 25-35.
- Bianchi, R., Pilati, T., Diella, V., Gramaccioli, C.M., Mannucci, G. (1988): A re-examination of thortveitite. *American Mineralogist*, **73**, 601-607.
- Brunet, F., Chopin, C., Seifert, F. (1998): Phase relations in the $\text{MgO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ system and the stability of phosphoellenbergerite: petrological implications. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **131**, 54-70.
- Brush, G.J. & Dana, E.S. (1878): On a new remarkable mineral locality in Fairfield County, Connecticut; with description of several new species occurring there. *American Journal of Science*, **116**, 33-46.
- Brush, G.J. & Dana, E.S. (1890): On the mineral locality at Branchville, Connecticut (Dickinsonite). *American Journal of Science*, **39**, 201-216.
- Burnham, C.W. (1991): LCLSQ version 8.4, least-squares refinement of crystallographic lattice parameters. Department of Earth & Planetary Sciences, Harvard University, 24 p.
- Calvo, C. (1965): Refinement of the crystal structure of $\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. *Canadian Journal of Chemistry*, **43**, 1139-1146.
- Calvo, C. (1965b): The crystal structure of $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$. *Canadian Journal of Chemistry*, **43**, 436-445.
- Calvo, C. (1967): The crystal structure of $\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. *Acta Crystallographica*, **23**, 289-295.
- Calvo, C., Leung, J.S., Datars, W.R. (1967): ESR Study of Mn^{2+} in α - and $\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. *The Journal of Chemical Physics*, **46(2)**, 796-803.
- Calvo, C. & Gopal, R. (1975): The crystal structure of Whitlockite from the Palermo Quarry. *American Mineralogist*, **60**, 120-133.
- Cassedanne, J.P. & Cassedanne, J.O. (1985): Découverte d'un Phosphate Métamictite dans la Pegmatite du Sapucaia (Minas Gerais). *An. Acad. brasil. Ciênc.*, **57**, 325-337.

- Černý, P. (1982): Anatomy and classification of granitic pegmatites. in Černý, P., ed., *Granitic pegmatites in science and industry. Mineralogical Association of Canada, Short course handbook*, **8**, 1-39.
- Černý, P. (1991): Rare-element granitic pegmatites. Part I: Anatomy and internal evolution of pegmatite deposits. *Geoscience Canada*, **18(2)**, 49-67.
- Černý, P. (1992): Geochemical and petrogenetic features of mineralization in rare-element granitic pegmatites in light of current research. *Applied Geochemistry*, **7**, 393-416.
- Černý, P. & Ercit, T.S. (2005): The classification of granitic pegmatites revisited. *Canadian Mineralogist*, **43**, 2005-2026.
- Chouaibi, N., Daidouh, A., Pico, C., Santrich, A., Veiga, M.L. (2001): Neutron diffraction, Mössbauer spectrum, and magnetic behavior of $\text{Ag}_2\text{FeMn}_2(\text{PO}_4)_3$ with alluaudite-like structure. *Journal of Solid State Chemistry*, **159**, 46-50.
- Corbella, M. & Melgarejo, J.-C. (1990): Características y distribución de los fosfatos de las pegmatitas graníticas de la península del Cap de Creus (Pirineo oriental catalan). *Bol. Soc. Esp. Mineral.*, **13**, 169-182.
- Daidouh, A., Martinez, J.L., Pico, C., Veiga, M.L. (1999): Structure characterization and magnetic behavior of $\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$ and $\text{KMn}_4(\text{PO}_4)_3$. *Journal of Solid State Chemistry*, **144**, 169-174.
- Domanskii, A.I., Smolin, Yu.I., Shepelev, Yu.F., Majling, J. (1983): Determination of crystal structure of triple magnesium calcium sodium orthophosphate $\text{Mg}_{21}\text{Ca}_4\text{Na}_4(\text{PO}_4)_{18}$. *Soviet Physics Crystallography*, **27(5)**, 535-537.
- Edgar, A.D. (1973): *Experimental Petrology. Basic principles and techniques.* Clarendon Press, Oxford, 217 p.
- Elammari, L., Durand, J., Cot, L., Elouadi, B. (1987): The structure of $\text{NaZn}(\text{PO}_4)$. *Zeitschrift für Kristallographie*, **180(1-4)**, 137-140.
- Ericsson, T., Nord, A.G., Åberg, G. (1986): Cation partitioning in hydrothermally prepared olivine-related (Fe,Mn)-sarcopsides. *American Mineralogist*, **71**, 136-141.
- Fisher, D.J. (1955): Alluaudite. *American Mineralogist*, **40**, 1100-1109.
- Fisher, D.J. (1965): Dickinsonites, fillowite and alluaudites. *American Mineralogist*, **50**, 1647-1669.
- Floss, C. (1999) : Fe,Mg,Mn-bearing phosphates in the GRA 95209 meteorite : Occurrences and mineral chemistry. *American Mineralogist*, **84**, 1354-1359.
- Foucault, A. & Raoult, J.-F. (2000): *Dictionnaire de géologie.* Dunod, Paris, 380.
- Fransolet, A.-M. (1975): *Etude minéralogique et pétrologique des phosphates de pegmatites granitiques.* Thèse de Doctorat, Université de Liège, 333 p.
- Fransolet, A.-M., Antenucci, D., Fontan, F., Keller, P. (1994) : New relevant data on the crystal chemistry, and on the genetical problem of alluaudites and wyllieites. *Abstracts of the 16th IMA general meeting, Pisa*, 125-126.
- Fransolet, A.-M., Fontan, F., Keller, P., Antenucci, D. (1998) : La série johnsomervilleite-fillowite dans les associations de phosphates de pegmatites granitiques de l'Afrique centrale. *Canadian Mineralogist*, **36**, 355-366.
- Fransolet, A.-M., Hatert, F., Fontan, F. (2004) : Petrographic evidence for primary hagedorfite in an unusual assemblage of phosphate minerals, Kibingo granitic pegmatite, Rwanda. *The Canadian Mineralogist*, **42**, 697-704.
- Fron del, C. (1941): Whitlockite: a new calcium phosphate, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. *American Mineralogist*, **26**, 145-152.
- Gaines, R.V., Skinner, H.C.W., Foord, E.E., Mason, B., Rosenzweig, A. (1997): *Dana's new mineralogy.* Eighth Edition. John Wiley & Sons, New-York, 1819 p.
- Gopal, R. & Calvo, C. (1972): Structure relationship of whitlockite and $\beta\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. *Nature Physical Sciences*, **237**, 30-32.
- Gopal, R., Calvo, C., Ito, J., Sabine, W.K. (1974): Cristal structure of synthetic Mg-whitlockite, $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_4$. *Canadian Journal of Chemistry*, **52**, 1155-1164.
- Guesmi, A. & Driss, A. (2002): $\text{AgCo}_3\text{PO}_4(\text{HPO}_4)_2$. *Acta Crystallographica*, **C58**, i16-i17.
- Greenwood, N.N. & Earnshaw, A. (1986): *Chemistry of the elements.* Pergamon Press, Oxford. 1542 p.

- Grew, E.S., Armbruster, T., Medenbach, O., Yates, M.G., Carson, C.J. (2006): Stornesite-(Y), $(Y,Ca)_2Na_6(Ca,Na)_8(Mg,Fe)_{43}(PO_4)_{36}$, the first terrestrial Mg-dominant member of the fillowite group, from granulite-facies paragneiss in the Larsemann Hills, Prydz Bay, East Antarctica. *American Mineralogist*, **91**, 1412-1424.
- Grew, E.S., Armbruster, T., Medenbach, O., Yates, M.G., Carson, C.J. (2007): Chopinite, $[(Mg,Fe)_3\Box](PO_4)_2$, a new mineral isostructural with sarcopside, from a fluorapatite segregation in granulite-facies paragneiss, Larsemann Hills, Prydz Bay, East Antarctica. *European Journal of Mineralogy*, **19**, 229-245.
- Grew, E.S., Yates, M.G., Beane, R.J., Floss, C., Gerbi, C. (2010): Chopinite-sarcopside solid solution, $[(Mg,Fe)_3\Box](PO_4)_2$, in GRA95209, a transitional acapulcoite: Implications for phosphate genesis in meteorites. *American Mineralogist*, **95**, 260-272.
- Hawthorne, F.C. (1998): Structure and chemistry of phosphate minerals. *Mineralogical Magazine*, **62(2)**, 141-164.
- 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. (2004) : Etude cristallographique et synthèse hydrothermale des alluaudites. *Classe des Sciences, Académie royale de Belgique*, 96 p.
- Hatert, F. (2004b) : The crystal chemistry of lithium in the alluaudite structure : a study of the $(Na_{1-x}Li_x)_{1.5}Mn_{1.5}Fe_{1.5}(PO_4)_3$ solid solution ($x = 0$ to 1). *Mineralogy and Petrology*, **81**, 205-217.
- Hatert, F. (2008) : Crystal chemistry of the divalent cation in alluaudite-type phosphates: A structural and infrared spectral study of the $Na_{1.5}(Mn_{1-x}M^{2+}_x)_{1.5}Fe_{1.5}(PO_4)_3$ solid solutions ($x = 0$ to 1, $M^{2+} = Cd^{2+}, Zn^{2+}$). *Journal of Solid State Chemistry*, **181**, 1258-1272.
- Hatert, F., Keller, P., Lissner, F., Antenucci, D., Fransolet, A.-M. (2000) : First experimental evidence of alluaudite-like phosphates with high Li-content : the $(Na_{1-x}Li_x)MnFe_2(PO_4)_3$ series ($x = 0$ to 1). *European Journal of Mineralogy*, **12**, 847-857.
- Hatert, F., Antenucci, D., Fransolet, A.-M., Liégeois-Duyckaerts, M. (2002) : The crystal chemistry of lithium in the alluaudite structure : a study of the $(Na_{1-x}Li_x)CdIn_2(PO_4)_3$ solid solution ($x = 0$ to 1). *Journal of Solid State Chemistry*, **163**, 194-201.
- 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 $NaMn(Fe_{1-x}In_x)_2(PO_4)_3$ alluaudite-type solid solution. *American Mineralogist*, **88**, 211-222.
- Hatert, F., Rebbouh, L., Hermann, R.P., Fransolet, A.-M., Long, G.J., Grandjean, F. (2005): Crystal chemistry of the hydrothermally synthesized $Na_2(Mn_{1-x}Fe^{2+}_x)_2Fe^{3+}(PO_4)_3$ alluaudite-type solid solution. *American Mineralogist*, **90**, 653-662.
- Hatert, F., Fransolet, A.-M., Maresch, W.V. (2006): The stability of primary alluaudites in granitic pegmatites: an experimental investigation of the $Na_2(Mn_{2-2x}Fe_{1+2x})(PO_4)_3$ system. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **152**, 399-419.
- Hatert, F., Keller, P., Lissner, F., Schleid, T. (2009): $Na_{10}(Na,Mn)_7Mn_{43}(PO_4)_{36}$: a new synthetic fillowite-type phosphate. *Acta Crystallographica*, **C65**, i52-i53.
- 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 $Na_{1-x}Li_xMnFe_2(PO_4)_3$. *Solid State Sciences*, **4**, 507-513.
- Hughes, J. M. & Jolliff, B. L. (2005): The atomic arrangement of lunar merrillite. *Geological Society of America, 2005 annual meeting*, **37;7**, 382-383.
- Hughes, J. M., Jolliff, B. L., Gunter, M. E. (2006): The atomic arrangement of merrillite from the Fra Mauro Formation, Apollo 14 lunar mission: The first structure of merrillite from the Moon. *American Mineralogist*, **91**, 1547-1552.
- Hughes, J. M., Jolliff, B. L., Rakovan, J. (2008): The crystal chemistry of whitlockite and merrillite and the dehydrogenation of whitlockite to merrillite. *American Mineralogist*, **93**, 1300-1305.
- Hutchison R. (2004): Meteorites: A Petrologic, Chemical and Isotopic Synthesis. *Cambridge University Press*, 506 p.
- Jerbi, H., Hidouri, M., Ben Amara, M. (2010): Synthesis and structural characterization of a new yttrium phosphate: $Na_{2.5}Y_{0.5}Mg_7(PO_4)_6$ with fillowite-type structure. *Journal of rare earths*, **28(4)**, 481-487.

- Jibril, B.Y., Al-Zahrani, S.M., Abasaed, A.E. (2001): Propane oxidative dehydrogenation over metal pyrophosphates catalysts. *Catalysis Letters*, **74**(3-4), 145-148.
- Jolliff, B. L., Haskin, L. A., Colson, R. O., Wadhwa, M. (1993): Partitioning in REE-saturating minerals: Theory, experiment, and modeling of whitlockite, apatite, and evolution of lunar residual magmas. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **57**, 4069-4094.
- Jolliff, B. L. & Hughes M. J. (2005): Compositional variations in lunar merrillite. *Geological Society of America, 2005 annual meeting*, **37**;7, 383.
- Jolliff, B. L., Hughes M. J., Freeman, J. J. and Zeigler A. R. (2006): Crystal chemistry of lunar merrillite and comparison to other meteoritic and planetary suites of whitlockite and merrillite. *American Mineralogist*, **91**, 1583-1595.
- Kacimi, M., Ziyad, M., Hatert, F. (2005): Structural features of $\text{AgCaCdMg}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{AgCd}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_3$, two new compounds with the alluaudite-type structure, and their catalytic activity in butan-2-ol conversion. *Materials Research Bulletin*, **40**, 682-693.
- Keppler, U. (1965): Zum whitlockite-problem. *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Monatshefte*, **6**, 171-176.
- Keller, P. (1996): Strukturbestimmung von neuen Mineralen und anorganischen Verbindungen. in „Fakultät Geo- und Biowissenschaften, Universität Stuttgart“. K. Pfizenmaier & H. Seyfried, ed., 47-48.
- Keller, P. & Von Knorring, O. (1989): Pegmatites at the Okatjimukuju farm, Karibib, Namibia. Part I: phosphate mineral associations of the Clementine II pegmatite. *European Journal of Mineralogy*, **1**, 567-593.
- Keller, P., Hatert, F., Lissner, F., Schleid, T., Fransolet, A.-M. (2006): Hydrothermal synthesis and crystal structure of $\text{Na}(\text{Na},\text{Mn})_7\text{Mn}_{22}(\text{PO}_4)_{18} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, a new compound of fillowite structure type. *European Journal of Mineralogy*, **18**, 765-774.
- Kolsi, A.-W. (1979). *Revue de Chimie Minerale*, **16**, 593
- Lazoryak, B. I., Khoina, S., Golubev, V., Aziev, R. Zh. (1990) : $\text{Ca}_9\text{MnNa}(\text{PO}_4)_7$. *Sov. J. Inorg. Chem.*, **35**, 1374.
- Lazoryak, B. I., Morozov, V. A., Belik, A. A., Stefanovich, S. Yu., Grebenev, V. V., Leonidov, I. A., Mitberg, E. B., Davydov, S. A., Lebedev, O. I., Van Tendeloo, G. (2004): Ferroelectric phase transition in whitlockite like phosphate $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ and crystal structure paraelectric-ionic conductor phase at 923K. *Solid State Sciences*, **6**, 185-195.
- Legrouri, A., Romdhane, S. S., Lenzi, J., Lenzi, M., Bonel, G. (1996): Influence of preparation method on catalytic properties of mixed calcium-cobalt orthophosphates. *Journal of Materials Science*, **31**, 2469-2473.
- Leroux, F., Mar, A., Guyomard, D., Piffard, Y. (1995): Cation substitution in the alluaudite structure type : synthesis and structure of $\text{AgMn}_3(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2$. *Journal of Solid State Chemistry*, **117**, 206-212.
- Lii, K.-H. & Shih, P.-F. (1994): Hydrothermal synthesis and crystal structures of $\text{NaCO}_3(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2$ and $\text{NaCO}_3(\text{AsO}_4)(\text{HAsO}_4)_2$: synthetic modifications of the mineral alluaudite. *Inorganic Chemistry*, **33**, 3028-3031.
- Lii, K.-H. & Ye, J. (1997): Hydrothermal synthesis and structure of $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{AsO}_4)_3$: synthetic modifications of the mineral alluaudite. *Journal of Solid State Chemistry*, **131**, 131-137.
- Livingstone, A. (1980): Johnsomervilleite, a new transition-metal phosphate mineral from the Loch Quoich area, Scotland. *Mineralogical Magazine*, **43**, 833-836.
- London, D. & Burt, D.M. (1982): Alteration of spodumene, montebrasite and lithiophilite in pegmatites of the White Picacho District, Arizona. *American Mineralogist*, **67**, 97-113.
- London, D., Wolf, M.B., Morgan, G.B., Gallego Garrido, M. (1999): Experimental silicate-phosphate equilibria in peraluminous granitic magmas, with a case study of the Alburquerque batholith at Tres Arroyos, Badajoz, Spain. *Journal of Petrology*, **40**, 215-240.
- London, D., Morgan, G.B., Wolf, M.B. (2001): Amblygonite-montebrasite solid solutions as monitors of fluorine in evolved granitic and pegmatitic melts. *American Mineralogist*, **86**, 225-233.
- Lukaszewicz, K. (1967): Crystal structure of $\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. *Bull. Acad. Pol. Sci.*, **XV**;2, 53-57.
- Ma, Z., Shi, N., Ye, D. (2005): Mineralogy and crystal structure determination of Mg-fillowite. *Sciences in China (Earth Sciences)*, **D48**(5), 635-646.

- Mason, B. (1941): Minerals of Varuträsk pegmatite. XXIII. Some iron-manganese phosphate minerals and their alteration products, with special reference to material from Varuträsk. *Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar*, **63**, 117-175.
- McCoy, T.J., Steele, I.M., Keil, K., Leonard, B.F., Endreß, M. (1994): Chladniite, $\text{Na}_2\text{CaMg}_7(\text{PO}_4)_6$: A new mineral from the Carlton (IIICD) iron meteorite. *American Mineralogist*, **79**, 375-380.
- Mesíková, Ž., Šulcová, P., Trojan, M. (2007): Synthesis and characterization of newberyite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **88(1)**, 103-106.
- Mittlefehldt, D. W. (2008): Appendix: Meteorites – A Brief Tutorial. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **68**, 571-590.
- Moore, P.B. (1971): Crystal chemistry of the alluaudite structure type: Contribution to paragenesis of pegmatite phosphate giant crystals. *American Mineralogist*, **56**, 1955-1975.
- Moore, P.B. (1972): Sarcopsidite: its atomic arrangement. *American Mineralogist*, **57**, 24-35.
- Moore, P.B. (1989): Perception of structural complexity: Fillowite revisited and α -iron related. *American Mineralogist*, **74**, 918-926.
- Moore, P.B. & Molin-Case, J. (1974): Contribution to pegmatite phosphate giant crystal paragenesis: II. The crystal chemistry of wyllieite, $\text{Na}_2\text{Fe}^{2+}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3$, a primary phase. *American Mineralogist*, **59**, 280-290.
- Moore, P.B. & Ito, J. (1979): Alluaudites, wyllieites, arrojadites: crystal chemistry and nomenclature. *Mineralogical Magazine*, **43**, 227-235.
- Morozov, V. A., Belik, A. A., Stefanovich, S. Yu., Grebenev, V. V., Lebedev, O. I., Van Tendeloo, G., Lazoryak, B. I. (2002): High-temperature phase transition in the whitlockite-type phosphate $\text{Ca}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$. *Journal of Solid State Chemistry*, **165**, 278-288.
- Nord, A.G. & Stefanidis (1983): Crystallographic studies of some Olivine-related $(\text{Ni,Mg})_3(\text{PO}_4)_2$ solid solutions. *Physics and Chemistry of Minerals*, **10**, 10-15.
- Nord, A.G. & Ericsson, T. (1989): Stability regions $(\text{Mn,M})_2\text{P}_2\text{O}_7$ thortveitite-type solid solutions. *N. Jb. Miner. Mh.*, **H3**, 130-136.
- Nord, A.G., Ericsson, T., Kierkegaard, P. (1990): Solid solutions of the α - $(\text{Mg,M})_2\text{P}_2\text{O}_7$. *N. Jb. Miner. Mh.*, **H4**, 159-167.
- Norton, O.R. (1998): Rocks from space. Second edition. Mountain Press Publishing Company, 447 p.
- Olazcuaga, R., Vlasse M., Le Flem, G., Moureu, M.H. (1977): Etude radiocristallographique des phases $\text{NaCd}_4(\text{XO}_4)_3$ (X = P, V). *Comptes Rendus de l' Académie des Sciences Paris, Serie C*, **t.284**, 963-966.
- Olsen, E.J. & Steele, I.M. (1997): Galileiite: A new meteoritic phosphate mineral. *Meteoritics and Planetary Science*, **32**, A155-A156.
- Olsen, E.J., Kracher, A., Davis, A.M., Steele, I.M., Hutcheon, I.D., Bunch, T.E. (1999): The phosphates of IIIAB iron meteorites. *Meteoritics and Planetary Science*, **34**, 285-300.
- Palache, C., Berman, H., Frondel, C. (1951): The system of Mineralogy, Vol. 2, 7th Ed., John Wiley & Sons, New York, pp. 719-720.
- Quensel, P. (1937): Minerals of the Varuträsk Pegmatite. I. The lithium-manganese phosphates. *Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar*, **59(1)**, 77-96.
- Rietveld, H.M. (1967): Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinements. *Acta Crystallographica*, **22**, 151-152.
- Rietveld, H.M. (1969): A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, **2**, 65-71.
- Roda Robles, E., Fontan, F., Pesquera Pérez, A., Keller, P. (1998): The Fe-Mn phosphate associations from the Pinilla de Fermoselle pegmatite, Zamora, Spain: occurrence of kryzhanovskite and natrodufrénite. *European Journal of Mineralogy*, **10**, 155-167.
- Roda Robles, E., Pesquera, A., Fontan, F., Keller, P. (2004): Phosphate mineral associations in the Canada pegmatite (Salamanca, Spain): Paragenetic relationships, chemical compositions, and implications for pegmatite evolution. *American Mineralogist*, **89**, 110-125.
- Rondeux, M. (2006): Etude expérimentale préliminaire de la cristallographie et de la stabilité des phosphates à structure fillowite. Mémoire de DEA, Université de Liège, 81 p.
- Rondeux, M. & Hatert, F. (2010): An X-ray Rietveld and infrared spectral study of the $\text{Na}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{M}^{2+}_x)\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3$ (x = 0 to 1 and M^{2+} = Mg, Cd) alluaudite-type solid solutions. *American Mineralogist*, **95**, 844-852.

- Sarp, H. & Černý, R. (2005): Yazganite, $\text{NaFe}^{3+}_2(\text{Mg,Mn})(\text{AsO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a new mineral: its description and crystal structure. *European Journal of Mineralogy*, **17**, 367-373.
- Shannon, R.D. (1976): Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, **A32**, 751-767.
- Simmons, Wm. B. & Webber, K. L. (2008): Pegmatite genesis: state of the art. *European Journal of Mineralogy*, **20**, 421-438.
- Steele, I.M. (1994): Crystal structure of chladniite, $\text{Na}_2\text{CaMg}_7(\text{PO}_4)_6$, from Carlton (IIICD) iron meteorite. 25st Lunar and Planetary Science Conference (LPSC XXV), 1337.
- Stefanidis, T. & Nord, A.G. (1984): Structural studies of thortveitite-like manganese diphosphate, $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. *Acta Crystallographica*, **C40**, 1995-1999.
- Strunz, H. & Nickel, E.H. (2001): *Strunz Mineralogical Tables*, 9th edition. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 870 p.
- Sturman B.D., Mandarino, J.A., Corlett, M.I. (1977): Maričite, a sodium iron phosphate from the Big Fish River area, Yukon Territory, Canada. *Canadian Mineralogist*, **15**, 396-398.
- Tomaszewski, P.E., Mączka, M., Majchrowski, A., Waškowska, A., Hanuza, J. (2005): Crystal structure and vibrational properties of $\text{KMg}_4(\text{PO}_4)_3$. *Solid State Sciences*, **7**, 1201-1208.
- Tuttle, O.F. (1949): Two pressure vessels for silicate-water studies. *Geological Society of America Bulletin*, **60**, 1727-1729.
- Ulmer, G.C. & Barnes, H.L. (1987): *Hydrothermal Experimental Techniques*. John Wiley & Sons, 523 p.
- Varlamoff, N. (1954): Tendances actuelles dans l'étude des pegmatites à travers le monde ; revue des travaux sur les pegmatites du Congo Belge et du Ruanda-Urundi ; proposition d'une classification des pegmatites du Congo Belge et du Ruanda-Urundi. *Annales de la Société Géologique de Belgique*, **77**, 245-267.
- Von Knorring, O. (1963): VI(c) Report on mineralogical research. 7th Annual Report (1961-1962), Research Institute of African Geology, University of Leeds, 33-37.
- Warner, T.E., Milius, W., Maier, J. (1993): Synthesis and structure of $\text{Cu}_{1.35}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Cu}_2\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_3$: new mixed valence compounds of the alluaudite structure type. *Journal of Solid State Chemistry*, **106**, 301-309.
- Yakubovich, O.V., Simonov, M.A., Egorov-Tismenko, Y.K., Belov, N.V. (1977): The crystal structure of a synthetic variety of alluaudite, $\text{Na}_2(\text{Fe}^{3+}_{0.5}\text{Fe}^{2+}_{0.5})_2\text{Fe}^{2+}[\text{PO}_4]_3$. *Soviet Physics Doklady*, **22(10)**, 550-552.
- Yakubovich, O.V., Evdokimova, O.A., Mel'nikov, O.K., Simonov, M.A. (1986): The crystal structure of a new K, Mn^{2+} -orthophosphate $\text{KMn}_4(\text{PO}_4)_3$. Homeotypism of $\text{KMn}_4(\text{PO}_4)_3$ and $\text{KFe}_4(\text{PO}_4)_3$. *Kristallografiâ*, **31(2)**, 258-263.
- Young, R.A., Larson, A.C., Paiva-Santos, C.O. (1998): User's guide to program DBWS-9807 for Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns. School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, U.S.A., 56 p.
- Zachariasen, W.H. (1930): The structure of thortveitite $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. *Zeitschrift für Kristallographie*, **73**, 1-6.
- Zanda, B. & Rotaru, M. (1996): Les météorites. Carnets d'Histoire Naturelle, Muséum National d'Histoire Naturelle. Bordas, 128 p.
- Zen, E.-A. (1956) : Validity of « Vegard's Law ». *American Mineralogist*, **41**, 523-524.
- Zinovieva, N.G., Mitreikina, O.B., Granovsky, L.B. (1997): Unusual phosphate in hercynite-kamacite objects in the yamato-82133 ordinary chondrite (H3). Meeting lpSC97, March 17-21, Houston.

Annexes

1. Substances de départ utilisées au cours des synthèses par voie sèche

| Elément | Substances de départ | Marque | Pureté | M.M. |
|------------------------|--|------------------------|-------------|--------|
| Na⁺ | NaHCO ₃ | Merck, Darmstadt (D) | min. 99,5 % | 84,01 |
| K⁺ | KHCO ₃ | Merck, Darmstadt (D) | min. 99,5 % | 100,12 |
| Li⁺ | Li ₂ CO ₃ | Merck, Darmstadt (D) | 99,99 % | 73,89 |
| Ag⁺ | Ag ₂ O | Merck, Darmstadt (D) | min. 99,5 % | 231,74 |
| Ni²⁺ | NiO | Acros, Geel (B) | - | 74,70 |
| Mg²⁺ | MgO | UCB, Leuven (B) | min. 94,5 % | 40,32 |
| Zn²⁺ | ZnO | Merck, Darmstadt (D) | min. 99 % | 81,37 |
| Fe²⁺ | FeO | Aldrich, Steinheim (D) | 99 % | 71,85 |
| Mn²⁺ | MnO | Alfa, Karlsruhe (D) | 99,5 % | 70,94 |
| Cd²⁺ | CdCO ₃ | Acros, Geel (B) | 99,999 % | 172,41 |
| Ca²⁺ | CaCO ₃ | Merck, Darmstadt (D) | min. 99 % | 100,09 |
| Sc³⁺ | Sc ₂ O ₃ | Aldrich, Steinheim (D) | 99,9 % | 137,91 |
| Fe³⁺ | Fe ₂ O ₃ | Acros, Geel (B) | 99,999 % | 159,69 |
| Al³⁺ | Al ₂ O ₃ | UCB, Leuven (B) | min. 99,5 % | 101,96 |
| Y³⁺ | Y ₂ O ₃ | Aldrich, Steinheim (D) | 99,99 % | 225,81 |
| Cr³⁺ | Cr ₂ O ₃ | UCB, Leuven (B) | - | 151,99 |
| P⁵⁺ | NH ₄ H ₂ PO ₄ | Merck, Darmstadt (D) | min. 99 % | 115,03 |

2. Substances de départ utilisées au cours des synthèses par voie hydrothermale

| Elément | Substances de départ | Marque | Pureté | M.M. |
|------------------------|--|---------------------------|-------------|---------|
| Na⁺ | NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O | Merck, Darmstadt (D) | min. 99 % | 137,99 |
| Fe²⁺ | FeO | Aldrich, Steinheim (D) | 99 % | 71,85 |
| | Fe ⁰ | Merck, Darmstadt (D) | min. 99,5 % | 55,85 |
| | FePO ₄ | Synthétisé à Liège (*) | - | 150,82 |
| Mn²⁺ | MnO | Alfa, Karlsruhe (D) | 99,5 % | 70,94 |
| | Mn ₃ (PO ₄) ₂ | Synthétisé à Liège (**) | - | 354,752 |
| Mg²⁺ | MgO | UCB, Leuven (B) | min. 94,5 % | 40,32 |
| | Mg ₃ (PO ₄) ₂ | Synthétisé à Liège (***) | - | 262,87 |
| Ca²⁺ | Ca ₃ (PO ₄) ₂ | Synthétisé à Liège (****) | - | 310,18 |

* : à partir d'un mélange NH₄H₂(PO₄) et Fe₂O₃, porté à 900°C durant quelques heures.

** : à partir d'un mélange NH₄H₂(PO₄) et MnO, porté à 900°C durant quelques heures.

*** : à partir d'un mélange NH₄H₂(PO₄) et MgO, porté à 900°C durant quelques heures.

**** : à partir d'un mélange NH₄H₂(PO₄) et CaCO₃, porté à 900°C durant quelques heures.

3. Conditions expérimentales sous lesquelles ont été réalisées les synthèses par voie sèche

| N° | Composition | Mélange initial | T° | t | Produits synthésés |
|------|---|---|-----|------|---|
| FS1 | Na ₂ Mg ₈ (PO ₄) ₆ | NaHCO ₃ + 4 MgO + 3 NH ₄ H ₂ PO ₄ | 650 | 24 | Mg ₃ P ₂ O ₇ + <i>Fillowite</i> |
| FS2 | Na ₂ Mg ₈ (PO ₄) ₆ | NaHCO ₃ + 4 MgO + 3 NH ₄ H ₂ PO ₄ | 700 | 24 | Mg ₂ P ₂ O ₇ + <i>Fillowite</i> |
| FS3 | Na ₂ Mg ₈ (PO ₄) ₆ | NaHCO ₃ + 4 MgO + 3 NH ₄ H ₂ PO ₄ | 750 | 24 | Mg ₂ P ₂ O ₇ + <i>Fillowite</i> |
| FS4 | Na ₂ Mg ₈ (PO ₄) ₆ | NaHCO ₃ + 4 MgO + 3 NH ₄ H ₂ PO ₄ | 800 | 24 | Mg ₂ P ₂ O ₇ + <i>Fillowite</i> |
| FS5 | Na ₂ Mg ₈ (PO ₄) ₆ | NaHCO ₃ + 4 MgO + 3 NH ₄ H ₂ PO ₄ | 850 | 24 | Mg ₂ P ₂ O ₇ + <i>Fillowite</i> |
| FS6 | Na ₂ Ca ₈ (PO ₄) ₆ | NaHCO ₃ + 4 CaCO ₃ + 3 NH ₄ H ₂ PO ₄ | 650 | 23 | Ca ₂ P ₂ O ₇ + NaCaPO ₄ + Ca ₃ (PO ₄) ₂ + Na ₂ CaP ₂ O ₇ |
| FS7 | Na ₂ Zn ₈ (PO ₄) ₆ | NaHCO ₃ + 4 ZnO + 3 NH ₄ H ₂ PO ₄ | 650 | 23 | Zn ₂ P ₂ O ₇ + Na ₃ PO ₄ + Zn ₃ (PO ₄) ₂ + NaZnPO ₄ + ? |
| FS8 | Na ₂ Cd ₈ (PO ₄) ₆ | NaHCO ₃ + 4 CdCO ₃ + 3 NH ₄ H ₂ PO ₄ | 650 | 23 | Na ₉ Cd ₅₁ (PO ₄) ₃₇ + NaCd ₄ (PO ₄) ₃ + ? |
| FS9 | Na ₂ Ca ₈ (PO ₄) ₆ | NaHCO ₃ + 4 CaCO ₃ + 3 NH ₄ H ₂ PO ₄ | 700 | 24 | Ca ₂ P ₂ O ₇ + NaCaPO ₄ + Ca ₃ (PO ₄) ₂ + Na ₂ CaP ₂ O ₇ |
| FS10 | Na ₂ Zn ₈ (PO ₄) ₆ | NaHCO ₃ + 4 ZnO + 3 NH ₄ H ₂ PO ₄ | 700 | 24 | Zn ₃ (PO ₄) ₂ + Zn ₂ P ₂ O ₇ + NaZnPO ₄ + Na ₃ (PO ₄) (?) + ? |
| FS11 | Na ₂ Cd ₈ (PO ₄) ₆ | NaHCO ₃ + 4 CdCO ₃ + 3 NH ₄ H ₂ PO ₄ | 700 | 24 | NaCd ₄ (PO ₄) ₃ + Na ₉ Cd ₅₁ (PO ₄) ₃₇ + ? |
| FS12 | Na ₂ Ca ₈ (PO ₄) ₆ | NaHCO ₃ + 4 CaCO ₃ + 3 NH ₄ H ₂ PO ₄ | 750 | 25 | Ca ₂ P ₂ O ₇ + Ca ₃ (PO ₄) ₂ + NaCaPO ₄ + Na ₂ CaP ₂ O ₇ |
| FS13 | Na ₂ Zn ₈ (PO ₄) ₆ | NaHCO ₃ + 4 ZnO + 3 NH ₄ H ₂ PO ₄ | 750 | 25 | Zn ₃ (PO ₄) ₂ + NaZn(PO ₄) + Zn ₂ P ₂ O ₇ + Na ₃ PO ₄ (?) + ? |
| FS14 | Na ₂ Cd ₈ (PO ₄) ₆ | NaHCO ₃ + 4 CdCO ₃ + 3 NH ₄ H ₂ PO ₄ | 750 | 25 | Na ₉ Cd ₅₁ (PO ₄) ₃₇ + NaCd ₄ (PO ₄) ₃ + ? |
| FS15 | Na ₂ Ca ₈ (PO ₄) ₆ | NaHCO ₃ + 4 CaCO ₃ + 3 NH ₄ H ₂ PO ₄ | 800 | 24,5 | NaCaPO ₄ + Ca ₃ (PO ₄) ₂ + Ca ₂ P ₂ O ₇ |
| FS16 | Na ₂ Zn ₈ (PO ₄) ₆ | NaHCO ₃ + 4 ZnO + 3 NH ₄ H ₂ PO ₄ | 800 | 24,5 | Zn ₃ (PO ₄) ₂ + NaZnPO ₄ + Zn ₂ P ₂ O ₇ + Na ₃ PO ₄ + ? |
| FS17 | Na ₂ Cd ₈ (PO ₄) ₆ | NaHCO ₃ + 4 CdCO ₃ + 3 NH ₄ H ₂ PO ₄ | 800 | 24,5 | Na ₉ Cd ₅₁ (PO ₄) ₃₇ + NaCd ₄ (PO ₄) ₃ + ? |
| FS18 | Na ₂ CaMg ₇ (PO ₄) ₆ | 2 NaHCO ₃ + 7 MgO + CaCO ₃ + 6 NH ₄ H ₂ PO ₄ | 800 | 24 | Mg ₂ P ₂ O ₇ + NaCaPO ₄ (?) + <i>Fillowite</i> + NaMgPO ₄ + ? |
| FS19 | Na ₂ CaMn ₇ (PO ₄) ₆ | 2 NaHCO ₃ + 7 MnO + CaCO ₃ + 6 NH ₄ H ₂ PO ₄ | 800 | 24 | <i>Fillowite</i> + Mn ₂ P ₂ O ₇ + ? |
| FS20 | Na ₂ Ni ₈ (PO ₄) ₆ | NaHCO ₃ + 4 NiO + 3 NH ₄ H ₂ PO ₄ | 800 | 24 | Ni ₃ (PO ₄) ₂ + Na ₄ Ni ₇ (PO ₄) ₆ + ? |

| | | | | | |
|-------|--|--|-----|------|--|
| FS21 | $\text{Na}_2\text{CdMg}_7(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + 7 \text{MgO} + \text{CdCO}_3 + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | 650 | 24 | $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 + ?$ |
| FS22 | $\text{Na}_2\text{CdMg}_7(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + 7 \text{MgO} + \text{CdCO}_3 + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | 725 | 25 | $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 + ?$ |
| FS23 | $\text{Na}_2\text{CdMg}_7(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + 7 \text{MgO} + \text{CdCO}_3 + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | 800 | 23,5 | $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 + ?$ |
| FS24 | $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Mg}_6(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 3 \text{MgO} + \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | 650 | 24 | $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Mn}_2\text{O}_3 + ?$ |
| FS25 | $\text{Na}_2\text{Mn}_4\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 2 \text{MgO} + 2 \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | 650 | 24 | $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Mn}_2\text{O}_3 + ?$ |
| FS26 | $\text{Na}_2\text{Mn}_6\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{MgO} + 3 \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | 650 | 24 | $\text{Mn}_2\text{O}_3 + ?$ |
| FS27 | $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Mg}_6(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 3 \text{MgO} + \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | 725 | 23,5 | <i>Fillowite</i> (ft) + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Mn}_2\text{O}_3 + ?$ |
| FS28 | $\text{Na}_2\text{Mn}_4\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 2 \text{MgO} + 2 \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | 725 | 23,5 | <i>Fillowite</i> (ft) + $\text{Mn}_2\text{O}_3 + ?$ |
| FS29 | $\text{Na}_2\text{Mn}_6\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{MgO} + 3 \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | 725 | 23,5 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mn}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 + ?$ |
| FS30 | $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Mg}_6(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 3 \text{MgO} + \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | 800 | 23 | <i>Fillowite</i> (ft) + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{NaMg}_4(\text{PO}_4)_3 + ?$ |
| FS31 | $\text{Na}_2\text{Mn}_4\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 2 \text{MgO} + 2 \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | 800 | 23 | <i>Fillowite</i> (ft) + $\text{NaMg}_4(\text{PO}_4)_3 + ?$ |
| FS32 | $\text{Na}_2\text{Mn}_6\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{MgO} + 3 \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | 800 | 23 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 + ?$ |
| FS33 | $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Mg}_6(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 3 \text{MgO} + \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | 850 | 24 | <i>Fillowite</i> (ft) + $\text{NaMg}_4(\text{PO}_4)_3 + ?$ |
| FS34 | $\text{Na}_2\text{Mn}_4\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 2 \text{MgO} + 2 \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | 850 | 24 | <i>Fillowite</i> (ft) + $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{NaMg}_4(\text{PO}_4)_3 + ?$ |
| FS35 | $\text{Na}_2\text{Mn}_6\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{MgO} + 3 \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | 850 | 24 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2 + ?$ |
| FS36 | $\text{Na}_2\text{Mn}_6\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_3$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{MgO} + 3 \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | 900 | 23 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mn}_2\text{O}_3 + ?$ |
| FS37N | $\text{Na}_2\text{Mg}_8(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 4 \text{MgO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 23,5 | $\text{NaMg}_4(\text{PO}_4)_3 + ? + \text{Fillowite} (ft)$ |
| FS38N | $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Mg}_6(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 3 \text{MgO} + \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 23,5 | $\text{NaMg}_4(\text{PO}_4)_3 + ? + \text{Fillowite}$ |
| FS39N | $\text{Na}_2\text{Mn}_4\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 2 \text{MgO} + 2 \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 23,5 | $\text{NaMg}_4(\text{PO}_4)_3 + ? + \text{Fillowite}$ |
| FS40N | $\text{Na}_2\text{Mn}_6\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{MgO} + 3 \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 23,5 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FS41N | $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 4 \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 23,5 | <i>Fillowite</i> |
| FS42N | $\text{Na}_2\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 4 \text{CaCO}_3 + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 23,5 | <i>Whitlockite</i> + $\text{NaCa}(\text{PO}_4)$ |
| FS43N | $\text{Na}_2\text{Cd}_8(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 4 \text{CdCO}_3 + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 24,5 | $\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$ |
| FS44N | $\text{Na}_2\text{Ni}_8(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 4 \text{NiO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 24,5 | $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$ |

| | | | | | |
|-------|--|--|-----|-------|---|
| FS45N | $\text{Na}_2\text{Zn}_8(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 4 \text{ZnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 24,5 | + NaNi(PO ₄) ? + Zn ₃ (PO ₄) ₂ + NaZn(PO ₄) + Zn ₂ P ₂ O ₇ |
| FS46N | $\text{Na}_2\text{CdMg}_7(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + 7 \text{MgO} + \text{CdCO}_3 + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 25,5 | $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 + ? +$ <i>Alluaudite + Fillowite</i> |
| FS47N | $\text{Na}_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + 7 \text{MnO} + \text{CaCO}_3 + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 25,5 | <i>Fillowite</i> |
| FS48N | $\text{Na}_2\text{CaMn}_6\text{Mg}(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + 6 \text{MnO} + \text{MgO} + \text{CaCO}_3 + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 25,5 | <i>Fillowite + Mg₂P₂O₇</i> |
| FS49N | $\text{Na}_2\text{CaMn}_5\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + 5 \text{MnO} + 2 \text{MgO} + \text{CaCO}_3 + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 24,5 | <i>Fillowite + Mg₂P₂O₇</i> |
| FS50N | $\text{Na}_2\text{CaMn}_4\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + 4 \text{MnO} + 3 \text{MgO} + \text{CaCO}_3 + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 24,5 | <i>Fillowite + Mg₂P₂O₇ + ?</i> |
| FS51N | $\text{Na}_2\text{CaMn}_3\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + 3 \text{MnO} + 4 \text{MgO} + \text{CaCO}_3 + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 24,5 | <i>Fillowite + Mg₂P₂O₇ + ?</i> |
| FS52N | $\text{Na}_2\text{CaMn}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + 2 \text{MnO} + 5 \text{MgO} + \text{CaCO}_3 + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 24 | <i>Fillowite + Mg₂P₂O₇ + ?</i> |
| FS53N | $\text{Na}_2\text{CaMnMg}_6(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + \text{MnO} + 6 \text{MgO} + \text{CaCO}_3 + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 24 | <i>Fillowite + Mg₂P₂O₇ + ?</i> |
| FS54N | $\text{Na}_2\text{CaMg}_7(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + 7 \text{MgO} + \text{CaCO}_3 + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 24 | $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 +$ <i>Fillowite + ?</i> |
| FS55N | $\text{Na}_2\text{CaMn}_6\text{Mg}(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + 6 \text{MnO} + \text{MgO} + \text{CaCO}_3 + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 850 | 24 | <i>Fillowite + Mg₂P₂O₇</i> |
| FS56N | $\text{Na}_2\text{CaMn}_4\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + 4 \text{MnO} + 3 \text{MgO} + \text{CaCO}_3 + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 850 | 24 | <i>Fillowite + Mg₂P₂O₇ + ?</i> |
| FS57N | $\text{Na}_2\text{CaMn}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + 2 \text{MnO} + 5 \text{MgO} + \text{CaCO}_3 + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 850 | 24 | <i>Fillowite + Mg₂P₂O₇ + ?</i> |
| FS58N | $\text{Na}_2\text{CaMn}_6\text{Mg}(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + 6 \text{MnO} + \text{MgO} + \text{CaCO}_3 + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 88,5 | <i>Fillowite</i> |
| FS59N | $\text{Na}_2\text{CaMn}_4\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + 4 \text{MnO} + 3 \text{MgO} + \text{CaCO}_3 + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 850 | 88 | <i>Fillowite + Mg₂P₂O₇ + ?</i> |
| FS60N | $\text{Na}_2\text{CaMn}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + 2 \text{MnO} + 5 \text{MgO} + \text{CaCO}_3 + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 850 | 88 | <i>Fillowite + Mg₂P₂O₇ + ?</i> |
| FS61N | $\text{Na}_2\text{CaMn}_4\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + 4 \text{MnO} + 3 \text{MgO} + \text{CaCO}_3 + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 92 | <i>Fillowite + Mg₂P₂O₇ + ?</i> |
| FS62N | $\text{Na}_2\text{CaMn}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + 2 \text{MnO} + 5 \text{MgO} + \text{CaCO}_3 + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 92 | <i>Fillowite + Mg₂P₂O₇ + ?</i> |
| FS63N | $\text{Na}_2\text{Mn}_6\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 3 \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 700 | 24,75 | <i>Fillowite + ? (ft)</i> |
| FS64N | $\text{Na}_2\text{Mn}_6\text{Cd}_2(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{CdCO}_3 + 3 \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 700 | 24,75 | <i>Fillowite</i> |
| FS65N | $\text{Na}_2\text{Mn}_6\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{NiO} + 3 \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 700 | 24,75 | <i>Alluaudite + Fillowite</i> + NaNi ₄ (PO ₄) ₃ (ft) |
| FS66N | $\text{Na}_2\text{Mn}_6\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 3 \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 24,75 | <i>Fillowite + ? (ft)</i> |
| FS67N | $\text{Na}_2\text{Mn}_6\text{Cd}_2(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{CdCO}_3 + 3 \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 24,75 | <i>Fillowite</i> |
| FS68N | $\text{Na}_2\text{Mn}_6\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{NiO} + 3 \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 24,75 | <i>Fillowite + Alluaudite</i> + NaNi ₄ (PO ₄) ₃ |

| | | | | | |
|-------|---|--|-----|-------|---|
| FS69N | $\text{Na}_2\text{Mn}_6\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 3 \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 24,25 | <i>Fillowite</i> + ? (ft) |
| FS70N | $\text{Na}_2\text{Mn}_6\text{Cd}_2(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{CdCO}_3 + 3 \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 24,25 | <i>Fillowite</i> |
| FS71N | $\text{Na}_2\text{Mn}_6\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{NiO} + 3 \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 24,25 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> + $\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3 + \text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FS72N | $\text{Na}_2\text{Mn}_6\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{ZnO} + 3 \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 24,25 | <i>Fillowite</i> + ? (ft) |
| FS73N | $\text{Na}_2\text{Mn}_4\text{Cd}_4(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 2 \text{CdCO}_3 + 2 \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 24 | <i>Fillowite</i> + $\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$ |
| FS74N | $\text{Na}_2\text{Mn}_4\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 2 \text{CaCO}_3 + 2 \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 24 | ? + <i>Whitlockite</i> + $\text{NaCa}(\text{PO}_4)$ |
| FS75N | $\text{Na}_2\text{Mn}_4\text{Zn}_4(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 2 \text{ZnO} + 2 \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 24 | <i>Fillowite</i> + ? (ft) |
| FS76N | $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Mn}_4\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 2 \text{MnO} + \text{MgO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 25,75 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + ? |
| FS77N | $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Mn}_4\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 2 \text{MnO} + \text{MgO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 725 | 24 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FS78N | $\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{Mn}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 2 \text{CaCO}_3 + \text{MnO} + \text{MgO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 26,25 | <i>Whitlockite</i> + ? + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FS79N | $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Mn}_5(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + 3 \text{CaCO}_3 + 5 \text{MnO} + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 26,25 | <i>Fillowite</i> + <i>Whitlockite</i> + ? |
| FS80N | $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Mn}_4\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 2 \text{MnO} + \text{CuO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 26,25 | ? |
| FS81N | $\text{Na}_2\text{Mn}_4\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 2 \text{CaCO}_3 + 2 \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 700 | 42,5 | <i>Fillowite</i> + <i>Whitlockite</i> |
| FS82N | $\text{Na}_2\text{Mn}_4\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 2 \text{CaCO}_3 + 2 \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 50,25 | ? + <i>Whitlockite</i> + $\text{NaCa}(\text{PO}_4)$ |
| FS83N | $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Mn}_4\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 2 \text{MnO} + \text{ZnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 700 | 46,25 | <i>Fillowite</i> + ? (ft) |
| FS84N | $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Mn}_4\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 2 \text{MnO} + \text{NiO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 700 | 46,25 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> + ? |
| FS85N | $\text{Na}_2\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 4 \text{CaCO}_3 + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 700 | 67 | <i>Whitlockite</i> + $\text{NaCa}(\text{PO}_4)$ |
| FS86N | $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Mn}_5(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + 3 \text{CaCO}_3 + 5 \text{MnO} + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 700 | 67 | <i>Fillowite</i> + <i>Whitlockite</i> + ? |
| FS87N | $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 3 \text{CaCO}_3 + \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 700 | 67 | <i>Whitlockite</i> + $\text{NaCa}(\text{PO}_4)$ |
| FS88N | $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{MnO} + 2 \text{MgO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 32 | <i>Fillowite</i> + <i>Whitlockite</i> + ? |
| FS89N | $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Mg}_6(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 3 \text{MgO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 32 | <i>Whitlockite</i> + <i>Fillowite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + ? |
| FS90N | $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Cd}_6(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 3 \text{CdCO}_3 + \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 32 | $\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$ |
| FS91N | $\text{Na}_2\text{CaMn}_3\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 5 \text{MnO} + 2 \text{MgO} + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 68 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |

| | | | | | |
|--------|---|--|-----|-------|---|
| FS92N | $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{MnO} + 2 \text{MgO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 68 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + ? |
| FS93N | $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + 3 \text{CaCO}_3 + 5 \text{MnO} + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 68 | <i>Fillowite</i> + ? + <i>Whitlockite</i> |
| FS94N | $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 1,5 \text{MnO} + 1,5 \text{MgO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 26,75 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + ? |
| FS95N | $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Mg}_5\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 2,4 \text{MnO} + 1,6 \text{MgO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 26,75 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + $\text{NaMg}_4(\text{PO}_4)_3$ + ? |
| FS96N | $\text{Na}_2\text{Cd}_2\text{Mn}_4\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{CdCO}_3 + 2 \text{MnO} + \text{MgO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 51 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FS97N | $\text{Na}_2\text{Cd}_2\text{Mn}_2\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{CdCO}_3 + \text{MnO} + 2 \text{MgO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 51 | <i>Althaudite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + ? |
| FS98N | $\text{Na}_2\text{CdMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + \text{CdCO}_3 + 7 \text{MnO} + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 52,33 | <i>Fillowite</i> |
| FS99N | $\text{Na}_2\text{CdMn}_6\text{Mg}(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + \text{CdCO}_3 + 6 \text{MnO} + \text{MgO} + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 52,33 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FS100N | $\text{Na}_2\text{Mn}_4\text{Mg}_3\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 2,4 \text{MnO} + 1,6 \text{MgO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 25,75 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + ? |
| FS101N | $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 1,5 \text{MnO} + 1,5 \text{MgO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 51,75 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + ? |
| FS102N | $\text{Na}_2\text{CaMn}_5\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 5 \text{MnO} + 2 \text{MgO} + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 51,75 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FS103N | $\text{Na}_2\text{CdMn}_3\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + \text{CdCO}_3 + 5 \text{MnO} + 2 \text{MgO} + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 99,25 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FS104N | $\text{Na}_2\text{CdMn}_6\text{Mg}(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + \text{CdCO}_3 + 6 \text{MnO} + 1 \text{MgO} + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 13 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FS105N | $\text{Na}_2\text{Mn}_6\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 3 \text{MnO} + \text{MgO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 47 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FS106N | $\text{Na}_2\text{Mn}_4\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 2 \text{MnO} + 2 \text{MgO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 47 | $\text{NaMg}_4(\text{PO}_4)_3$ + ? |
| FS107N | $\text{Na}_2\text{CaMg}_7(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 7 \text{MgO} + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 47,5 | $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + ? + <i>Fillowite</i> |
| FS108N | $\text{Na}_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 7 \text{MnO} + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 47,5 | <i>Fillowite</i> |
| FS109N | $\text{Na}_2\text{CdMg}_7(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + \text{CdCO}_3 + 7 \text{MgO} + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 47,5 | $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + ? + <i>Fillowite</i> |
| FS110N | $\text{Na}_2\text{Mn}_4\text{Cd}_4(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 2 \text{CdCO}_3 + 2 \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 700 | 49 | <i>Fillowite</i> + $\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$ |
| FS111N | $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Cd}_6(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 3 \text{CdCO}_3 + \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 700 | 49 | $\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$ |
| FS112N | $\text{Na}_2\text{Cd}_8(\text{PO}_4)_6$ | FS43N | 700 | 49 | $\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$ |
| FS113N | $\text{Na}_2\text{Mn}_4\text{Cd}_4(\text{PO}_4)_6$ | FS110N | 900 | 47 | <i>Fillowite</i> + $\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$ |
| FS114N | $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Cd}_6(\text{PO}_4)_6$ | FS111N | 900 | 47 | $\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$ |
| FS115N | $\text{Na}_2\text{Cd}_8(\text{PO}_4)_6$ | FS112N | 900 | 47 | $\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$ |
| FS116N | $\text{Na}_2\text{Mn}_6\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{ZnO} + 3 \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 700 | 55 | <i>Fillowite</i> + ? (ft) |
| FS117N | $\text{Na}_2\text{Mn}_4\text{Zn}_4(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 2 \text{ZnO} + 2 \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 700 | 55 | <i>Fillowite</i> + ? |

| | | | | | |
|--------|---|--|-----|-------|---|
| FS118N | $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Zn}_6(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 3 \text{ ZnO} + \text{MnO} + 3 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 700 | 55 | $\text{NaZn}(\text{PO}_4) + \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 + ?$ |
| FS119N | $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Zn}_6(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 3 \text{ ZnO} + \text{MnO} + 3 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 28,5 | $\text{NaZn}(\text{PO}_4) + \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 + ?$ |
| FS120N | $\text{Na}_2\text{Mn}_6\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{ZnO} + 3 \text{ MnO} + 3 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 49 | <i>Fillowite</i> + ? (ft) |
| FS121N | $\text{Na}_2\text{Mn}_4\text{Zn}_4(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 2 \text{ ZnO} + 2 \text{ MnO} + 3 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 49 | <i>Fillowite</i> + ? |
| FS122N | $\text{Na}_2\text{CdMn}_4\text{Mg}_6(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{ NaHCO}_3 + \text{CdCO}_3 + 4 \text{ MnO} + 3 \text{ MgO} + 6 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 48,25 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FS123N | $\text{Na}_2\text{CdMn}_3\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{ NaHCO}_3 + \text{CdCO}_3 + 3 \text{ MnO} + 4 \text{ MgO} + 6 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 48,25 | <i>Alluaudite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FS124N | $\text{Na}_2\text{CdMn}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{ NaHCO}_3 + \text{CdCO}_3 + 2 \text{ MnO} + 5 \text{ MgO} + 6 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 48,25 | <i>Alluaudite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FS125N | $\text{Na}_3,6\text{Mn}_{1,6}\text{Cd}_{3,2}\text{Sc}_{1,6}(\text{PO}_4)_6$ | $1,8 \text{ NaHCO}_3 + 1,6 \text{ CdCO}_3 + 0,8 \text{ MnO} + 0,4 \text{ Sc}_2\text{O}_3 + 3 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 725 | 48,33 | <i>Fillowite</i> + ? |
| FS126N | $\text{Na}_3\text{Mn}_4\text{Cd}_5\text{Sc}(\text{PO}_4)_6$ | $1,5 \text{ NaHCO}_3 + 1 \text{ CdCO}_3 + 2 \text{ MnO} + 0,25 \text{ Sc}_2\text{O}_3 + 3 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 725 | 48,33 | <i>Fillowite</i> + ? |
| FS127N | $\text{Na}_4\text{Cd}_4\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{ NaHCO}_3 + 2 \text{ CdCO}_3 + 0,5 \text{ Sc}_2\text{O}_3 + 3 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 725 | 48,33 | <i>Fillowite</i> + $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_2$ (ft) |
| FS128N | $\text{Na}_{3,6}\text{Mn}_{1,6}\text{Cd}_{3,2}\text{Sc}_{1,6}(\text{PO}_4)_6$ | FS125N | 800 | 47,75 | <i>Fillowite</i> + $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_2$ (ft) |
| FS129N | $\text{Na}_3\text{Mn}_4\text{Cd}_5\text{Sc}(\text{PO}_4)_6$ | FS126N | 800 | 47,75 | <i>Fillowite</i> |
| FS130N | $\text{Na}_4\text{Cd}_4\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_6$ | FS127N | 800 | 47,75 | <i>Fillowite</i> + $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_2$ (ft) |
| FS131N | $\text{Na}_2\text{CdMnMg}_6(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{ NaHCO}_3 + \text{CdCO}_3 + \text{MnO} + 6 \text{ MgO} + 6 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 47,75 | <i>Alluaudite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + <i>Fillowite</i> + ? |
| FS132N | $\text{Na}_2\text{CdMnMg}_6(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{ NaHCO}_3 + \text{CdCO}_3 + \text{MnO} + 6 \text{ MgO} + 6 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 46,25 | $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + <i>Fillowite</i> + ? |
| FS133N | $\text{Na}_2\text{CdMn}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{ NaHCO}_3 + \text{CdCO}_3 + 2 \text{ MnO} + 5 \text{ MgO} + 6 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 46,25 | $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + <i>Fillowite</i> + ? |
| FS134N | $\text{Na}_2\text{CdMn}_3\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{ NaHCO}_3 + \text{CdCO}_3 + 3 \text{ MnO} + 4 \text{ MgO} + 6 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 46,25 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FS135N | $\text{Na}_2\text{CdMn}_4\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{ NaHCO}_3 + \text{CdCO}_3 + 4 \text{ MnO} + 3 \text{ MgO} + 6 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 700 | 72 | <i>Alluaudite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + <i>Fillowite</i> |
| FS136N | $\text{Na}_2\text{CdMnMg}_6(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{ NaHCO}_3 + \text{CdCO}_3 + \text{MnO} + 6 \text{ MgO} + 6 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 700 | 72 | <i>Alluaudite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + ? |
| FS137N | $\text{Na}_2\text{CdMg}_7(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{ NaHCO}_3 + \text{CdCO}_3 + 7 \text{ MgO} + 6 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 700 | 72 | $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + <i>Alluaudite</i> + <i>Fillowite</i> + ? |
| FS138N | $\text{Na}_2\text{CdMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{ NaHCO}_3 + \text{CdCO}_3 + 7 \text{ MnO} + 6 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 700 | 71,75 | <i>Fillowite</i> |
| FS139N | $\text{Na}_2\text{CdMn}_6\text{Mg}(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{ NaHCO}_3 + \text{CdCO}_3 + 6 \text{ MnO} + \text{MgO} + 6 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 700 | 71,75 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |

| | | | | | |
|--------|---|--|-----|-------|--|
| FS140N | $\text{Na}_2\text{CaMn}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 2 \text{MnO} + 5 \text{MgO} + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 700 | 71,75 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FS141N | $\text{Na}_2\text{Mn}_6\text{Mg}_7(\text{PO}_4)_6$ | FS105N | 970 | 94,75 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FS142N | $\text{Na}_2\text{CdMn}_6\text{Mg}(\text{PO}_4)_6$ | FS139N | 970 | 94,75 | <i>Fillowite</i> |
| FS143N | $\text{Na}_2\text{CaMn}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$ | FS102N | 970 | 94,75 | <i>Fillowite</i> |
| FS144N | $\text{Na}_2\text{Mn}_{2,8}\text{Mg}_{5,2}(\text{PO}_4)_6$ | FS95N | 970 | 70 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + ? |
| FS145N | $\text{Na}_2\text{Mg}_8(\text{PO}_4)_6$ | FS37N | 970 | 70 | $\text{NaMg}_4(\text{PO}_4)_3$ + ? |
| FS146N | $\text{Na}_2\text{Cd}_2\text{Mn}_2\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$ | FS97N | 970 | 70 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + ? |
| FS147N | $\text{Na}_{2,6}\text{Mn}_{5,6}\text{Cd}_{1,2}\text{Sc}_{0,6}(\text{PO}_4)_6$ | $1,3 \text{NaHCO}_3 + 0,6 \text{CdCO}_3 + 2,8 \text{MnO} + 0,15 \text{Sc}_2\text{O}_3 + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 725 | 89,33 | <i>Fillowite</i> |
| FS148N | $\text{Na}_2\text{Cd}_2\text{Mn}_4\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{CdCO}_3 + 2 \text{MnO} + 1 \text{MgO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 725 | 89,33 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FS149N | $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 4 \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 725 | 89,33 | <i>Fillowite</i> |
| FS150N | $\text{Na}_{2,6}\text{Mn}_{5,6}\text{Cd}_{1,2}\text{Sc}_{0,6}(\text{PO}_4)_6$ | FS147N | 800 | 71,33 | <i>Fillowite</i> |
| FS151N | $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Mn}_4\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_6$ | FS83N | 800 | 71,33 | <i>Fillowite</i> |
| FS152N | $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Mn}_4\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_6$ | FS84N | 800 | 71,33 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> |
| FS153N | $\text{Na}_2\text{CdMn}_3\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$ | FS103N | 970 | 116 | <i>Fillowite</i> |
| FS154N | $\text{Na}_2\text{Cd}_2\text{Mn}_4\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$ | FS96N | 970 | 116 | <i>Fillowite</i> |
| FS155N | $\text{Na}_2\text{CaMn}_4\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_6$ | FS59N | 970 | 116 | <i>Fillowite</i> |
| FS156N | $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ | FS149N | 900 | 117,5 | <i>Fillowite</i> |
| FS157N | $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Mg}_6(\text{PO}_4)_6$ | FS89N | 900 | 117,5 | $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + <i>Withlockite</i> + ? + <i>Fillowite</i> |
| FS158N | $\text{Na}_4\text{Cd}_4\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_6$ | FS130N | 900 | 117,5 | <i>Fillowite</i> + $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_2$ (ft) |
| FS159N | $\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 2 \text{CaCO}_3 + 2 \text{MgO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 720 | 143,5 | <i>Whitlockite</i> + <i>Alluaudite</i> + ? |
| FS160N | $\text{Na}_2\text{Cd}_4\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 2 \text{CdCO}_3 + 2 \text{MgO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 720 | 143,5 | <i>Alluaudite</i> + ? |
| FS161N | $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Cd}_2\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{CdCO}_3 + 2 \text{MgO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 720 | 143,5 | <i>Alluaudite</i> + <i>Whitlockite</i> + ? |
| FS162N | $\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$ | FS159N | 800 | 153 | <i>Whitlockite</i> + <i>Alluaudite</i> + ? |
| FS163N | $\text{Na}_2\text{Cd}_4\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$ | FS160N | 800 | 153 | <i>Alluaudite</i> + ? |

| | | | | | |
|-------------|---|--|-----|--------|---|
| FS164N | $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Cd}_2\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$ | FS161N | 800 | 153 | <i>Alluaudite</i> + <i>Whitlockite</i> + ? |
| FS165N | $\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$ | FS162N | 900 | 166,75 | <i>Whitlockite</i> + $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FS166N | $\text{Na}_{3,6}\text{Mn}_{1,6}\text{Cd}_{3,2}\text{Sc}_{1,6}(\text{PO}_4)_6$ | FS128N | 900 | 166,75 | <i>Fillowite</i> + $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_2$ (ft) |
| FS167N | $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Cd}_2\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$ | FS164N | 900 | 166,75 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FS168N | $\text{Na}_4\text{Ca}_2\text{Cd}_2\text{Se}_2(\text{PO}_4)_6$ | 2 NaHCO_3 + CdCO_3 + CaCO_3 + $0,5 \text{Se}_2\text{O}_3$ + $3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + HNO_3 | 800 | 71,75 | ? + <i>Fillowite</i> |
| FS169N | $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Se}_2(\text{PO}_4)_6$ | 2 NaHCO_3 + 2CaCO_3 + $0,5 \text{Se}_2\text{O}_3$ + $3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + HNO_3 | 800 | 71,75 | <i>Withlockite</i> + ? |
| FS170N | $\text{Na}_4\text{Ca}_2\text{Cd}_2\text{Mn}_2(\text{PO}_4)_6$ | 2 NaHCO_3 + CdCO_3 + CaCO_3 + MnO + $3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + HNO_3 | 800 | 71,75 | ? |
| FS171N | $\text{Na}_4\text{Ca}_2\text{Cd}_2\text{Se}_2(\text{PO}_4)_6$ | FS168N | 900 | 72,25 | <i>Fillowite</i> + ? |
| FS172N | $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Se}_2(\text{PO}_4)_6$ | FS169N | 900 | 72,25 | <i>Withlockite</i> + ? |
| FS173N | $\text{Na}_4\text{Ca}_2\text{Cd}_2\text{Mn}_2(\text{PO}_4)_6$ | FS170N | 900 | 72,25 | ? |
| FS174N | $\text{Na}_{2,4}\text{Mn}_{7,2}\text{Y}_{0,4}(\text{PO}_4)_6$ | 1,2 NaHCO_3 + $3,6 \text{MnO}$ + $0,1 \text{Y}_2\text{O}_3$ + $3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + HNO_3 | 800 | 71,45 | <i>Fillowite</i> + ? |
| FS175N | $\text{Na}_{2,4}\text{Mn}_{7,2}\text{Al}_{0,4}(\text{PO}_4)_6$ | 1,2 NaHCO_3 + $3,6 \text{MnO}$ + $0,1 \text{Al}_2\text{O}_3$ + $3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + HNO_3 | 800 | 71,45 | <i>Fillowite</i> + ? |
| FS176N | $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Cd}_2\text{Mn}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$ | NaHCO_3 + CaCO_3 + CdCO_3 + MnO + MgO + $3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + HNO_3 | 800 | 71,45 | <i>Fillowite</i> + ? |
| FS177N | $\text{Na}_{2,4}\text{Mn}_{7,2}\text{Y}_{0,4}(\text{PO}_4)_6$ | FS174N | 900 | 96,5 | <i>Fillowite</i> + ? |
| FS178N | $\text{Na}_{2,4}\text{Mn}_{7,2}\text{Al}_{0,4}(\text{PO}_4)_6$ | FS175N | 900 | 96,5 | <i>Fillowite</i> + AlPO_4 (berlinite) (ft) |
| FS179N | $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Cd}_2\text{Mn}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$ | FS176N | 900 | 96,5 | <i>Fillowite</i> + ? |
| FS180N | $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Cd}_2\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$ | NaHCO_3 + CaCO_3 + CdCO_3 + 2MgO + $3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + HNO_3 | 800 | 30,5 | <i>Alluaudite</i> + <i>Whitlockite</i> + ? |
| FS181N | $\text{Na}_{2,4}\text{Mn}_{7,2}\text{Al}_{0,4}(\text{PO}_4)_6$ | NaHCO_3 + $3,7 \text{MnO}$ + $0,1 \text{Al}_2\text{O}_3$ + $3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + HNO_3 | 800 | 30,5 | <i>Fillowite</i> + ? |
| FS182N | $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Mn}_4\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$ | NaHCO_3 + ZnO + MgO + 2MnO + $3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + HNO_3 | 800 | 30,5 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + ? |
| FS183N | $\text{Na}_2\text{CdMn}_4\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_6$ | 2 NaHCO_3 + CdCO_3 + 4MnO + 3MgO + $6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + HNO_3 | 970 | 96,5 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FS184N | $\text{Na}_2\text{CaMn}_3\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$ | 2 NaHCO_3 + CaCO_3 + 3MnO + 4MgO + $6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + HNO_3 | 970 | 96,5 | <i>Fillowite</i> |
| FS185N | $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Mn}_4\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$ | FS182N | 900 | 43,25 | <i>Fillowite</i> + ? + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FS186N | $\text{Na}_{2,4}\text{Mn}_{7,2}\text{Al}_{0,4}(\text{PO}_4)_6$ | FS181N | 900 | 43,25 | <i>Fillowite</i> |
| FS187N | $\text{Na}_2\text{Mn}_6\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_6$ | NaHCO_3 + ZnO + 3MnO + $3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + HNO_3 | 780 | 47,75 | <i>Fillowite</i> + ? (ft) |
| FS188N D | $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Cd}_2\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$ | NaHCO_3 + CaCO_3 + CdCO_3 + 2MgO + $3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + HNO_3 | 780 | 47,75 | <i>Alluaudite</i> + <i>Whitlockite</i> + ? |

| | | | | | |
|-------------|--|--|-----|-------|--|
| FS189N D | $\text{Na}_2\text{CdMn}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + \text{CdCO}_3 + 2 \text{MnO} + 5 \text{MgO} + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 780 | 47,75 | <i>Altaudite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FS190N | $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + 3 \text{CdCO}_3 + 5 \text{MnO} + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 700 | 47,25 | <i>Fillowite</i> |
| FS191N | $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{Cd}_5(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + 5 \text{CdCO}_3 + 3 \text{MnO} + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 700 | 47,25 | $\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$ |
| FS192N | $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_6$ | FS190N | 800 | 47 | <i>Fillowite</i> |
| FS193N | $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{Cd}_5(\text{PO}_4)_6$ | FS191N | 800 | 47 | $\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$ |
| FS194N | $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Mn}_5\text{Mg}(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 2,5 \text{MnO} + 0,5 \text{MgO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 47 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FS195N | $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_6$ | FS192N | 900 | 62,75 | <i>Fillowite</i> |
| FS196N | $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{Cd}_5(\text{PO}_4)_6$ | FS193N | 900 | 62,75 | $\text{NaCd}_4(\text{PO}_4)_3$ |
| FS197N | $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{Mg}(\text{PO}_4)_6$ | FS194N | 900 | 62,75 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FS198N | $\text{Na}_2\text{CaMn}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 2 \text{MnO} + 5 \text{MgO} + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 970 | 47,25 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + ? |
| FS199N | $\text{Na}_2\text{CaMnMg}_6(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{MnO} + 6 \text{MgO} + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 970 | 47,25 | $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + ? + <i>Fillowite</i> |
| FS200N | $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Mn}_4\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 2 \text{MnO} + \text{NiO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 970 | 47,25 | <i>Fillowite</i> + <i>Altaudite</i> |
| FS201N | $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 2,5 \text{ZnO} + 1,5 \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 96 | $\text{NaZn}(\text{PO}_4)$ + ? |
| FS202N | $\text{Na}_2\text{CaMg}_7(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 7 \text{MgO} + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 96 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FS203N | $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{Zn}_4(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{MnO} + 2 \text{ZnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 96 | <i>Fillowite</i> + ? |
| FS204N | $\text{Na}_2\text{Mn}_7\text{Ni}(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + 7 \text{MnO} + \text{NiO} + 6 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 95,5 | <i>Fillowite</i> |
| FS205N | $\text{Na}_2\text{Cd}_2\text{Mg}_6(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{CdCO}_3 + 3 \text{MgO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 95,5 | <i>Altaudite</i> + ? |
| FS206N | $\text{Na}_4\text{Ca}_2\text{Cd}_2\text{Se}_2(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + \text{CdCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 0,5 \text{Se}_2\text{O}_3 + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 950 | 110 | <i>Fillowite</i> + ? |
| FS207N | $\text{Na}_2\text{Cd}_2\text{Mg}_6(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{CdCO}_3 + 3 \text{MgO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 950 | 110 | ? + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FS208N | $\text{Na}_2\text{Mn}_7,4\text{Y}_{0,4}(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 3,7 \text{MnO} + 0,1 \text{Y}_2\text{O}_3 + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 73,25 | <i>Fillowite</i> + YPO_4 (xénotime) |
| FS209N | $\text{Na}_{2,5}\text{Mn}_7\text{Sc}_{0,5}(\text{PO}_4)_6$ | $1,25 \text{NaHCO}_3 + 3,5 \text{MnO} + 0,125 \text{Sc}_2\text{O}_3 + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 73,25 | <i>Fillowite</i> |
| FS210N | $\text{Na}_3\text{Mn}_6\text{Sc}(\text{PO}_4)_6$ | $1,5 \text{NaHCO}_3 + 3 \text{MnO} + 0,25 \text{Sc}_2\text{O}_3 + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 73,25 | <i>Fillowite</i> |
| FS211N | $\text{Na}_2\text{Mn}_7,4\text{Y}_{0,4}(\text{PO}_4)_6$ | FS208N | 900 | 72,25 | <i>Fillowite</i> + YPO_4 (xénotime) |
| FS212N | $\text{Na}_{3,5}\text{Mn}_5\text{Sc}_{1,5}(\text{PO}_4)_6$ | $1,75 \text{NaHCO}_3 + 2,5 \text{MnO} + 0,38 \text{Sc}_2\text{O}_3 + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 72,5 | <i>Fillowite</i> + $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_2$ |
| FS213N | $\text{Na}_4\text{Mn}_4\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaHCO}_3 + 2 \text{MnO} + 0,5 \text{Sc}_2\text{O}_3 + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 72,5 | <i>Fillowite</i> + $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{PO}_4)_2$ |
| FS214N | $(\text{Na}_{0,75}\text{Li}_{0,25})_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ | $0,75 \text{NaHCO}_3 + 0,125 \text{Li}_2\text{CO}_3 + 4 \text{MnO} + 3 \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 72,5 | $\text{LiMn}(\text{PO}_4)$ (triphylite) + |

| | | | | | | |
|--------|---|---|-----|-------|--|---|
| | | | | | | <i>Fillowite</i> + Mn ₃ (PO ₄) ₂ (beusite) |
| FS215N | (Na _{0,75} Ag _{0,25}) ₂ Mn ₈ (PO ₄) ₆ | 0,75 NaHCO ₃ + 0,125 Ag ₂ O + 4 MnO + 3 NH ₄ H ₂ PO ₄ + HNO ₃ | 800 | 51,25 | | <i>Fillowite</i> |
| FS216N | (Na _{0,75} K _{0,25}) ₂ Mn ₈ (PO ₄) ₆ | 0,75 NaHCO ₃ + 0,25 KHCO ₃ + 4 MnO + 3 NH ₄ H ₂ PO ₄ + HNO ₃ | 800 | 51,25 | | KMn ₄ (PO ₄) ₃ + <i>Fillowite</i> |
| FS217N | (Na _{0,75} Li _{0,25}) ₂ CaMn ₇ (PO ₄) ₆ | 1,5 NaHCO ₃ + 0,25 Li ₂ CO ₃ + CaCO ₃ + 7 MnO + 6 NH ₄ H ₂ PO ₄ + HNO ₃ | 800 | 51,25 | | <i>Fillowite</i> |
| FS218N | (Na _{0,75} Li _{0,25}) ₂ Mn ₈ (PO ₄) ₆ | FS214N | 900 | 87,5 | | LiMn(PO ₄) (triphylite) + <i>Fillowite</i> + Mn ₃ (PO ₄) ₂ (beusite) |
| FS219N | (Na _{0,75} Ag _{0,25}) ₂ CaMn ₇ (PO ₄) ₆ | 1,5 NaHCO ₃ + 0,25 Ag ₂ O + CaCO ₃ + 7 MnO + 6 NH ₄ H ₂ PO ₄ + HNO ₃ | 800 | 52,5 | | <i>Fillowite</i> |
| FS220N | (Na _{0,75} K _{0,25}) ₂ CaMn ₇ (PO ₄) ₆ | 1,5 NaHCO ₃ + 0,5 KHCO ₃ + CaCO ₃ + 7 MnO + 6 NH ₄ H ₂ PO ₄ + HNO ₃ | 800 | 52,5 | | <i>Fillowite</i> + KMn ₄ (PO ₄) ₃ |
| FS221N | Na ₂ Mn _{7,25} Sc _{0,5} (PO ₄) ₆ | NaHCO ₃ + 3,625 MnO + 0,125 Sc ₂ O ₃ + 3 NH ₄ H ₂ PO ₄ + HNO ₃ | 800 | 52,5 | | <i>Fillowite</i> + ScPO ₄ (prétilite) |
| FS222N | Na ₂ Mn _{6,5} Sc(PO ₄) ₆ | NaHCO ₃ + 3,25 MnO + 0,25 Sc ₂ O ₃ + 3 NH ₄ H ₂ PO ₄ + HNO ₃ | 800 | 46,75 | | <i>Fillowite</i> + ScPO ₄ (prétilite) |
| FS223N | Na ₂ Mn _{5,75} Sc _{1,5} (PO ₄) ₆ | NaHCO ₃ + 2,875 MnO + 0,375 Sc ₂ O ₃ + 3 NH ₄ H ₂ PO ₄ + HNO ₃ | 800 | 46,75 | | <i>Fillowite</i> + ScPO ₄ (prétilite) |
| FS224N | Na ₂ Mn ₅ Sc ₂ (PO ₄) ₆ | NaHCO ₃ + 2,5 MnO + 0,5 Sc ₂ O ₃ + 3 NH ₄ H ₂ PO ₄ + HNO ₃ | 800 | 46,75 | | <i>Fillowite</i> + ScPO ₄ (prétilite) |
| FS225N | (Na _{0,75} K _{0,25}) ₂ CaMn ₇ (PO ₄) ₆ | FS220N | 900 | 49,33 | | <i>Fillowite</i> + KMn ₄ (PO ₄) ₃ |
| FS226N | Na ₂ Mn _{7,25} Sc _{0,5} (PO ₄) ₆ | FS221N | 900 | 49,33 | | <i>Fillowite</i> + ScPO ₄ (prétilite) |
| FS227N | Na ₂ Mn _{7,25} Sc _{0,5} (PO ₄) ₆ | FS226N | 900 | 49,33 | | <i>Fillowite</i> + ScPO ₄ (prétilite) |
| FS228N | Na ₂ Mn ₄ Ni ₄ (PO ₄) ₆ | NaHCO ₃ + 2 MnO + 2 NiO + 3 NH ₄ H ₂ PO ₄ + HNO ₃ | 800 | 144 | | ? + <i>Alluaudite</i> + NaNi ₄ (PO ₄) ₃ |
| FS229N | Na ₂ Mn ₇ Zn(PO ₄) ₆ | NaHCO ₃ + 3,5 MnO + 0,5 ZnO + 3 NH ₄ H ₂ PO ₄ + HNO ₃ | 800 | 144 | | <i>Fillowite</i> |
| FS230N | Na ₂ Ca ₂ Mn ₃ Zn ₃ (PO ₄) ₆ | NaHCO ₃ + CaCO ₃ + 1,5 MnO + 1,5 ZnO + 3 NH ₄ H ₂ PO ₄ + HNO ₃ | 800 | 144 | | <i>Fillowite</i> + ? |
| FS231N | Na ₃ Mn ₆ Al(PO ₄) ₆ | 1,5 NaHCO ₃ + 3 MnO + 0,25 Al ₂ O ₃ + 3 NH ₄ H ₂ PO ₄ + HNO ₃ | 900 | 40 | | <i>Fillowite</i> + AlPO ₄ (berlomite) |
| FS232N | Na ₂ Ca ₂ Zn ₆ (PO ₄) ₆ | NaHCO ₃ + CaCO ₃ + 3 ZnO + 3 NH ₄ H ₂ PO ₄ + HNO ₃ | 800 | 49,75 | | ? |
| FS233N | Na _{2,4} Mn _{7,2} Fe ³⁺ _{0,4} (PO ₄) ₆ | 1,2 NaHCO ₃ + 3,6 MnO + 0,1 Fe ₂ O ₃ + 3 NH ₄ H ₂ PO ₄ + HNO ₃ | 800 | 49,75 | | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> |
| FS234N | Na ₂ Mn _{7,4} Fe ³⁺ _{0,4} (PO ₄) ₆ | NaHCO ₃ + 3,7 MnO + 0,1 Fe ₂ O ₃ + 3 NH ₄ H ₂ PO ₄ + HNO ₃ | 800 | 49,75 | | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> |
| FS235N | Na _{3,5} Mn ₅ Sc _{1,5} (PO ₄) ₆ | FS212N | 900 | 119,5 | | <i>Fillowite</i> + Na ₃ Sc(PO ₄) ₂ |

| | | | | | |
|--------|--|---|-----|--------|--|
| FS236N | $\text{Na}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Al}(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 3,25 \text{ MnO} + 0,25 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 119,5 | <i>Fillovite</i> + <i>AlPO₄</i> (berlinite) |
| FS237N | $\text{Na}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Y}(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 3,25 \text{ MnO} + 0,25 \text{ Y}_2\text{O}_3 + 3 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 119,5 | <i>Fillovite</i> + <i>YPO₄</i> (xénotime) |
| FS238N | $\text{Na}_2\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{CdCO}_3 + 1,5 \text{ MnO} + 1,5 \text{ MgO} + 3 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 950 | 53 | <i>Fillovite</i> + <i>Mg₂P₂O₇</i> |
| FS239N | $\text{Na}_2\text{Mn}_{7,25}\text{Sc}_{0,5}(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 3,625 \text{ MnO} + 0,125 \text{ Sc}_2\text{O}_3 + 3 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 950 | 53 | <i>Fillovite</i> + <i>ScPO₄</i> (prétilite) |
| FS240N | $\text{Na}_2\text{Mn}_{7,4}\text{Y}_{0,4}(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 3,7 \text{ MnO} + 0,1 \text{ Y}_2\text{O}_3 + 3 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 950 | 53 | <i>Fillovite</i> + <i>YPO₄</i> (xénotime) |
| FS241N | $(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{KHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 7 \text{ MnO} + 6 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 48 | $\text{KMn}_4(\text{PO}_4)_3$ + <i>Fillovite</i> |
| FS242N | $(\text{Na}_{0,5}\text{Ag}_{0,5})_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 0,5 \text{ Ag}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 + 7 \text{ MnO} + 6 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 48 | <i>Fillovite</i> + ? (ft) |
| FS243N | $(\text{Na}_{0,5}\text{Ag}_{0,5})_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ | $0,5 \text{ NaHCO}_3 + 0,25 \text{ Ag}_2\text{O} + 4 \text{ MnO} + 3 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 48 | <i>Fillovite</i> + ? |
| FS244N | $(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | FS241N | 900 | 98,75 | $\text{KMn}_4(\text{PO}_4)_3$ + <i>Fillovite</i> |
| FS245N | $(\text{Na}_{0,5}\text{Ag}_{0,5})_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | FS242N | 900 | 98,75 | <i>Fillovite</i> |
| FS246N | $(\text{Na}_{0,5}\text{Ag}_{0,5})_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ | FS243N | 900 | 98,75 | <i>Fillovite</i> + ? |
| FS247N | $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Zn}_6(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 3 \text{ ZnO} + 3 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 120,75 | ? |
| FS248N | $(\text{Na}_{0,75}\text{K}_{0,25})_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ | $0,75 \text{ NaHCO}_3 + 0,25 \text{ KHCO}_3 + 4 \text{ MnO} + 3 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 120,75 | $\text{KMn}_4(\text{PO}_4)_3$ + <i>Fillovite</i> |
| FS249N | $\text{Na}_2\text{Mn}_7\text{Mg}(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{ NaHCO}_3 + 7 \text{ MnO} + \text{MgO} + 6 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 120,75 | <i>Fillovite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FS250N | $\text{Na}_2\text{Mn}_{7,4}\text{Cr}_{0,4}(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 3,7 \text{ MnO} + 0,1 \text{ Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 94,75 | <i>Fillovite</i> + <i>Althaudite</i> |
| FS251N | $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn}_{6,25}\text{Al}_{0,5})(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{ NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 6,25 \text{ MnO} + 0,25 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 94,75 | <i>Fillovite</i> + ? |
| FS252N | $(\text{Na}_{0,5}\text{Li}_{0,5})_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 0,5 \text{ Li}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 + 7 \text{ MnO} + 6 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 800 | 94,75 | <i>Fillovite</i> + <i>LiMn(PO₄)</i> (triphylite) + $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ (beusite) |
| FS253N | $\text{Na}_2\text{CaMn}_{6,25}\text{Sc}_{0,5}(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{ NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 6,25 \text{ MnO} + 0,25 \text{ Sc}_2\text{O}_3 + 6 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 43,75 | <i>Fillovite</i> |
| FS254N | $\text{Na}_2\text{CaMn}_{6,25}\text{Fe}^{3+}_{0,5}(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{ NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 6,25 \text{ MnO} + 0,25 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 43,75 | <i>Fillovite</i> + <i>Althaudite</i> |
| FS255N | $\text{Na}_{2,4}\text{Mn}_{7,2}\text{Cr}_{0,4}(\text{PO}_4)_6$ | $1,2 \text{ NaHCO}_3 + 3,6 \text{ MnO} + 0,1 \text{ Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 43,75 | <i>Fillovite</i> + <i>Althaudite</i> |
| FS256N | $\text{Na}_2\text{Mn}_{7,4}\text{Cr}_{0,4}(\text{PO}_4)_6$ | FS250N | 900 | 72,45 | <i>Fillovite</i> + <i>Althaudite</i> |
| FS257N | $\text{Na}_2\text{CaMn}_{6,25}\text{Al}_{0,5}(\text{PO}_4)_6$ | FS251N | 900 | 72,45 | <i>Fillovite</i> |
| FS258N | $(\text{Na}_{0,5}\text{Li}_{0,5})_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | FS252N | 900 | 72,45 | <i>Fillovite</i> + <i>LiMn(PO₄)</i> (triphylite) + $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ (beusite) |

| | | | | | |
|--------|--|---|-----|-------|---|
| FS259N | $\text{Na}_2\text{CaMn}_{6,25}\text{Y}_{0,5}(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{ NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 6,25 \text{ MnO} + 0,25 \text{ Y}_2\text{O}_3 + 6 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 48 | <i>Fillowite</i> + <i>YPO</i> ₄ (xénotime) |
| FS260N | $\text{Na}_2\text{CaMn}_{6,25}\text{Cr}_{0,5}(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{ NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 6,25 \text{ MnO} + 0,25 \text{ Cr}_2\text{O}_3 + 6 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 48 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> + $\beta\text{-CrPO}_4$ |
| FS261N | $\text{Na}_2\text{Mn}_{5,75}\text{Al}_{1,5}(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 2,875 \text{ MnO} + 0,375 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 48 | <i>Fillowite</i> + <i>AlPO</i> ₄ (berlinite) |
| FS262N | $\text{Na}_2\text{Mn}_{7,7}\text{Y}_{0,2}(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 3,85 \text{ MnO} + 0,05 \text{ Y}_2\text{O}_3 + 3 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 87,5 | <i>Fillowite</i> |
| FS263N | $\text{Na}_2\text{Mn}_{7,7}\text{Se}_{0,2}(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 3,85 \text{ MnO} + 0,05 \text{ Se}_2\text{O}_3 + 3 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 87,5 | <i>Fillowite</i> + <i>ScPO</i> ₄ (préttulite) (ft) |
| FS264N | $\text{Na}_2\text{Mn}_{7,7}\text{Fe}^{3+}_{0,2}(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 3,85 \text{ MnO} + 0,05 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 87,5 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> + ? |
| FS265N | $\text{Na}_2\text{Mn}_{7,7}\text{Cr}_{0,2}(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 3,85 \text{ MnO} + 0,05 \text{ Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 71,30 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> |
| FS266N | $\text{Na}_2\text{Mn}_{7,1}\text{Al}_{0,6}(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + 3,55 \text{ MnO} + 0,15 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 71,30 | <i>Fillowite</i> + <i>AlPO</i> ₄ (berlinite) |
| FS267N | $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_6$ | $\text{NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 1,5 \text{ MnO} + 1,5 \text{ ZnO} + 3 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 71,30 | <i>Fillowite</i> + ? (ft) |
| FS268N | $(\text{Na}_{0,65}\text{Ag}_{0,35})_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ | $0,65 \text{ NaHCO}_3 + 0,175 \text{ Ag}_2\text{O} + 4 \text{ MnO} + 3 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 95,25 | <i>Fillowite</i> + ? |
| FS269N | $(\text{Na}_{0,9}\text{K}_{0,1})_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ | $0,9 \text{ NaHCO}_3 + 0,1 \text{ KHCO}_3 + 4 \text{ MnO} + 3 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 95,25 | <i>Fillowite</i> + $\text{KMn}_4(\text{PO}_4)_3$ |
| FS270N | $(\text{Na}_{0,9}\text{Li}_{0,1})_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ | $0,9 \text{ NaHCO}_3 + 0,05 \text{ Li}_2\text{CO}_3 + 4 \text{ MnO} + 3 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 95,25 | $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + <i>Fillowite</i> |
| FS271N | $(\text{Na}_{0,65}\text{Li}_{0,35})_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | $1,3 \text{ NaHCO}_3 + 0,35 \text{ Li}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 + 7 \text{ MnO} + 6 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 167 | <i>Fillowite</i> + $\text{LiMn}(\text{PO}_4)$ (triphylite) (ft) |
| FS272N | $(\text{Na}_{0,9}\text{K}_{0,1})_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | $1,8 \text{ NaHCO}_3 + 0,2 \text{ KHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 7 \text{ MnO} + 6 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 167 | <i>Fillowite</i> |
| FS273N | $(\text{Na}_{0,25}\text{Ag}_{0,75})_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | $0,5 \text{ NaHCO}_3 + 0,75 \text{ Ag}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 + 7 \text{ MnO} + 6 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 167 | <i>Fillowite</i> + ? (ft) |
| FS274N | $\text{Ag}_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | $\text{Ag}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 + 7 \text{ MnO} + 6 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 73,50 | <i>Fillowite</i> + ? (ft) |
| FS275N | $\text{Na}_2\text{Cd}_2\text{Mg}_6(\text{PO}_4)_6$ | FS205N | 900 | 23,50 | ? + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + <i>Alluaudite</i> |
| FS276N | $\text{Na}_2\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{ NaHCO}_3 + 2 \text{ CdCO}_3 + 3 \text{ MnO} + 3 \text{ MgO} + 6 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 700 | 68,25 | <i>Alluaudite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + ? |
| FS277N | $\text{Na}_2\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$ | FS276N | 800 | 46,50 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FS278N | $\text{Na}_2\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$ | FS277N | 900 | 29,75 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FS279N | $\text{Na}_2\text{Cd}_2\text{Mn}_2\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{ NaHCO}_3 + 2 \text{ CdCO}_3 + 2 \text{ MnO} + 4 \text{ MgO} + 6 \text{ NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ | 900 | 29,75 | <i>Fillowite</i> + $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + ? |
| FS280N | $\text{Na}_2\text{Cd}_2\text{Mn}_1\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$ | FS148N | 900 | 54 | <i>Fillowite</i> |

Unités : T° en °C P en atm t en heure

4. Conditions expérimentales sous lesquelles ont été réalisées les synthèses par voie hydrothermale

| N° | Composition | Mélange initial | T° | P | t | Produits synthétisés |
|------|---|--|-----|---|---|---|
| FH1 | $\text{Na}_2\text{Mn}_6(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{MnO}$ | 400 | 1 | 3 | <i>Fillovite</i> + $(\text{Mn}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ft) |
| FH2 | $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{MnO}$ | 600 | 1 | 3 | <i>Fillovite</i> |
| FH3 | $\text{Na}_2(\text{Mn}_6\text{Fe}^{2+}_2)(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{FeO}$ | 400 | 1 | 3 | <i>Fillovite</i> + <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + $(\text{Mn}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ft) |
| FH4 | $\text{Na}_2(\text{Mn}_6\text{Fe}^{2+}_2)(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{FeO}$ | 600 | 1 | 3 | <i>Fillovite</i> + <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + $(\text{Mn}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ft) |
| FH5 | $\text{Na}_2(\text{Mn}_4\text{Fe}^{2+}_4)(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4/3 \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{FeO} + 4/3 \text{FePO}_4 + 2/3 \text{Fe}^0$ | 400 | 1 | 3 | <i>Fillovite</i> + <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> |
| FH6 | $\text{Na}_2(\text{Mn}_4\text{Fe}^{2+}_4)(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4/3 \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{FeO} + 4/3 \text{FePO}_4 + 2/3 \text{Fe}^0$ | 600 | 1 | 3 | <i>Fillovite</i> + <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + $(\text{Mn}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ft) |
| FH7 | $\text{Na}_2(\text{Mn}_2\text{Fe}^{2+}_6)(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{MnO} + 4 \text{FePO}_4 + 2 \text{Fe}^0$ | 400 | 1 | 3 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> |
| FH8 | $\text{Na}_2(\text{Mn}_2\text{Fe}^{2+}_6)(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{MnO} + 4 \text{FePO}_4 + 2 \text{Fe}^0$ | 600 | 1 | 3 | <i>Fillovite</i> + <i>Sarcopside</i> + <i>Alluaudite</i> + $(\text{Mn}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ft) |
| FH9 | $\text{Na}_2\text{Fe}^{2+}_8(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{FeO} + 4 \text{FePO}_4 + 2 \text{Fe}^0$ | 400 | 1 | 3 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + <i>Marricite</i> |
| FH10 | $\text{Na}_2\text{Fe}^{2+}_8(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{FeO} + 4 \text{FePO}_4 + 2 \text{Fe}^0$ | 600 | 1 | 3 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> |
| FH11 | $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{MnO}$ | 500 | 1 | 7 | <i>Fillovite</i> + $(\text{Mn}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ft) |
| FH12 | $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{MnO}$ | 700 | 1 | 7 | <i>Fillovite</i> |
| FH13 | $\text{Na}_2(\text{Mn}_6\text{Fe}^{2+}_2)(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{FeO}$ | 500 | 1 | 7 | <i>Fillovite</i> + <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> (ft) + $(\text{Mn}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ft) |
| FH14 | $\text{Na}_2(\text{Mn}_6\text{Fe}^{2+}_2)(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{FeO}$ | 700 | 1 | 7 | <i>Fillovite</i> + <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> |
| FH15 | $\text{Na}_2(\text{Mn}_4\text{Fe}^{2+}_4)(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4/3 \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{FeO} + 4/3 \text{FePO}_4 + 2/3 \text{Fe}^0$ | 500 | 1 | 7 | <i>Fillovite</i> + <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + $(\text{Mn}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ft) |
| FH16 | $\text{Na}_2(\text{Mn}_4\text{Fe}^{2+}_4)(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4/3 \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{FeO} + 4/3 \text{FePO}_4 + 2/3 \text{Fe}^0$ | 700 | 1 | 7 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + <i>Fillovite</i> (ft) |
| FH17 | $\text{Na}_2(\text{Mn}_2\text{Fe}^{2+}_6)(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{MnO} + 4 \text{FePO}_4 + 2 \text{Fe}^0$ | 500 | 1 | 7 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + <i>Fillovite</i> (ft) |

| | | | | | | |
|------|--|--|-----|---|----|---|
| FH18 | $\text{Na}_2(\text{Mn}_3\text{Fe}^{2+}_6)(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{MnO} + 4 \text{FePO}_4 + 2 \text{Fe}^0$ | 700 | 1 | 7 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + $(\text{Mn}_3\text{Fe}^{2+})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ft) |
| FH19 | $\text{Na}_2\text{Fe}^{2+}_8(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{FeO} + 4 \text{FePO}_4 + 2 \text{Fe}^0$ | 500 | 1 | 7 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + <i>Maricite</i> |
| FH20 | $\text{Na}_2\text{Fe}^{2+}_8(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{FeO} + 4 \text{FePO}_4 + 2 \text{Fe}^0$ | 700 | 1 | 7 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + $(\text{Mn}_3\text{Fe}^{2+})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ft) |
| FH21 | $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{MnO}$ | 500 | 3 | 3 | <i>Fillowite</i> + $(\text{Mn}_3\text{Mg}_3\text{Fe}^{2+})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ft) |
| FH22 | $\text{Na}_2(\text{Mn}_6\text{Fe}^{2+}_2)(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{FeO}$ | 500 | 3 | 3 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> |
| FH23 | $\text{Na}_2(\text{Mn}_4\text{Fe}^{2+}_4)(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4/3 \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{FeO} + 4/3 \text{FePO}_4 + 2/3 \text{Fe}^0$ | 500 | 3 | 3 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + <i>Fillowite</i> |
| FH24 | $\text{Na}_2(\text{Mn}_3\text{Fe}^{2+}_6)(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{MnO} + 4 \text{FePO}_4 + 2 \text{Fe}^0$ | 500 | 3 | 3 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + <i>Fillowite</i> |
| FH25 | $\text{Na}_2\text{Fe}^{2+}_8(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{FeO} + 4 \text{FePO}_4 + 2 \text{Fe}^0$ | 500 | 3 | 3 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + <i>Maricite</i> + <i>Fillowite</i> (ft) + $(\text{Mn}_3\text{Mg}_3\text{Fe}^{2+})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ft) |
| FH26 | $\text{Na}_2\text{Mg}_5\text{Fe}_6(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{MgO} + 4 \text{FePO}_4 + 2 \text{Fe}^0$ | 500 | 1 | 7 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + <i>Maricite</i> + $(\text{Mn}_3\text{Fe}^{2+})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ |
| FH27 | $\text{Na}_2\text{Mg}_4\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4/3 \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{FeO} + 4/3 \text{FePO}_4 + 2/3 \text{Fe}^0$ | 500 | 1 | 7 | $\text{Na}(\text{Mg}_3\text{Fe}_3)(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2$ + <i>Alluaudite</i> |
| FH28 | $\text{Na}_2\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{FeO}$ | 500 | 1 | 7 | $\text{Na}(\text{Mg}_3\text{Fe}_3)(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2$ + <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> |
| FH29 | $\text{Na}_2\text{Mg}_6(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{MgO}$ | 500 | 1 | 7 | $\text{NaMg}_3(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2$ + $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ |
| FH30 | $\text{Na}_2(\text{Mg}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Fe}_{0,33})_8(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1,92 \text{FeO} + 0,24 \text{Fe}^0 + 0,48 \text{FePO}_4 + 0,88 \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 0,88 \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ | 400 | 1 | 10 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + $(\text{Mn}_3\text{Mg}_3\text{Fe}^{2+})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ft) |
| FH31 | $\text{Na}_2(\text{Mg}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Fe}_{0,33})_8(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1,92 \text{FeO} + 0,24 \text{Fe}^0 + 0,48 \text{FePO}_4 + 0,88 \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 0,88 \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ | 500 | 1 | 10 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> + $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FH32 | $\text{Na}_2(\text{Mg}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Fe}_{0,33})_8(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1,92 \text{FeO} + 0,24 \text{Fe}^0 + 0,48 \text{FePO}_4 + 0,88 \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 0,88 \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ | 600 | 1 | 10 | <i>Alluaudite</i> + <i>Sarcopside</i> |
| FH33 | $\text{Na}_2(\text{Mg}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Fe}_{0,33})_8(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1,92 \text{FeO} + 0,24 \text{Fe}^0 + 0,48 \text{FePO}_4 + 0,88 \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 0,88 \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ | 700 | 1 | 10 | <i>Alluaudite</i> |
| FH34 | $\text{Na}_2(\text{Mg}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{0,2})_8(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1,6 \text{FeO} + 0,4 \text{MnO} + 0,4 \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 1,6 \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ | 400 | 1 | 10 | $\text{Na}(\text{Mg}_3\text{Mn}_3\text{Fe}_3)(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2$ + <i>Alluaudite</i> + $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + <i>Fillowite</i> |
| FH35 | $\text{Na}_2(\text{Mg}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{0,2})_8(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1,6 \text{FeO} + 0,4 \text{MnO} + 0,4 \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 1,6 \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ | 500 | 1 | 10 | $\text{Na}(\text{Mg}_3\text{Mn}_3\text{Fe}_3)(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2$ + <i>Alluaudite</i> + $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + $(\text{Mn}_3\text{Mg}_3\text{Fe}^{2+})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ft) |

| | | | | | | |
|------|--|---|-----|---|---|--|
| FH72 | $\text{Na}_2(\text{Mg}_{0,35}\text{Mn}_{0,65})_8(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1,7334 \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{MgO} + 0,2666 \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ | 600 | 1 | 8 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> + $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + $(\text{Mn}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ |
| FH73 | $\text{Na}_2(\text{Mg}_{0,35}\text{Mn}_{0,65})_8(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1,7334 \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{MgO} + 0,2666 \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ | 700 | 1 | 8 | <i>Fillowite</i> + <i>Alluaudite</i> + $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FH74 | $\text{Na}_2(\text{Mg}_{0,65}\text{Mn}_{0,35})_8(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{MnO} + 0,2666 \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 1,7334 \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ | 400 | 1 | 8 | $\text{Na}(\text{Mg}, \text{Mn})_3(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2 + \text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FH75 | $\text{Na}_2(\text{Mg}_{0,65}\text{Mn}_{0,35})_8(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{MnO} + 0,2666 \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 1,7334 \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ | 500 | 1 | 8 | $\text{Na}(\text{Mg}, \text{Mn})_3(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2 + \text{Alluaudite} + \text{Sarcopsidite} + \text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FH76 | $\text{Na}_2(\text{Mg}_{0,65}\text{Mn}_{0,35})_8(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{MnO} + 0,2666 \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 1,7334 \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ | 600 | 1 | 8 | <i>Alluaudite</i> + $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ |
| FH77 | $\text{Na}_2(\text{Mg}_{0,65}\text{Mn}_{0,35})_8(\text{PO}_4)_6$ | $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{MnO} + 0,2666 \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 + 1,7334 \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ | 700 | 1 | 8 | <i>Alluaudite</i> + $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + $(\text{Mn}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ |

Unités : T° en °C P en Kbar t en jour

5. Position des d (Å) des différentes phases indéterminées observées dans les synthèses par voie sèche

| Phase <i>b</i> | | Phase <i>c</i> | | Phase <i>d</i> | |
|----------------|---------------------------|----------------|---------------------------|----------------|---------------------------|
| d (Å) | I_{relative} (%) | d (Å) | I_{relative} (%) | d (Å) | I_{relative} (%) |
| 3,152 | 25 | 5,009 | 40 | 3,345 | 43 |
| 3,114 | 23 | 4,116 | 68 | 3,222 | 95 |
| 2,986 | 20 | 3,711 | 100 | 3,073 | 55 |
| 2,779 | 100 | 3,073 | 39 | 2,964 | 45 |
| | | | | 2,529 | 100 |

| Phase <i>e</i> | | Phase <i>f</i> | | Phase <i>g</i> | |
|----------------|---------------------------|----------------|---------------------------|----------------|---------------------------|
| d (Å) | I_{relative} (%) | d (Å) | I_{relative} (%) | d (Å) | I_{relative} (%) |
| 3,945 | 100 | 4,106 | 100 | 4,350 | 47 |
| | | 3,505 | 98 | 3,937 | 27 |
| | | 3,370 | 95 | 3,500 | 60 |
| | | | | 2,924 | 100 |
| | | | | 2,850 | 58 |
| | | | | 2,715 | 43 |
| | | | | 2,612 | 48 |
| | | | | 2,397 | 22 |

| Phase <i>h</i> | | Phase <i>i</i> | | Phase <i>v</i> | |
|----------------|---------------------------|----------------|---------------------------|----------------|---------------------------|
| d (Å) | I_{relative} (%) | d (Å) | I_{relative} (%) | d (Å) | I_{relative} (%) |
| 8,036 | 23 | 4,273 | 87 | 3,164 | 36 |
| 3,457 | 40 | 2,489 | 97 | 3,083 | 7 |
| 3,006 | 100 | 2,176 | 63 | 2,957 | 100 |
| 2,786 | 22 | 1,914 | 53 | 2,830 | 7 |
| 2,640 | 28 | 1,849 | 100 | | |
| 2,594 | 38 | | | | |
| 2,537 | 52 | | | | |
| 2,391 | 18 | | | | |
| 2,113 | 29 | | | | |

6. Position des d (Å) des différentes phases indéterminées observées dans les synthèses par voie hydrothermale

| Phase a | | Na(Mg,Mn,Fe) ₃ (PO ₄)(HPO ₄) ₂ | |
|-----------|---------------------------|--|---------------------------|
| d (Å) | I_{relative} (%) | d (Å) | I_{relative} (%) |
| 5,502 | 17 | 6,034 | 46 |
| 3,778 | 12 | 5,468 | 14 |
| 3,137 | 65 | 4,046 | 23 |
| 3,065 | 100 | 3,947 | 8 |
| 2,930 | 49 | 3,781 | 29 |
| 2,672 | 71 | 3,487 | 27 |
| | | 3,227 | 13 |
| | | 3,118 | 100 |
| | | 2,979 | 38 |
| | | 2,924 | 14 |
| | | 2,645 | 97 |
| | | 2,488 | 39 |

7. Rayons ioniques des cations susceptibles d'occuper les sites cristallographiques de composés à structure fillowite

| | [VI] | [VIII] |
|------------------|-------|--------|
| K ⁺ | 1,38 | 1,51 |
| Ag ⁺ | 1,15 | 1,28 |
| Na ⁺ | 1,02 | 1,18 |
| Li ⁺ | 0,76 | 0,92 |
| Ca ²⁺ | 1,00 | 1,12 |
| Cd ²⁺ | 0,95 | 1,10 |
| Mn ²⁺ | 0,830 | 0,96 |
| Fe ²⁺ | 0,780 | 0,92 |
| Zn ²⁺ | 0,740 | 0,90 |
| Mg ²⁺ | 0,720 | 0,89 |
| Ni ²⁺ | 0,690 | - |
| Y ³⁺ | 0,900 | 1,019 |
| Sc ³⁺ | 0,745 | 0,870 |
| Fe ³⁺ | 0,645 | 0,78 |
| Cr ³⁺ | 0,615 | - |
| Al ³⁺ | 0,535 | - |

Rayons ioniques d'après Shannon (1976)

8. Résultats d'analyses chimiques des minéraux du groupe de la fillowite [A₅B₃X₂₂(PO₄)₁₈] trouvés dans la littérature

| | Provenance | Références | Minéral |
|----|--|---|-------------------|
| 1 | Pegmatite de Nyakishozua (Ouganda) | Von Knorring, 1963 ; Fransolet <i>et al.</i> 1998 | Fillowite |
| 2 | Pegmatite de Nyakishozua (Ouganda) | Fransolet <i>et al.</i> 1998 | Fillowite |
| 3 | Pegmatite de Buranga (Rwanda) | Fransolet <i>et al.</i> 1998 | Fillowite |
| 4 | Pegmatite de Buranga (Rwanda) | Fransolet <i>et al.</i> 1998 | Fillowite |
| 5 | Pegmatite de Rusororo (Rwanda) | Fransolet <i>et al.</i> 1998 | Johnsomervilleite |
| 6 | Pegmatite de Kiluli (Rwanda) | Fransolet <i>et al.</i> 1998 | Fillowite |
| 7 | Pegmatite de Animikie Red Ace (Wisconsin) | Fransolet <i>et al.</i> 1998 | Fillowite |
| 8 | Pegmatite de Branchville (Connecticut) | Araki & Moore, 1981 ; Fransolet <i>et al.</i> 1998 | Fillowite |
| 9 | Pegmatite de Branchville (Connecticut) | Araki & Moore, 1981 ; Fransolet <i>et al.</i> 1998 | Fillowite |
| 10 | Gneiss à cyanite de Loch Quoich (Ecosse) | Livingstone, 1980 ; Fransolet <i>et al.</i> 1998 | Johnsomervilleite |
| 11 | Pegmatite de Sapucaia (Brésil) | Araki & Moore, 1981 ; Fransolet <i>et al.</i> 1998 | Johnsomervilleite |
| 12 | Pegmatite de Cap de Creus (Espagne) | Corbella & Melgarelo, 1990 ; Fransolet <i>et al.</i> 1998 | Johnsomervilleite |
| 13 | Pegmatite de Cap de Creus (Espagne) | Corbella & Melgarelo, 1990 ; Fransolet <i>et al.</i> 1998 | Fillowite |
| 14 | Pegmatite de Midnight Owl (Arizona) | London & Burt, 1982 ; Fransolet <i>et al.</i> 1998 | Fillowite |
| 15 | Pegmatite de Midnight Owl (Arizona) | London & Burt, 1982 ; Fransolet <i>et al.</i> 1998 | Fillowite |
| 16 | Pegmatite de Midnight Owl (Arizona) | London & Burt, 1982 ; Fransolet <i>et al.</i> 1998 | Fillowite |
| 17 | Pegmatite de Midnight Owl (Arizona) | London & Burt, 1982 ; Fransolet <i>et al.</i> 1998 | Fillowite |
| 18 | Météorite métallique Cariton (IIICD) | MCCoy <i>et al.</i> , 1994 | Chladniite |
| 19 | Paragneiss de Larsemann Hills (East Antarctica) | Grew <i>et al.</i> , 2006 | Stornesite-(Y) |
| 20 | Paragneiss de Larsemann Hills (East Antarctica) | Grew <i>et al.</i> , 2006 | Stornesite-(Y) |
| 21 | Paragneiss de Larsemann Hills (East Antarctica) | Grew <i>et al.</i> , 2006 | Stornesite-(Y) |
| 22 | Paragneiss de Larsemann Hills (East Antarctica) | Grew <i>et al.</i> , 2006 | Stornesite-(Y) |
| 23 | Paragneiss de Larsemann Hills (East Antarctica) | Grew <i>et al.</i> , 2006 | Stornesite-(Y) |
| 24 | Paragneiss de Larsemann Hills (East Antarctica) | Grew <i>et al.</i> , 2006 | Stornesite-(Y) |
| 25 | Pegmatite de Altay area (Chine) | Ma <i>et al.</i> , 2005 | Mg-fillowite |
| 26 | Météorites métalliques (IIIA IIB) | Olsen & Steele, 1997 | Gaillieite |
| 27 | Achondrite primitive Graves Nunataks 95209 | McCoy <i>et al.</i> , 2006 | Chladniite |
| 28 | Achondrite primitive Graves Nunataks 95209 | McCoy <i>et al.</i> , 2006 | Chladniite |
| 29 | Achondrite primitive Graves Nunataks 95209 | McCoy <i>et al.</i> , 2006 | Chladniite |
| 30 | Achondrite primitive Graves Nunataks 95209 (Area I) | Floss, 1999 | Chladniite |
| 31 | Achondrite primitive Graves Nunataks 95209 (Area II) | Floss, 1999 | Chladniite |

| | | | |
|----|--|--------------------------------|---|
| 32 | Météorite métallique Mount Edith (IIIB) | Olsen <i>et al.</i> , 1999 | Galileite |
| 33 | Météorite métallique Bear Creek (IIIB) | Olsen <i>et al.</i> , 1999 | Johnsomervilleite |
| 34 | Météorite métallique Chupaderos (IIIB) | Olsen <i>et al.</i> , 1999 | Johnsomervilleite |
| 35 | Météorite métallique Grant (IIIB) | Olsen <i>et al.</i> , 1999 | Johnsomervilleite |
| 36 | Météorite métallique El Sampil (IIIA) | Olsen <i>et al.</i> , 1999 | Johnsomervilleite |
| 37 | Météorite métallique Mount Edith (IIIB) | Olsen <i>et al.</i> , 1999 | Johnsomervilleite |
| 38 | Météorite métallique Sandtown (IIIA) | Olsen <i>et al.</i> , 1999 | Johnsomervilleite |
| 39 | Météorite métallique Bear Creek (IIIB) | Olsen <i>et al.</i> , 1999 | Galileite |
| 40 | Météorite métallique Bella Roca (IIIB) | Olsen <i>et al.</i> , 1999 | Galileite |
| 41 | Météorite métallique Grant (IIIB) | Olsen <i>et al.</i> , 1999 | Galileite |
| 42 | Achondrite primitive Graves Nunataks 95209 | Grew <i>et al.</i> , 2010 | Chladniite |
| 43 | Achondrite primitive Graves Nunataks 95209 | Grew <i>et al.</i> , 2010 | Chladniite |
| 44 | Achondrite primitive Graves Nunataks 95209 | Grew <i>et al.</i> , 2010 | Chladniite |
| 45 | Achondrite primitive Graves Nunataks 95209 | Grew <i>et al.</i> , 2010 | Chladniite |
| 46 | Achondrite primitive Graves Nunataks 95209 | Grew <i>et al.</i> , 2010 | Chladniite |
| 47 | Achondrite primitive Graves Nunataks 95209 | Grew <i>et al.</i> , 2010 | Chladniite |
| 48 | Achondrite primitive Graves Nunataks 95209 | Grew <i>et al.</i> , 2010 | Johnsomervilleite |
| 49 | Pegmatite Cañada (Salamanca, Espagne) | Roda <i>et al.</i> , 2004 | Johnsomervilleite |
| 50 | Chondrite ordinaire Yamato-82133 (H3) | Zinovieva <i>et al.</i> , 1997 | ?? « Na ₃ K(Mg,Fe,Mn) ₇ (PO ₄) ₆ » |
| 51 | Météorite métallique Sandtown (IIIA) | Olsen <i>et al.</i> , 1999 | ?? « K-Galileite » |

* = détection de traces de U, S, F et Cl

** = détection de traces de Ni

Partie A : Pourcentage en poids

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
|---------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|------|-------|-------|--------|-------|--------|
| SiO ₂ | | | | | | | | | | | | | | | |
| P ₂ O ₅ | 40,70 | 40,07 | 41,24 | 39,45 | 40,03 | 41,17 | 40,98 | 39,10 | 39,68 | 44,7 | 42,84 | 43,03 | 42,13 | 39,91 | 40,18 |
| Al ₂ O ₃ | traces | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,05 | | | | | 1,44 | | | | |
| Fe ₂ O ₃ | 1,98 | | 2,76 | | | | | | | | | | | | |
| Yb ₂ O ₃ | | | | | | | | | | | | | | | |
| Nd ₂ O ₃ | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ce ₂ O ₃ | | | | | | | | | | | | | | | |
| La ₂ O ₃ | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y ₂ O ₃ | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cr ₂ O ₃ | | | | | | | | | | | | | | | |
| SrO | | | | | | | | | | | | | | | |
| FeO | 19,41 | 20,84 | 17,21 | 19,40 | 20,31 | 28,03 | 3,46 | 9,33 | 9,69 | 26,2 | 19,18 | 26,68 | 21,92 | 1,77 | 2,05 |
| MnO | 26,50 | 26,43 | 27,87 | 28,87 | 28,27 | 19,19 | 43,91 | 39,42 | 39,58 | 5,2 | 12,39 | 14,59 | 23,75 | 46,07 | 47,85 |
| MgO | traces | 0,45 | 0,22 | 0,22 | 0,13 | 1,17 | | | | 12,9 | 10,12 | 4,33 | 2,01 | 0,02 | 0,09 |
| ZnO | | 0,13 | 0,38 | 0,37 | 0,20 | 0,05 | | | | | | | | | |
| CaO | 4,80 | 4,64 | 4,44 | 4,18 | 4,61 | 4,16 | 5,25 | 4,08 | 6,63 | 6,2 | 4,86 | 4,78 | 4,72 | 3,78 | 2,99 |
| Na ₂ O | 5,65 | 5,57 | 5,36 | 5,89 | 5,78 | 5,43 | 5,61 | 5,74 | 5,44 | 4,7 | 5,94 | 5,75 | 5,92 | 6,51 | 6,86 |
| Li ₂ O | 0,11 | | | | | | | 0,06 | 0,07 | | 0,60 | | | | |
| K ₂ O | 0,20 | 0,13 | 0 | 0,07 | 0,03 | 0,14 | 0,34 | | | | 0,15 | 0,06 | 0,05 | 0,04 | 0,04 |
| H ₂ O _{tot} | 0,56 | | | | | | 0,79 | 1,66 | 1,58 | | 0,55 | | | | |
| Total | 9,91 | 98,26 | 99,48 | 98,45 | 99,36 | 99,39 | 100,34 | 99,39 | 99,67 | 99,9 | 98,07 | 99,22 | 100,50 | 98,11 | 100,07 |

| | 16 | 17 | 18 | 19* | 20* | 21* | 22* | 23* | 24* | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30** |
|---------------------------------|--------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|-------|
| SiO ₂ | | | 0,59 | 0,25 | 0,02 | 0,05 | 0,10 | 0,29 | 0,25 | 0,35 | | | | | |
| P ₂ O ₅ | 40,52 | 40,18 | 49,90 | 47,98 | 48,11 | 48,10 | 48,13 | 47,89 | 47,60 | 42,41 | 40,20 | 48,10 | 47,30 | 49,90 | 45,20 |
| Al ₂ O ₃ | | | | | | | | | | 0,14 | | | | | |
| Fe ₂ O ₃ | | | | | | | | | | 3,36 | | | | | |
| Yb ₂ O ₃ | | | | 0,26 | 0,24 | 0,39 | 0,30 | 0,21 | 0,20 | | | | | | |
| Nd ₂ O ₃ | | | | | 0 | | 0,08 | 0,02 | 0 | | | | | | |
| Ce ₂ O ₃ | | | | 0 | 0 | 0,02 | 0,02 | 0,06 | 0,01 | | | | | | |
| La ₂ O ₃ | | | | 0,01 | 0 | 0,01 | 0 | 0 | 0,03 | | | | | | |
| Y ₂ O ₃ | | | | 1,10 | 1,43 | 1,85 | 1,51 | 0,97 | 1,12 | | | | | | |
| Cr ₂ O ₃ | | | | | | | | | | | 0,07 | | | | |
| SrO | | | | 0,03 | 0,02 | 0 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | | | | | | |
| FeO | 1,80 | 2,26 | 2,23 | 15,65 | 15,55 | 14,76 | 14,64 | 16,75 | 17,97 | 3,40 | 49,00 | 10,60 | 14,30 | 6,74 | 17,60 |
| MnO | 47,19 | 45,66 | 0,30 | 0,22 | 0,24 | 0,26 | 0,31 | 0,23 | 0,27 | 28,88 | 3,98 | 5,15 | 7,70 | 2,64 | 11,70 |
| MgO | 0,27 | 0,02 | 33,50 | 23,83 | 23,16 | 24,16 | 23,85 | 23,05 | 21,82 | 7,40 | 0 | 25,70 | 21,40 | 30,10 | 15,30 |
| ZnO | | | | | | | | | | 1,29 | | | | | |
| CaO | 3,64 | 3,87 | 6,59 | 6,07 | 5,66 | 5,26 | 5,76 | 6,10 | 5,89 | 6,00 | 0 | 4,01 | 3,94 | 5,90 | 3,33 |
| Na ₂ O | 6,58 | 6,43 | 6,57 | 5,09 | 5,04 | 5,45 | 5,18 | 4,72 | 5,08 | 5,66 | 5,87 | 6,32 | 6,09 | 5,40 | 6,56 |
| Li ₂ O | | | | | | | | | | 0,10 | | | | | |
| K ₂ O | 0,02 | 0,03 | | | | | | | | 0,05 | 0,04 | | | | 0 |
| H ₂ O _{tot} | | | | | | | | | | 1,00 | | | | | |
| Total | 100,01 | 98,45 | 99,68 | 100,49 | 99,47 | 100,31 | 99,89 | 100,30 | 100,26 | 100,04 | 99,16 | 99,88 | 100,73 | 100,68 | 99,69 |

| | 31** | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 | 41 | 42** | 43** | 44** |
|---------------------------------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|
| SiO ₂ | | | | | | | | | | | | 0,01 | 0,03 | 0,06 |
| P ₂ O ₅ | 46,40 | 43,99 | 40,35 | 40,48 | 40,92 | 40,50 | 41,37 | 40,50 | 41,19 | 39,61 | 40,25 | 47,33 | 45,26 | 46,45 |
| Al ₂ O ₃ | | | | | | | | | | | | | | 0,03 |
| Fe ₂ O ₃ | | | | | | | | | | | | | | |
| Yb ₂ O ₃ | | | | | | | | | | | | | | |
| Nd ₂ O ₃ | | | | | | | | | | | | | | |
| Ce ₂ O ₃ | | | | | | | | | | | | | | |
| La ₂ O ₃ | | | | | | | | | | | | | | |
| Y ₂ O ₃ | | | | | | | | | | | | | | |
| Cr ₂ O ₃ | | 1,16 | 0,09 | 0 | 0,05 | 0,11 | 0,11 | 1,23 | 1,55 | 0,13 | 0,07 | 0,03 | 0,04 | 0,02 |
| SrO | | | | | | | | | | | | | | |
| FeO | 14,40 | 34,63 | 44,68 | 45,48 | 44,94 | 46,30 | 44,66 | 39,30 | 43,47 | 51,67 | 48,95 | 12,94 | 17,76 | 15,34 |
| MnO | 8,61 | 16,98 | 4,74 | 3,19 | 3,73 | 2,77 | 3,57 | 9,53 | 5,42 | 1,87 | 3,98 | 8,32 | 13,12 | 9,76 |
| MgO | 19,80 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 20,47 | 13,86 | 18,37 |
| ZnO | | | | | | | | | | | | | | |
| CaO | 3,87 | 0,02 | 4,14 | 4,19 | 4,06 | 4,33 | 3,80 | 4,17 | 0,01 | 0 | 0 | 4,16 | 3,28 | 3,75 |
| Na ₂ O | 6,75 | 6,00 | 6,14 | 6,48 | 5,82 | 5,96 | 5,92 | 5,71 | 6,32 | 6,03 | 5,87 | 6,62 | 6,42 | 6,68 |
| Li ₂ O | | | | | | | | | | | | | | |
| K ₂ O | 0 | 0,01 | 0 | 0,07 | 0,08 | 0,03 | 0,04 | 0,20 | 1,07 | 0,26 | 0,04 | 0,01 | 0 | 0 |
| H ₂ O _{tot} | | | | | | | | | | | | | | |
| Total | 99,83 | 102,79 | 100,14 | 99,89 | 99,60 | 100,00 | 99,47 | 100,64 | 99,03 | 99,57 | 99,16 | 100,00 | 99,83 | 100,54 |

| | 45 | 46 | 47 | 48 | 49 | 50 (??) | 51 (??) |
|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|-------|---------|---------|
| SiO ₂ | 0,03 | 0,04 | 0,04 | 0,01 | | 0,1 | |
| P ₂ O ₅ | 47,91 | 48,29 | 48,66 | 43,48 | 41,04 | 48,1 | 39,20 |
| Al ₂ O ₃ | 0,08 | 0,04 | 0 | 0,03 | 0,01 | | |
| Fe ₂ O ₃ | | | | | - | | |
| Yb ₂ O ₃ | | | | | | | |
| Nd ₂ O ₃ | | | | | | | |
| Ce ₂ O ₃ | | | | | | | |
| La ₂ O ₃ | | | | | | | |
| Y ₂ O ₃ | | | | | | | |
| Cr ₂ O ₃ | 0 | 0,02 | 0,05 | 0,08 | | | 0,36 |
| SrO | | | | | | | |
| FeO | 11,67 | 11,91 | 10,15 | 21,32 | 20,68 | 4,7 | 44,40 |
| MnO | 7,09 | 7,12 | 6,16 | 16,65 | 16,85 | 0,6 | 8,05 |
| MgO | 22,64 | 22,46 | 24,05 | 9,59 | 6,88 | 30,0 | 0 |
| ZnO | | | | | 0,11 | | |
| CaO | 4,11 | 4,14 | 4,30 | 3,04 | 4,01 | 0,1 | 0,18 |
| Na ₂ O | 6,80 | 6,87 | 6,92 | 6,45 | 5,38 | 11,2 | 2,23 |
| Li ₂ O | | | | | | | |
| K ₂ O | 0 | 0 | 0,01 | 0,01 | 0,05 | 5,2 | 5,18 |
| H ₂ O _{tot} | | | | | | | |
| Total | 100,32 | 100,99 | 100,35 | 100,71 | 95,02 | 100,0 | 99,60 |

Partie B : Nombre de cations calculés sur base de 72 O purf [A₅B₃X₂₂(PO₄)₁₈]

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Si | 17,974 | 17,980 | 18,090 | 17,811 | 17,868 | 18,118 | 18,088 | 17,786 | 17,928 | 18,003 | 17,752 | 18,351 | 18,156 | 17,968 | 17,838 |
| P | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sites X | | | | | | | | | | | | | | | |
| Al | | | | | | 0,031 | | | | | 0,831 | | | | |
| Fe ³⁺ | 0,777 | | 1,076 | | | | | | | | | | | | |
| Yb | | | | | | | | | | | | | | | |
| Nd | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ce | | | | | | | | | | | | | | | |
| La | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cr | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sr | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fe ²⁺ | 8,468 | 9,237 | 7,457 | 8,652 | 8,956 | 12,185 | 1,509 | 4,192 | 4,325 | 10,423 | 7,851 | 11,240 | 9,332 | 0,787 | 0,899 |
| Mn | 11,709 | 11,865 | 12,231 | 13,041 | 12,625 | 8,449 | 19,391 | 17,940 | 17,891 | 2,095 | 5,137 | 6,225 | 10,240 | 20,752 | 21,254 |
| Mg | | 0,356 | 0,170 | 0,175 | 0,102 | 0,907 | | | | 9,147 | 7,383 | 3,251 | 1,525 | 0,016 | 0,070 |
| Zn | | 0,051 | 0,145 | 0,146 | 0,078 | 0,019 | | | | | | | | | |
| Li | 0,231 | | | | | | | 0,130 | 0,150 | | 1,181 | | | | |
| Σcat | 21,185 | 21,509 | 21,079 | 22,014 | 21,761 | 21,591 | 20,900 | 22,262 | 22,366 | 21,665 | 22,383 | 20,716 | 21,097 | 21,555 | 22,223 |
| Ca | 0,815 | 0,491 | 0,921 | 0 | 0,239 | 0,409 | 1,100 | 0 | 0 | 0,335 | 0 | 1,284 | 0,903 | 0,445 | 0 |
| Na | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sites B | | | | | | | | | | | | | | | |
| cat | 0 | 0 | 0 | 0,014 | 0 | 0 | 0 | 0,262 | 0,366 | 0 | 0,383 | 0 | 0 | 0 | 0,223 |
| Ca | 1,868 | 2,144 | 1,544 | 2,388 | 2,365 | 1,908 | 1,833 | 2,349 | 2,076 | 2,825 | 2,549 | 1,296 | 1,671 | 1,709 | 1,680 |
| Na | 1,132 | 0,856 | 1,456 | 0,598 | 0,635 | 1,092 | 1,167 | 0,389 | 0,558 | 0,175 | 0,068 | 1,704 | 1,329 | 1,291 | 1,097 |
| Sites A | | | | | | | | | | | | | | | |
| Na | 4,583 | 4,868 | 3,929 | 5,492 | 5,274 | 4,381 | 4,504 | 5,591 | 5,071 | 4,160 | 5,569 | 3,912 | 4,514 | 5,422 | 5,878 |
| K | 0,133 | 0,088 | | 0,048 | 0,020 | 0,093 | 0,226 | | | | 0,094 | 0,039 | 0,032 | 0,027 | 0,027 |
| Ca | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ΣCa | 2,683 | 2,635 | 2,465 | 2,388 | 2,604 | 2,317 | 2,933 | 2,349 | 2,076 | 3,160 | 2,549 | 2,580 | 2,574 | 2,154 | 1,680 |
| ΣNa | 5,715 | 5,724 | 5,385 | 6,090 | 5,909 | 5,473 | 5,671 | 5,980 | 5,629 | 4,335 | 5,637 | 5,616 | 5,843 | 6,713 | 6,975 |

| | 16 | 17 | 18 | 19* | 20* | 21* | 22* | 23* | 24* | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 |
|------------------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
| Si | | | 0,24 | 0,111 | 0,009 | 0,021 | 0,045 | 0,126 | 0,112 | 0,173 | | | | |
| P | 17,907 | 18,004 | 17,64 | 17,900 | 18,108 | 17,973 | 18,02 | 17,960 | 17,990 | 17,714 | 18,120 | 18 | 18 | 17,82 |
| Sites X | | | | | | | | | | | | | | |
| Al | | | | | | | | | | 0,081 | | | | |
| Fe ³⁺ | | | | | | | | | | 1,247 | | | | |
| Yb | | | | 0,035 | 0,032 | 0,052 | 0,040 | 0,028 | 0,028 | | | | | |
| Nd | | | | | 0 | | 0,012 | 0,004 | 0 | | | | | |
| Ce | | | | 0 | 0 | 0,003 | 0,004 | 0,009 | 0,002 | | | | | |
| La | | | | 0,002 | 0 | 0,001 | 0 | 0 | 0,005 | | | | | |
| Y | | | | 0,258 | 0,337 | 0,435 | 0,356 | 0,229 | 0,265 | | | | | |
| Cr | | | | | | | | | | 0,029 | | | | |
| Sr | | | | 0,006 | 0,005 | 0 | 0,002 | 0,002 | 0,006 | | | | | |
| Fe ²⁺ | 0,786 | 1,000 | 0,78 | 5,769 | 5,782 | 5,448 | 5,416 | 6,204 | 6,709 | 1,403 | 21,818 | 3,48 | 5,46 | 2,76 |
| Mn | 20,865 | 20,470 | 0,12 | 0,080 | 0,090 | 0,097 | 0,115 | 0,088 | 0,102 | 12,068 | 1,795 | 0,18 | 3,09 | 1,08 |
| Mg | 0,210 | 0,016 | 20,88 | 15,655 | 15,353 | 15,900 | 15,722 | 15,222 | 14,518 | 5,442 | | 17,28 | 14,16 | 18,78 |
| Zn | | | | | | | | | | 0,470 | | | | |
| Li | | | | | | | | | | 0,198 | | | | |
| Σcat | 21,861 | 21,486 | 21,78 | 21,805 | 21,599 | 21,936 | 21,667 | 21,784 | 21,635 | 20,909 | 23,642 | 20,94 | 22,71 | 22,62 |
| Ca | 0,139 | 0,514 | 0,22 | 0,195 | 0,401 | 0,064 | 0,333 | 0,216 | 0,365 | 1,091 | 0 | 1,06 | 0 | 0 |
| Na | | | | | | | | | | | | | | |
| Sites B | | | | | | | | | | | | | | |
| cat | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,642 | 0 | 0,71 | 0,62 |
| Ca | 1,897 | 1,681 | 2,72 | 2,669 | 2,297 | 2,425 | 2,394 | 2,678 | 2,450 | 2,081 | 0 | 0,95 | 1,83 | 2,38 |
| Na | 1,103 | 1,319 | 0,28 | 0,331 | 0,703 | 0,575 | 0,606 | 0,322 | 0,550 | 0,919 | 1,358 | 2,05 | 0,46 | 0 |
| Sites A | | | | | | | | | | | | | | |
| Na | 5,557 | 5,280 | 5,03 | 4,021 | 3,640 | 4,092 | 3,836 | 3,730 | 3,844 | 4,495 | 4,702 | 3,26 | 4,85 | 4,44 |
| K | 0,013 | 0,020 | | | | | | | | 0,031 | 0,030 | | | 0,26 |
| Ca | | | | | | | | | | | | | | |
| ΣCa | 2,036 | 2,195 | 2,94 | 2,864 | 2,698 | 2,489 | 2,727 | 2,894 | 2,815 | 3,172 | 0 | 2,01 | 1,83 | 2,64 |
| ΣNa | 6,660 | 6,599 | 5,31 | 4,352 | 4,343 | 4,667 | 4,442 | 4,052 | 4,394 | 5,414 | 6,060 | 5,31 | 5,31 | 4,44 |

| | 30** | 31** | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 |
|------------------|-------|-------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Si | 17,82 | 17,82 | 18,664 | 17,917 | 17,981 | 18,147 | 17,973 | 18,287 | 17,857 | 18,356 | 17,912 | 18,134 | 18,075 | 0,013 | 0,027 |
| P | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sites X | | | | | | | | | | | | | | | |
| Al | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fe ³⁺ | | | | | | | | | | | | | | | |
| Yb | | | | | | | | | | | | | | | |
| Nd | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ce | | | | | | | | | | | | | | | |
| La | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cr | | | 0,460 | 0,037 | 0 | 0,021 | 0,046 | 0,045 | 0,506 | 0,645 | 0,055 | 0,029 | 0,010 | 0,016 | 0,008 |
| Sr | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fe ²⁺ | 6,93 | 5,49 | 14,514 | 19,598 | 19,956 | 19,687 | 20,297 | 19,501 | 17,117 | 19,136 | 23,081 | 21,785 | 4,882 | 7,018 | 5,862 |
| Mn | 4,65 | 3,33 | 7,208 | 2,106 | 1,418 | 1,655 | 1,230 | 1,579 | 4,204 | 2,417 | 0,846 | 1,794 | 3,178 | 5,254 | 3,778 |
| Mg | 10,71 | 13,47 | | | | | | | | | | | | | |
| Zn | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li | | | | | | | | | | | | | | | |
| Σcat | 22,29 | 22,29 | 22,182 | 21,741 | 21,374 | 21,3623 | 21,573 | 21,125 | 21,827 | 22,198 | 23,982 | 23,608 | 21,849 | 22,052 | 22,161 |
| Ca | 0 | 0 | 0 | 0,259 | 0,626 | 0,637 | 0,427 | 0,875 | 0,173 | 0 | 0 | 0 | 0,151 | 0 | 0 |
| Na | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sites B | | | | | | | | | | | | | | | |
| cat | 0,29 | 0,29 | 0,182 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,198 | 1,982 | 1,608 | 0 | 0,052 | 0,161 |
| Ca | 1,68 | 1,89 | 0,011 | 2,067 | 1,729 | 1,642 | 2,005 | 1,251 | 2,154 | 0,006 | 0 | 0 | 1,861 | 1,658 | 1,836 |
| Na | 1,03 | 0,82 | 2,807 | 0,933 | 1,271 | 1,358 | 0,995 | 1,749 | 0,846 | 2,797 | 1,018 | 1,392 | 1,139 | 1,290 | 1,003 |
| Sites A | | | | | | | | | | | | | | | |
| Na | 4,94 | 5,15 | 3,023 | 5,311 | 5,321 | 4,553 | 5,063 | 4,244 | 4,920 | 3,654 | 5,227 | 4,665 | 4,653 | 4,598 | 4,919 |
| K | 0 | 0 | 0,006 | 0 | 0,047 | 0,053 | 0,020 | 0,027 | 0,133 | 0,718 | 0,177 | 0,027 | 0,003 | 0,002 | 0 |
| Ca | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ΣCa | 1,68 | 1,89 | 0,011 | 2,326 | 2,355 | 2,279 | 2,432 | 2,126 | 2,327 | 0,006 | 0 | 0 | 2,012 | 1,658 | 1,836 |
| ΣNa | 5,97 | 5,97 | 5,830 | 6,244 | 6,592 | 5,911 | 6,058 | 5,993 | 5,766 | 6,450 | 6,245 | 6,057 | 5,792 | 5,888 | 5,922 |

| | 45 | 46 | 47 | 48 | 49 | 50 (??) | 51 (??) |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|
| Si | 0,013 | 0,018 | 0,017 | 0,004 | | 0,044 | |
| P | 18,014 | 18,053 | 18,084 | 17,909 | 18,000 | 17,722 | 17,965 |
| Sites X | | | | | | | |
| Al | 0,043 | 0,021 | 0 | 0,019 | 0,007 | | |
| Fe ³⁺ | | | | | | | |
| Yb | | | | | | | |
| Nd | | | | | | | |
| Ce | | | | | | | |
| La | | | | | | | |
| Y | | | | | | | |
| Cr | 0 | 0,006 | 0,016 | 0,032 | | | 0,154 |
| Sr | | | | | | | |
| Fe ²⁺ | 4,334 | 4,397 | 3,726 | 8,677 | 8,970 | 1,711 | 20,101 |
| Mn | 2,665 | 2,663 | 2,291 | 6,861 | 7,413 | 0,221 | 3,691 |
| Mg | 14,991 | 14,782 | 15,739 | 6,953 | 5,325 | 19,460 | |
| Zn | | | | | 0,030 | | |
| Li | | | | | | | |
| Σcat | 22,033 | 21,869 | 21,472 | 22,542 | 21,745 | 21,392 | 23,946 |
| Ca | | 0,131 | 0,528 | 0 | 0,255 | 0,030 | 0 |
| Na | | | | | | 0,578 | |
| Sites B | | | | | | | |
| cat | 0,033 | 0 | 0 | 0,542 | 0 | 0 | 1,946 |
| Ca | 1,954 | 1,826 | 1,497 | 1,586 | 1,986 | 0 | 0,104 |
| Na | 1,013 | 1,174 | 1,503 | 0,872 | 1,014 | 3,000 | 0,950 |
| Sites A | | | | | | | |
| Na | 4,841 | 4,708 | 4,389 | 5,214 | 4,404 | 5,902 | 1,391 |
| K | 0 | 0 | 0,006 | 0,004 | 0,030 | 2,880 | 3,577 |
| Ca | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | 0 |
| ΣCa | 1,954 | 1,957 | 2,025 | 1,586 | 2,241 | 0,030 | 0,104 |
| ΣNa | 5,854 | 5,882 | 5,892 | 6,086 | 5,418 | 9,480 | 2,341 |

9. Conditions expérimentales et compositions chimiques des phosphates à structure fillowite qui ont été obtenus par voie hydrothermale et par voie sèche

| Numéro | Composition | Température (°C) | Pression (kbar) |
|-----------------------------|---|---------------------|--------------------|
| H.026 (*) | Na _{2,618} (Mn _{5,203} Fe ²⁺ _{1,759} Fe ³⁺ _{0,486})(PO ₄) ₆ | 700 | 3,5 |
| H.028 (*) | Na _{2,661} (Mn _{5,842} Fe ²⁺ _{1,377} Fe ³⁺ _{0,300})(PO ₄) ₆ | 700 | 5 |
| H.042 (*) | Na _{2,349} Mn _{7,418} (PO ₄) ₆ | 600 | 3,5 |
| H.045 (*) | Na _{2,517} (Mn _{5,493} Fe ²⁺ _{1,568} Fe ³⁺ _{0,453})(PO ₄) ₆ | 800 | 1 |
| H.046 (*) | Na _{2,610} (Mn _{6,186} Fe ²⁺ _{0,311} Fe ³⁺ _{0,799})(PO ₄) ₆ | 700 | 3,5 |
| H.052 (* + ***) | Na _{2,372} Mn _{7,113} (PO ₄) ₆ | 400 | 3,5 |
| H.053 (*) | Na _{2,115} Mn _{7,979} (PO ₄) ₆ | 800 | 1 |
| H.076 (*) | Na _{2,906} (Mn _{6,674} Fe ²⁺ _{1,182})(PO ₄) ₆ | 600 | 1 |
| H.114 (*) | Na _{2,598} (Mn _{5,474} Fe ²⁺ _{0,894} Fe ³⁺ _{0,888})(PO ₄) ₆ | 600 | 1 |
| Keller <i>et al.</i> , 2006 | Na(Na,Mn) ₇ Mn ₂₂ (PO ₄) ₁₈ .0,5H ₂ O | 800 | 1 |
| FH1 (**) | Na _{2,362} Mn _{7,190} (PO ₄) ₆ | 400 | 1 |
| FH2 (**) | Na _{2,186} Mn _{7,692} (PO ₄) ₆ | 600 | 1 |
| FH3 (**) | Na _{2,342} (Mn _{6,650} Fe ³⁺ _{0,531})(PO ₄) ₆ | 400 | 1 |
| FH4 (**) | Na _{2,157} (Mn _{5,637} Fe ²⁺ _{1,333} Fe ³⁺ _{0,634})(PO ₄) ₆ | 600 | 1 |
| FH5 (**) | Na _{2,517} (Mn _{4,822} Fe ²⁺ _{1,510} Fe ³⁺ _{0,940})(PO ₄) ₆ | 400 | 1 |
| FH6 (**) | Na _{2,257} (Mn _{4,880} Fe ²⁺ _{2,088} Fe ³⁺ _{0,602})(PO ₄) ₆ | 600 | 1 |
| FH8 (**) | Na _{2,244} (Mn _{3,172} Fe ²⁺ _{3,791} Fe ³⁺ _{0,610})(PO ₄) ₆ | 400 | 1 |
| FH11 (**) | Na _{2,160} Mn _{7,425} (PO ₄) ₆ | 500 | 1 |
| FH12 (**) | Na _{2,048} Mn _{7,657} (PO ₄) ₆ | 700 | 1 |
| FH13 (**) | Na _{2,258} (Mn _{6,717} Fe ³⁺ _{0,691})(PO ₄) ₆ | 500 | 1 |
| FH14 (**) | Na _{2,175} (Mn _{6,257} Fe ³⁺ _{0,825} Fe ²⁺ _{0,418})(PO ₄) ₆ | 700 | 1 |
| FH15 (**) | Na _{2,236} (Mn _{4,891} Fe ³⁺ _{1,351} Fe ²⁺ _{0,965})(PO ₄) ₆ | 500 | 1 |
| FH16 (**) | Na _{2,512} (Mn _{3,395} Fe ²⁺ _{2,125} Fe ³⁺ _{1,483})(PO ₄) ₆ | 700 | 1 |
| FH17 (**) | Na _{2,182} (Mn _{3,980} Fe ²⁺ _{1,910} Fe ³⁺ _{1,346})(PO ₄) ₆ | 500 | 1 |
| FH21 (**) | Na _{2,215} Mn _{7,597} (PO ₄) ₆ | 500 | 3 |
| FH22 (**) | Na _{2,354} (Mn _{7,138} Fe ³⁺ _{0,403} Fe ²⁺ _{0,077})(PO ₄) ₆ | 500 | 3 |
| FH24 (**) | Na _{2,298} (Mn _{5,383} Fe ²⁺ _{1,846} Fe ³⁺ _{0,415})(PO ₄) ₆ | 500 | 3 |
| FH34 (**) | Na _{2,302} (Mn _{6,250} Mg _{0,814} Fe ³⁺ _{0,367})(PO ₄) ₆ | 400 | 1 |
| FH38 (**) | Na _{2,171} (Mn _{5,576} Mg _{1,219} Fe ³⁺ _{0,672} Fe ²⁺ _{0,111})(PO ₄) ₆ | 400 | 1 |
| FH39 (**) | Na _{2,317} (Mn _{6,392} Mg _{0,826} Fe ³⁺ _{0,202})(PO ₄) ₆ | 500 | 1 |
| FH40 (**) | Na _{2,194} (Mn _{5,986} Mg _{1,192} Fe ³⁺ _{0,425} Fe ²⁺ _{0,088})(PO ₄) ₆ | 600 | 1 |
| FH41 (**) | Na _{2,132} (Mn _{5,513} Mg _{1,260} Fe ²⁺ _{0,489} Fe ³⁺ _{0,448})(PO ₄) ₆ | 700 | 1 |
| FH46 (**) | Na _{2,012} Ca _{0,737} (Mn _{4,260} Mg _{1,411} Fe ³⁺ _{0,992} Fe ²⁺ _{0,098})(PO ₄) ₆ | 400 | 1 |
| FH47 (**) | Na _{2,021} Ca _{0,717} (Mn _{3,804} Mg _{1,400} Fe ²⁺ _{0,948} Fe ³⁺ _{0,747})(PO ₄) ₆ | 500 | 1 |
| FH48 (**) | Na _{1,936} Ca _{0,752} (Mn _{4,221} Mg _{1,672} Fe ³⁺ _{0,677} Fe ²⁺ _{0,373})(PO ₄) ₆ | 600 | 1 |
| FH49 (**) | Na _{1,727} Ca _{0,790} (Mn _{4,243} Mg _{1,786} Fe ³⁺ _{0,721} Fe ²⁺ _{0,236})(PO ₄) ₆ | 700 | 1 |
| FH50 (**) | Na _{2,186} Ca _{0,563} (Mn _{5,927} Mg _{0,723} Fe ³⁺ _{0,193})(PO ₄) ₆ | 400 | 1 |
| FH51 (**) | Na _{2,037} Ca _{0,666} (Mn _{5,560} Mg _{0,964} Fe ³⁺ _{0,369})(PO ₄) ₆ | 500 | 1 |
| FH52 (**) | Na _{1,928} Ca _{0,696} (Mn _{5,602} Mg _{0,956} Fe ³⁺ _{0,375})(PO ₄) ₆ | 600 | 1 |
| FH53 (**) | Na _{1,952} Ca _{0,824} (Mn _{5,278} Mg _{1,253} Fe ³⁺ _{0,316} Fe ²⁺ _{0,195})(PO ₄) ₆ | 700 | 1 |
| FH55 (**) | Na _{2,479} Ca _{0,069} (Mn _{6,882} Mg _{0,271} Fe ³⁺ _{0,063})(PO ₄) ₆ | 500 | 1 |
| FH57 (**) | Na _{2,077} Ca _{0,831} (Mn _{4,456} Mg _{2,372} Fe ²⁺ _{0,267} Fe ³⁺ _{0,024})(PO ₄) ₆ | 700 | 1 |
| FH70 (**) | Na _{2,469} (Mn _{6,583} Mg _{0,604})(PO ₄) ₆ | 400 | 1 |
| FH71 (**) | Na _{2,378} (Mn _{6,747} Mg _{0,555})(PO ₄) ₆ | 500 | 1 |
| FH72 (**) | Na _{2,530} (Mn _{5,640} Mg _{1,541})(PO ₄) ₆ | 600 | 1 |
| FH73 (**) | Na _{2,597} (Mn _{5,453} Mg _{1,688})(PO ₄) ₆ | 700 | 1 |

(*) Hatert (2002)

(**) Ce travail

(***) Un tampon magnétite – hématite a été utilisé

| Numéro | Composition | Température (°C) |
|--------------------------------|---|-----------------------|
| Domanskii <i>et al.</i> , 1983 | $\text{Mg}_{21}\text{Ca}_4\text{Na}_4(\text{PO}_4)_{18}$ | 1150 ^(***) |
| Antenucci <i>et al.</i> , 1996 | $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Cd}_2\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$ | 860 |
| Jerbi <i>et al.</i> , 2010 | $\text{Na}_{2,5}\text{Y}_{0,5}\text{Mg}_7(\text{PO}_4)_6$ | 1000 ^(***) |
| S.065 (*) | $\text{Na}_2\text{Mn}_6\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_6$ | 950 |
| S.066 (*) | $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_6$ | 800 |
| S.067 (*) | $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Mn}_6(\text{PO}_4)_6$ | 800 |
| S.068 (*) | $\text{Na}_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | 650 |
| S.100 (*) | $\text{Na}_4\text{Cd}_4\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_6$ | 800 |
| FS41-149-156N (**) | $\text{Na}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ | 725-900 |
| FS47-108N (**) | $\text{Na}_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | 800-900 |
| FS63-66-69N (**) | $\text{Na}_2(\text{Mn}_6\text{Ca}_2)(\text{PO}_4)_6$ | 700-900 |
| FS58N (**) | $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn}_6\text{Mg})(\text{PO}_4)_6$ | 900 |
| FS143N (**) | $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn}_5\text{Mg}_2)(\text{PO}_4)_6$ | 970 |
| FS155N (**) | $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn}_4\text{Mg}_3)(\text{PO}_4)_6$ | 970 |
| FS184N (**) | $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn}_3\text{Mg}_4)(\text{PO}_4)_6$ | 970 |
| FS98-138N (**) | $\text{Na}_2\text{CdMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | 700-800 |
| FS142N (**) | $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{Mn}_6\text{Mg})(\text{PO}_4)_6$ | 970 |
| FS153N (**) | $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{Mn}_5\text{Mg}_2)(\text{PO}_4)_6$ | 970 |
| FS154-280N (**) | $\text{Na}_2\text{Cd}_2(\text{Mn}_4\text{Mg}_2)(\text{PO}_4)_6$ | 900-970 |
| FS64-67-70N (**) | $\text{Na}_2(\text{Mn}_6\text{Cd}_2)(\text{PO}_4)_6$ | 700-900 |
| FS190-192-195N (**) | $\text{Na}_2(\text{Mn}_5\text{Cd}_3)(\text{PO}_4)_6$ | 700-900 |
| FS73-110-113N (**) | $\text{Na}_2(\text{Mn}_4\text{Cd}_4)(\text{PO}_4)_6$ | 700-900 |
| FS204N (**) | $\text{Na}_2(\text{Mn}_7\text{Ni})(\text{PO}_4)_6$ | 800 |
| FS229N (**) | $\text{Na}_2(\text{Mn}_7\text{Zn})(\text{PO}_4)_6$ | 800 |
| FS151N (**) | $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{Mn}_4\text{Zn}_2)(\text{PO}_4)_6$ | 800 |
| FS215N (**) | $(\text{Na}_{0,75}\text{Ag}_{0,25})_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ | 800 |
| FS217N (**) | $(\text{Na}_{0,75}\text{Li}_{0,25})_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | 800 |
| FS272N (**) | $(\text{Na}_{0,9}\text{K}_{0,1})_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | 900 |
| FS219N (**) | $(\text{Na}_{0,75}\text{Ag}_{0,25})_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | 800 |
| FS245N (**) | $(\text{Na}_{0,5}\text{Ag}_{0,5})_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ | 900 |
| FS186N (**) | $\text{Na}_2(\text{Mn}_{7,4}\text{Al}_{0,4})(\text{PO}_4)_6$ | 900 |
| FS262N (**) | $\text{Na}_2(\text{Mn}_{7,7}\text{Y}_{0,2})(\text{PO}_4)_6$ | 900 |
| FS209N (**) | $\text{Na}_{2,5}\text{Mn}_7\text{Sc}_{0,5}(\text{PO}_4)_6$ | 800 |
| FS210N (**) | $\text{Na}_3\text{Mn}_6\text{Sc}(\text{PO}_4)_6$ | 800 |
| FS257N (**) | $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn}_{6,25}\text{Al}_{0,5})(\text{PO}_4)_6$ | 900 |
| FS253N (**) | $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn}_{6,25}\text{Sc}_{0,5})(\text{PO}_4)_6$ | 900 |
| FS147-150N (**) | $\text{Na}_{2,6}\text{Mn}_{5,6}\text{Cd}_{1,2}\text{Sc}_{0,6}(\text{PO}_4)_6$ | 725-800 |
| FS129N (**) | $\text{Na}_3\text{Mn}_4\text{Cd}_2\text{Sc}(\text{PO}_4)_6$ | 800 |

(*) Hatert (2002)

(**) Ce travail

(***) Température de départ du liquide