

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

Université
de Liège



François Fontan, un pionnier des études expérimentales sur les phosphates des pegmatites

Frédéric Hatert

Journée de la Minéralogie – Hommage à François Fontan (1942-2007)

Toulouse, le 15 avril 2009

ER2002

5kV

50µm

89 4

Intro.

Historique

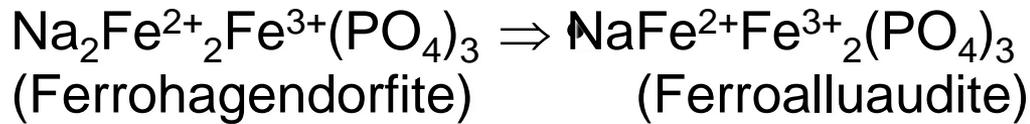
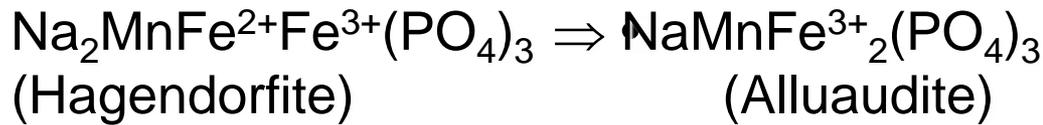
Résultats



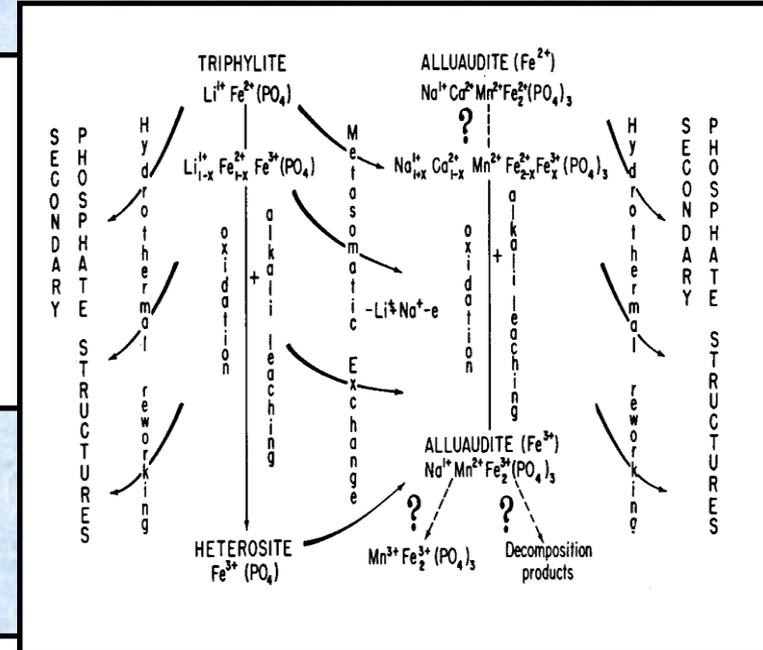
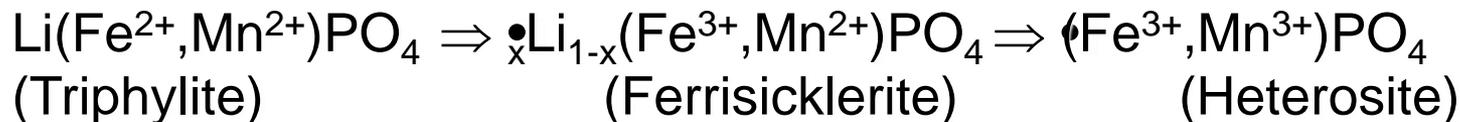
Phosphates de Fe-Mn, Pegmatite de Sapucaia, Brésil

Structure alluaudite (C2/c)

(Moore, 1971; Hatert *et al.*, 2000)



Structure Olivine (Pmnb)



ÉTUDES SYNTHÉTIQUES

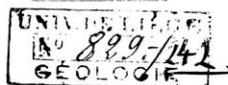
DE

GÉOLOGIE EXPÉRIMENTALE

PAR

A. DAUBRÉE

MEMBRE DE L'INSTITUT
INSPECTEUR GÉNÉRAL DES MINES, DIRECTEUR DE L'ÉCOLE NATIONALE DES
PROFESSEUR DE GÉOLOGIE AU MUSÉUM D'HISTOIRE NATURELLE



PARIS

DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES MINES ET DES TÉLÉ
49, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 49

1879

Droits de traduction et de reproduction réservés

2 + 2

ENC

Daubrée (1879)

154 APPLICATION AUX ROCHES MÉTAMORPHIQUES.

ment. Ce calcaire est en effet situé au fond d'une sorte de cirque. Avant que la dernière dislocation subie par le massif mit le calcaire au jour, il était soumis, à une certaine profondeur, et, par conséquent, sous pression, à l'action des eaux chaudes dont le basalte était lui-même imbibé et qui ont aussi déposé des minéraux dans ses innombrables boursoufflures.

De même que la roche du Kaiserstuhl, le calcaire si riche en minéraux variés de la Somma et celui du Latium a été élaboré dans des régions plus ou moins profondes. Quand les couches qui fermaient hermétiquement le lieu où se passaient ces réactions chimiques ont donné, en se brisant, issue aux agents qui les produisaient, ces réactions ont cessé d'avoir lieu.

Or, quelle différence d'actions existe-t-il, dans le cas qui nous occupe, entre ce qui se passe à la surface et ce qui se passe dans les régions profondes? Pas d'autre, selon toute apparence, que celle qui est due à la différence des pressions.

Ajoutons, d'ailleurs, que si la vapeur d'eau très-chaude, pas plus que l'eau liquide jusqu'à son point d'ébullition, ne peut arriver, dans les expériences ordinaires, à produire des silicates, tels que ceux que nous offrent les terrains métamorphiques, c'est qu'il manque pour cela quelque chose d'essentiel, et tout annonce que ce qui manque, c'est la pression.

§ 5. — EXPÉRIENCES SUR L'ACTION EXERCÉE PAR L'EAU SURCHAUFFÉE
DANS LA FORMATION DES SILICATES.

Nous venons de voir comment on peut, à bon droit, soupçonner le concours de la chaleur, de l'eau et de la pression.

EXPÉRIENCES DANS L'EAU SURCHAUFFÉE

155

comme capable de produire les principaux phénomènes du métamorphisme. Il ne restait qu'à se placer dans des conditions aussi voisines que possible de celles dans lesquelles la nature paraît avoir agi, et à examiner si l'on obtiendrait la reproduction des minéraux caractéristiques.

Tel est le but d'une série d'expériences que j'ai entreprises et dont je vais rendre compte.

Procédé d'expérimentation. — En comptant même pour rien les dangers d'explosion qui sont souvent d'une violence tout à fait surprenante, les difficultés d'expérimentation m'ont empêché de multiplier ces résultats comme il eût été désirable; cependant, les faits déjà reconnus sont concluants et montrent la fécondité de cette voie d'expérimentation.

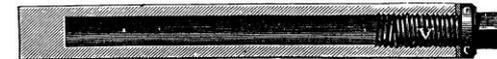


Fig. 21. — Tube en fer, employé aux expériences dans l'eau surchauffée. Section longitudinale montrant le bouchon à vis V, au moyen duquel la fermeture hermétique est obtenue.—C. Rondelle de cuivre. — Échelle de $\frac{1}{2}$.

La difficulté principale consiste à trouver des parois et des fermetures qui résistent assez longtemps à l'énorme tension acquise par la vapeur d'eau, quand la température s'élève vers le rouge sombre¹. L'eau et les matières qui doivent réagir sont placées dans un tube en verre que l'on scelle ensuite. On introduit ce tube en verre dans un tube en fer, à parois très-épaisses, qui est clos à la forge à l'une de ses extrémités (fig. 21). L'autre extrémité est souvent fermée au moyen d'un long bouchon à vis, muni d'une tête carrée que l'on peut serrer fortement en la tournant avec une clef. Entre la tête de la vis, qui doit être exécutée avec beaucoup

¹ Il paraît hors de propos d'expliquer quels procédés j'ai tenté pour obtenir des fermetures autoclaves: je me borne à indiquer celles qui ont enfin réussi.

Fouqué & Lévy (1882)

SYNTHÈSE DES MINÉRAUX ET DES ROCHES

PAR

F. FOUQUÉMembre de l'Institut
Professeur au Collège de France

ET

MICHEL LÉVYIngénieur des mines
Attaché au service de la carte géologique de la France

AVEC UNE PLANCHE EN PHOTOCHROMIE

PARIS

G. MASSON, ÉDITEURLIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECIN
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 120M DCCC LXXXII
Tous droits réservés.

12

GÉNÉRALITÉS.

traverse le sommet de cet écrier et vient presser de haut en bas sur le disque d'acier. La fermeture étanche est assurée par l'écrasement de la lamelle de platine interposée et par la dilatation de la rondelle de cuivre, dilatation supérieure à celle du disque d'acier dans lequel la rondelle est encastrée.

Ce système de fermeture est fidèle ; il s'ouvre facilement après les expériences ; il a résisté à des pressions qui ont amené la déchirure d'un tube d'acier dont la paroi avait 1^{cm},5 d'épaisseur, le diamètre du trou intérieur étant de 1^{cm}. Cette rupture avait été provoquée par une température atteignant le rouge cerise.

Un autre perfectionnement, dû à MM. Friedel et Sarasin, consiste à appliquer un appareil de fermeture aux deux extrémités du tube, de manière à faciliter le nettoyage de la cavité cylindrique intérieure.

M. Wiesnegg a récemment construit une étuve en fonte de fer qu'il désigne sous le nom de Bloc (1879), dans laquelle on peut chauffer simultanément au gaz d'éclairage plusieurs des tubes ci-dessus décrits, jusqu'à une température de 500° environ ; en modifiant légèrement cet appareil, on atteint le rouge naissant.

Pour assurer son fonctionnement à une température fixe, on emploie avec avantage le régulateur Darsonval (1879). Ce dernier se compose d'un thermomètre à air dont le réservoir cylindrique en porcelaine est logé dans l'étuve, et dont l'air dilaté agit sur un manomètre lentillaire qui soulève plus ou moins une soupape réglant l'arrivée du gaz.

Utilité des synthèses minérales. — 1° Les synthèses minérales éclairent le mode de formation naturelle des minéraux et des roches. Les observations géologiques ont suffi pour trancher, dans ses grands traits, la querelle célèbre des écoles plutonienne et neptunienne. Cependant des doutes restaient encore jusque dans ces derniers temps

UTILITÉ DES SYNTHÈSES.

13

sur les conditions de la genèse d'un grand nombre de roches volcaniques ; on faisait jouer à l'eau un rôle considérable, on la regardait notamment comme ayant été indispensable à la formation des basaltes. L'expérimentation directe nous a permis d'augmenter considérablement le nombre des roches dont la formation doit être rapportée à la fusion purement ignée, d'y comprendre avec certitude le basalte et toutes les roches volcaniques modernes.

Inversement, l'impuissance de tous les procédés employés jusqu'à ce jour pour reproduire le granite, la granulite, les porphyres et en général toutes les roches acides, montre que la nature a, pour les produire, mis en œuvre un mode d'action différent de ceux qui sont usités jusqu'à présent dans les laboratoires. Les moyens naturels n'ont certainement rien de mystérieux et une combinaison heureuse des procédés connus ou une légère modification dans leur emploi suffira peut-être pour atteindre le but désiré.

2° Un autre avantage des synthèses minérales consiste dans la détermination de la composition exacte des minéraux naturels impurs. Nous ne saurions mieux faire que de citer les paroles de M. Frémy sur ce sujet :

« Le minéral qui paraît le plus pur, contient presque toujours à l'état d'interposition, des corps étrangers qui se trouvaient dans le milieu qui l'a formé : l'analyse est alors impuissante pour déterminer la composition réelle du minéral, tandis qu'une reproduction synthétique permet de distinguer les éléments constitutifs de ceux qui ne sont qu'accidentels¹. »

Effectivement, certains minéraux, doués des formes cristallines les plus nettes, ne sont quelquefois qu'une sorte de moule emboîtant les espèces les plus diverses ; tel est

1. Frémy, C. R., t. LXXXV, p. 1029, 1877.

HOPÉITE.

255

HURÉAULITE (3MnO , $\text{PhO}^5 + 3\text{HO}$).

1864. DEBRAY.

M. Debray¹ a reproduit artificiellement l'huréaulite en chauffant à 100° un mélange de deux dissolutions, l'une de phosphate d'ammoniaque, l'autre de sulfate de manganèse en excès. Les cristaux qui se forment sont des prismes obliques symétriques, identiques à ceux de l'huréaulite naturelle.

Il est à remarquer que l'huréaulite artificielle diffère du produit naturel en ce qu'elle est complètement exempte de fer; on doit donc la considérer comme un type de cette espèce minéralogique plus pur que les échantillons divers fournis par la nature, car dans ceux-ci le fer figure à l'état d'élément isomorphe du manganèse.

Application à la géologie. — Le procédé synthétique de M. Debray peut rendre compte du gisement naturel de l'huréaulite.

HOPÉITE (3ZnO , $\text{PhO}^5 + 4\text{HO}$).

1860. DEBRAY. — 1879. FRIEDEL ET SARASIN.

La hopéite est un phosphate de zinc hydraté dont la composition n'a pu être rigoureusement déterminée qu'après la reproduction artificielle effectuée par MM. Friedel et Sarasin, dont il sera question plus loin.

1. Debray, C. r., t. LIX, p. 40, 1864.

Fouqué & Lévy (1882)



Fontan (1978)

ordre 822

THESE

présentée à

L'Université Paul Sabatier - Toulouse

pour l'obtention du

Grade de Docteur d'Etat (Sciences)

Spécialité MINÉRALOGIE SYSTEMATIQUE ET GENESE DES MINÉRAUX
par

François FONTAN

Docteur de spécialité
Attaché de Recherche au C.N.R.S.

ETUDE MINÉRALOGIQUE et ESSAIS EXPERIMENTAUX
sur des PHOSPHATES de FER et de MANGANESE
de PEGMATITES des JEBILET (MAROC)
et des PYRENEES (FRANCE)

soutenue le 30 juin 1978 devant la commission d'examen

MM.	L. CAPDECOMME	Président
	J. GONI	Examineur
	C. LEVY	Examineur
	M. ORLIAC	Examineur
	F. PERMINGEAT	Examineur
	R. PULOU	Examineur

A - COMPORTEMENT THERMIQUE A SEC DANS L'AIR ET EN ATMOSPHERE INERTE
DE QUELQUES PHOSPHATES NATURELS. -

Historique.

- A.J. KAUFFMAN et E.S. DILLING (1950) et R.L. MANLY (1950) étudie le comportement thermique par analyse différentielle, de phosphates naturels anhydres ou hydratés, mais ils se bornent à décrire les courbes.

- M.A. GHEITH (1953) note que la barbosalite qu'il appelle "ferro-lazulite ferrifère", se transforme en lipscombite entre 110°C et 290°C et qu'elle reste stable sous sa forme oxydée jusqu'à 560°C. Au delà il se forme un phosphate de type Berlinite et de l'hématite.

- D.J. FISHER (1965) a étudié la stabilité de l'arrojadite qui, chauffée dans l'air, se transforme en alluaudite aux environs de 500°C, et en fillowite vers 800°C si elle est chauffée dans le vide. La dickinsonite se transforme d'après cet auteur en alluaudite vers 730°C.

- J. MARCHAND (1967), lors de son étude minéralogique sur l'amblygonite, montre que de 770°C à 820°C ce minéral se transforme en berlinite d'une part et en phosphate de lithium d'autre part tandis que l'eau et le fluor sont complètement libérés.

- P.B. MOORE (1971), en chauffant dans un tube ouvert, durant 5 jours, la vivianite, la ludlamite et la phosphoferrite à 120°C, 180°C et 240°C, observe les transformations suivantes :

Fontan (1978)

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

Série D

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

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



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

Série D — 877

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

La ferrisicklérinite de Sidi bou Othmane, chauffée dans l'air ou dans l'azote, se transforme, dès 620 °C, en une ferri-alluaudite lithique de formule simplifiée $\text{Fe}^{2+}\text{LiMn}^{++}/(\text{PO}_4)_3$. Presque exempte de sodium et de calcium cette alluaudite ne correspond à aucune des alluaudites connues. Son existence contribue à mettre en lumière la grande diversité de compositions chimiques de la série des alluaudites ; les conditions de sa formation montrent, en outre, que le domaine de stabilité de la structure du type alluaudite s'étend, tout au moins à la pression atmosphérique, de la température ordinaire jusqu'à 1 000 °C au moins. La ferrisicklérinite, si elle est primaire, peut servir de thermomètre géologique.



4/ Conclusion - Stabilité de la structure alluaudite.

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

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

Fontan (1978)

TABLEAU 40

c : Concentration du thio-sulfate	t : température	Li ₂ O %	P ₂ O ₅ %	MnO %	FeO %	Na ₂ O % passant en F.	Phosphates obtenus
c : 4,24 g/l	t = 150°C	3,0 %	16,0	6,5	-	-	LIPSCOMBITE
	t = 200°C	3,4 %	12,0	1,5	-	-	LIPSCOMBITE + <u>ALLUAUDITE</u>
	t = 250°C	2,3 %	2,9	1,1	0,8	-	<u>ALLUAUDITE</u>
c : 8,50 g/l	t = 150°C					-	LIPSCOMBITE
	t = 200°C	3,1	12,6	2,7	0,3	-	LIPSCOMBITE + <u>ALLUAUDITE</u>
	t = 250°C	3,3	7,1	2,1	0,9	-	<u>ALLUAUDITE</u>
c : 17,0 g/l	t = 150°C	3,3	16,7	6,8	0,5	-	LIPSCOMBITE + <u>ALLUAUDITE</u>
	t = 200°C	3,6	13,5	2,0	0,7	-	<u>ALLUAUDITE</u>
	t = 250°C	3,5	8,8	2,9	2,2	-	<u>ALLUAUDITE</u>
10 cm ³ H ₂ O	t = 150°C	1,3	n.d.	3,2	-		LIPSCOMBITE
	t = 200°C	2,1	12,0	1,5	-		LIPSCOMBITE
	t = 250°C	1,6	9,6	0,2	-		LIPSCOMBITE

PROPORTION D'ELEMENTS LESSIVES SUR 100 mg DE FERRISICKLERITE ET PHOSPHATES OBTENUS APRES PASSAGE EN AUTOCLAVE DURANT 48 HEURES.

A⁷ $\theta = 240^\circ$ $t = 12h$

A^{7'} correspond à A⁷ chauffée à 1000°

A⁸ $\theta = 1800^\circ$ $t = 24$ ($MnCO_3 + Mg_2CO_3 + \text{oxida. Fe} + H_3PO_4$)

A^{8'} m composition que A⁸ mais en autoclave $\theta = 240^\circ$ $t = 48h$

A^{8''} 900° alluaudite.

A^{8'''} Alluaudite

Travaux de F. Fontan postérieurs à 1978

Suppléance de l'alluaudite

$MnCO_3 \rightarrow 38 \text{ mg.}$

$Mg_2CO_3 \rightarrow 19 \text{ mg.}$

oxida. Fe $\rightarrow 77 \text{ mg.}$

H_3PO_4 40cc. $2,84 \text{ mg/cc.}$

$Mg_2CO_3 = \frac{46 \times 12}{100} = 5,52 \text{ mg.}$

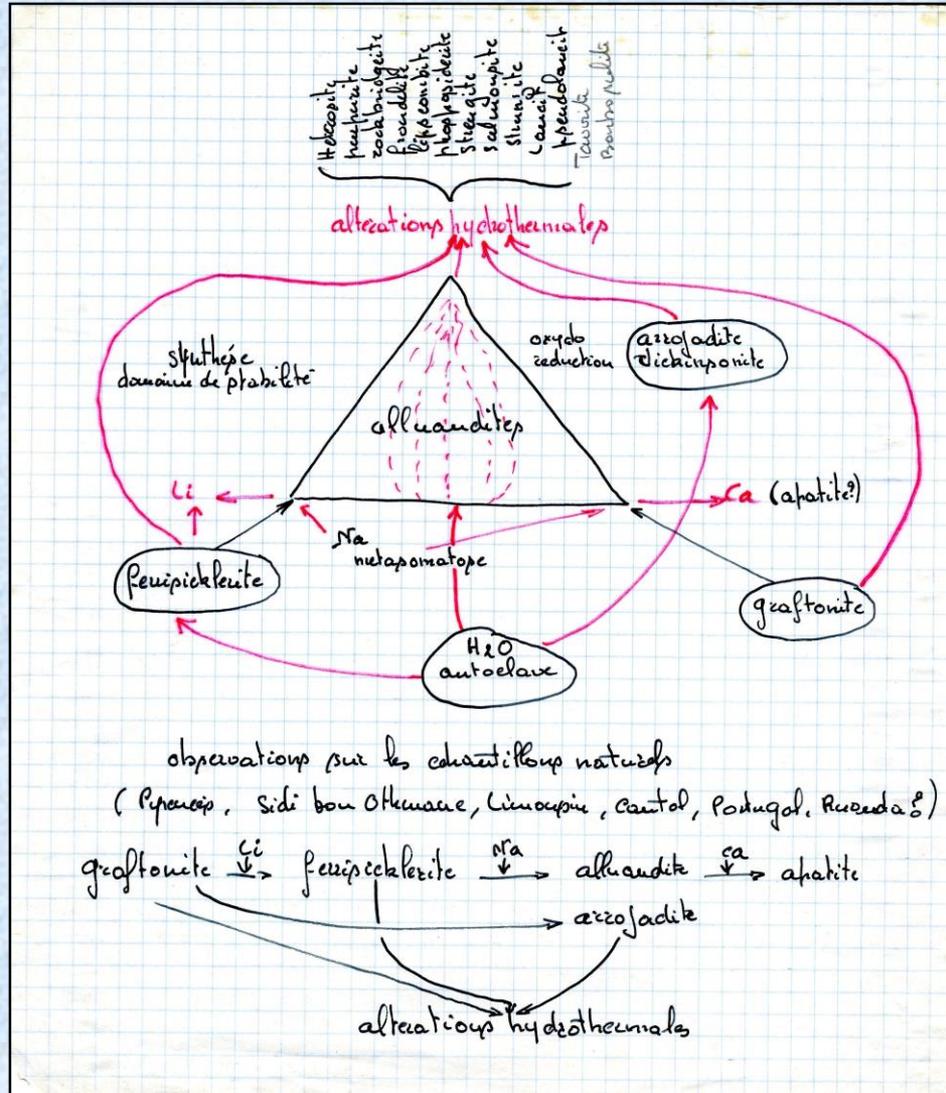
$MnCO_3 = \frac{55 \times 38}{100} = 20,9 \text{ Mn}$

Nous avons vu le rôle important joué par l'alluaudite il apparaîtrait donc intéressant d'essayer de tenter la synthèse de ce minéral.

$H_3PO_4 : 113,6 \text{ mg } PO_4$

$Fe_2O_3 \cdot 2H_2O = \frac{56 \times 77}{144} = 29,9 \text{ mg Fe}$

Travaux de F. Fontan postérieurs à 1978



UNIVERSITE DE LIEGE
Faculté des Sciences

SYNTHESE ET CRISTALLOCHIMIE DE
COMPOSES A STRUCTURE
ALLAUDITE.
INCIDENCES DANS LES PROCESSUS
D'ALTERATION DES PHOSPHATES
Fe-Mn DES PEGMATITES
GRANITQUES.

Fascicule I : Texte

Thèse présentée
par
Diano ANT
pour l'obtention du grade de
Docteur en Sciences
Groupe des Sciences Géologiques
et Minérales

ANNEE ACADEMIQUE 1991-1992

Antenucci (1992)

Tableau 5 : Synthèse d'allaudites et conditions expérimentales.

Produits de départ	Conditions de synthèse	Produits synthétisés
$2\text{NaHCO}_3 + 2\text{MgO} + 1/2\text{In}_2\text{O}_3 + 3\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	4 jours à 800°C	$\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{In}(\text{PO}_4)_3$
$2\text{NaHCO}_3 + 2\text{MgO} + 1/2\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	4 jours à 800°C	$[\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3]$
$2\text{NaHCO}_3 + 2\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{In}_2\text{O}_3 + 3\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	24h. à 800°C	$\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{In}(\text{PO}_4)_3 + ?$
$2\text{NaHCO}_3 + 2\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	24h. à 1000°C	$[\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3 + \text{NaMnPO}_4(?)]$
$2\text{NaHCO}_3 + 2\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	24h. à 800°C	$\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$
$2\text{NaHCO}_3 + 2\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	24h. à 1000°C	$[\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_3 + \text{NaMnPO}_4(?)]$
$2\text{NaHCO}_3 + 2\text{CdCO}_3 + 1/2\text{In}_2\text{O}_3 + 3\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	24h à 800°C	$\text{Na}_2\text{Cd}_2\text{In}(\text{PO}_4)_3 + \text{Na}_3\text{Cd}_9\text{In}(\text{PO}_4)_3$
$2\text{NaHCO}_3 + 2\text{CdCO}_3 + 1/2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	24h. à 800°C	$\text{Na}_2\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3 + \text{NaCdPO}_4$ ×
$2\text{NaHCO}_3 + 2\text{CdCO}_3 + 1/2\text{Ga}_2\text{O}_3 + 3\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	3 jours à 700°C	$\text{Na}_2\text{Cd}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ ×
$2\text{NaHCO}_3 + 2\text{CdCO}_3 + 1/2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	3 jours à 800°C	$\text{Na}_2\text{Cd}_2\text{Cr}(\text{PO}_4)_3 + \text{NaCdPO}_4$ ×
$\text{NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{CdCO}_3 + 2\text{MgO} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	24 h. à 780°C	$\text{NaCaCdMg}_2(\text{PO}_4)_3$
$2\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	24 h. à 1200°C	$[\text{Mn}_{2,15}\text{Fe}_{3,57}^+(\text{PO}_4)_3 + \text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7]$
$\text{CaCO}_3 + 2\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	24h. à 1000°C	$[\text{CaMn}_2\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3]$
$\text{NaHCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 1/2\text{In}_2\text{O}_3 + 3\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	5 jours à 950°C	$\text{NaCaIn}_2(\text{PO}_4)_3$
$\text{NaHCO}_3 + \text{CdCO}_3 + 1/2\text{In}_2\text{O}_3 + 3\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	5 jours à 950°C	$\text{NaCdIn}_2(\text{PO}_4)_3$
$1/2\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{CdCO}_3 + 1/2\text{In}_2\text{O}_3 + 3\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	3 jours à 970°C	$\text{LiCdIn}_2(\text{PO}_4)_3 + ?$

Expériences hydrothermales

- Substances de départ: $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Fe, FeO, Fe_2O_3 , FePO_4 , MnO, $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$
- Synthèses par voie hydrothermale
- Autoclaves à joint froid
- $T = 400\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$
- $P = 1\text{ kbar}$
- Méthode de la double capsule pour contrôler la fugacité d'oxygène
- Tampons de fugacité d'oxygène: Ni/NiO (NNO), $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (HM), $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$



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

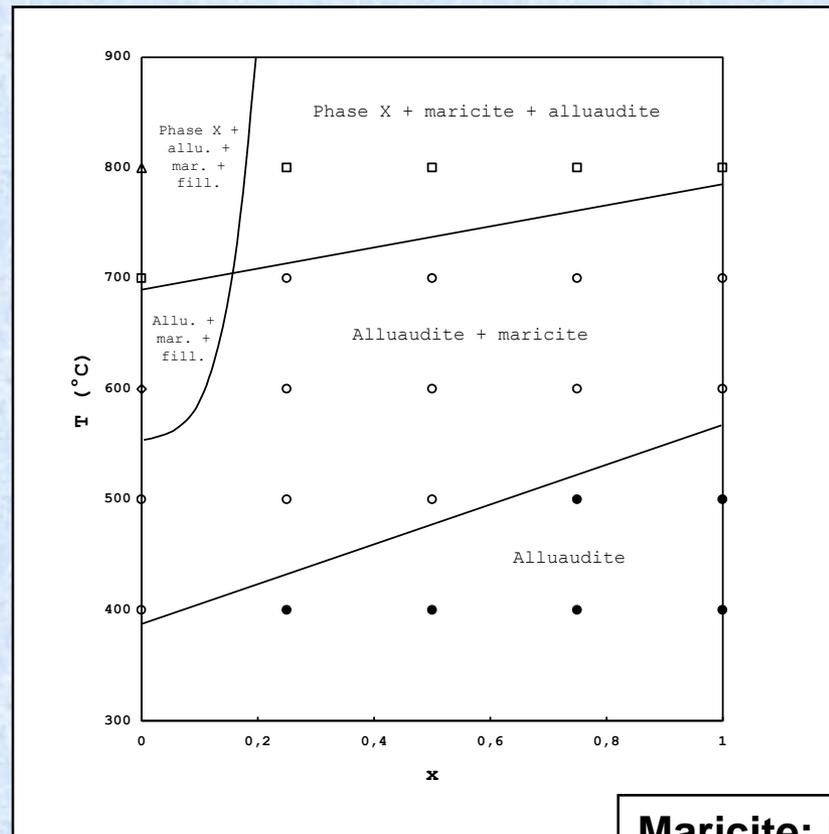
ORIGINAL PAPER

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

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



- Basse T° ⇒ alluaudite
- Haute T° ⇒ “Phase X”
- Pôles Mn ⇒ fillopite



Maricite: $\text{NaFe}^{2+}(\text{PO}_4)$

Pas de maricite dans les
pegmatites



Varulite

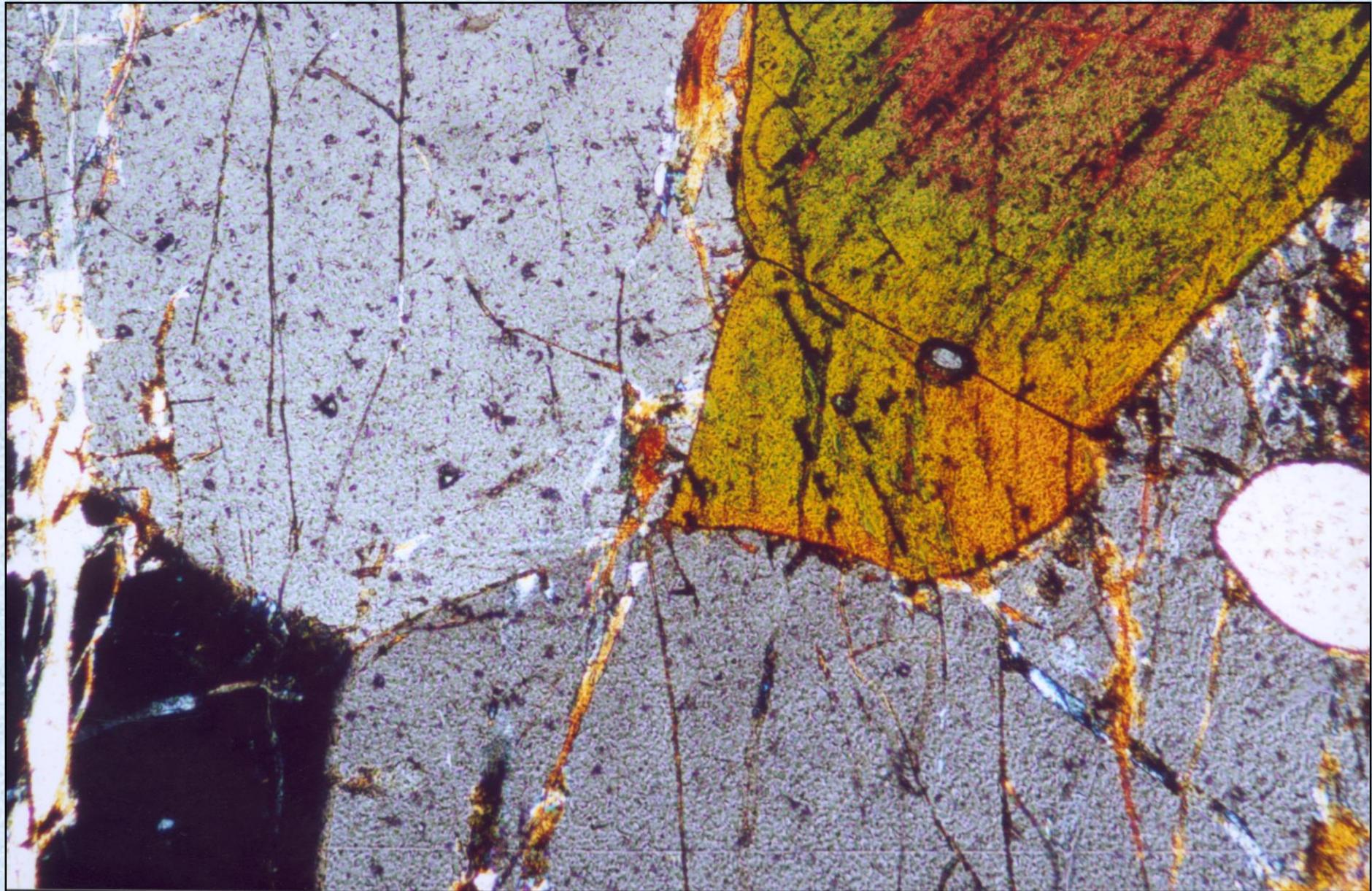
$\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3$
350-400°C

Hagendorfite

$\text{Na}_2\text{MnFe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3$
450-500°C

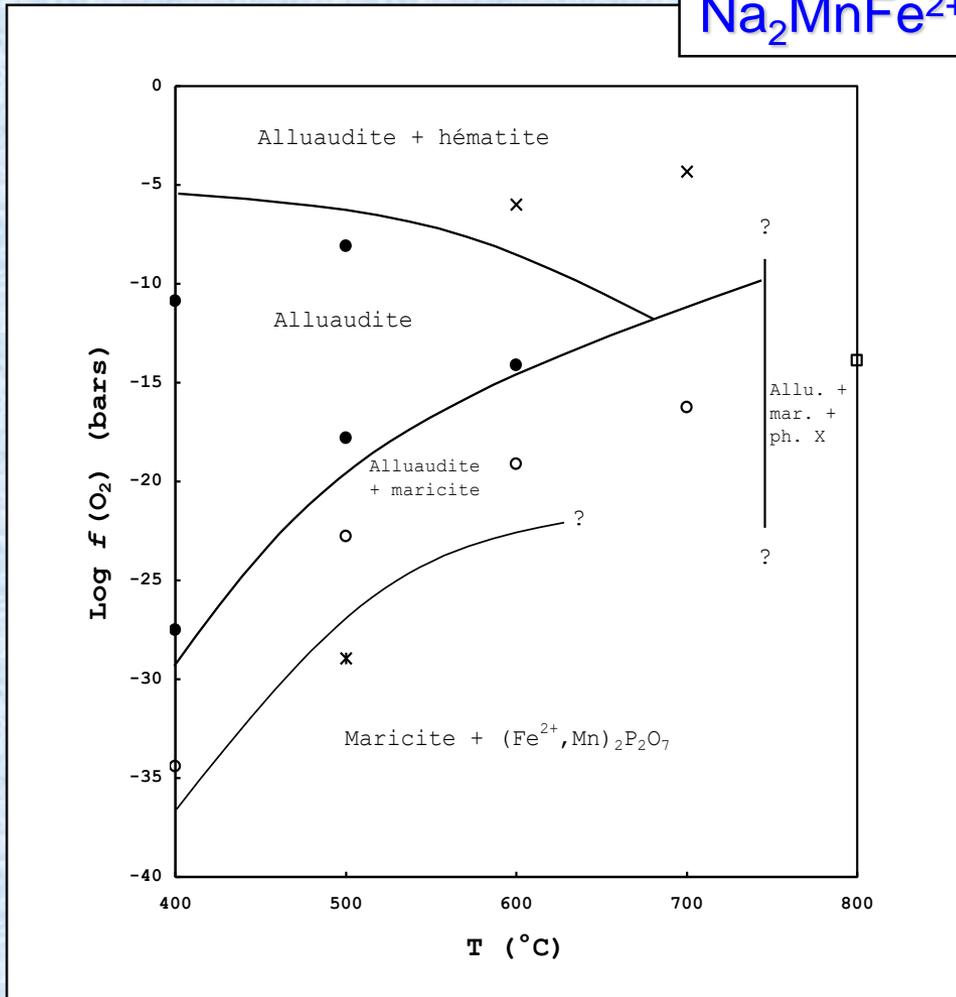
Ferrohagendorfite

$\text{Na}_2\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3$
550-600°C



Alluaudite et fillowite, pegmatite de Kabira, Ouganda

Influence de la fugacité d'oxygène



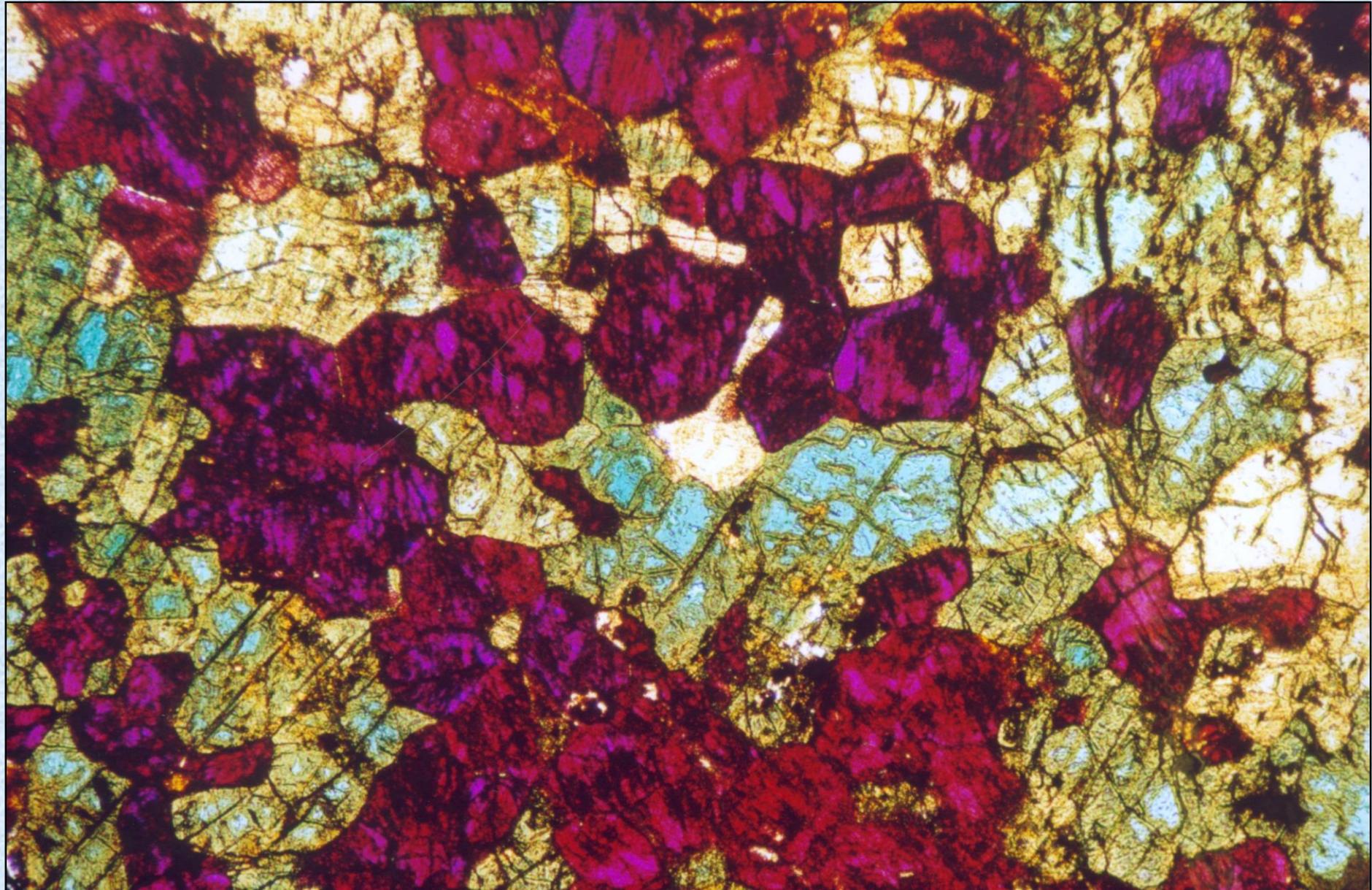
**Composition de
l'alluaudite primaire**

**Contraintes sur la
température et la fugacité
d'oxygène**

Intro.

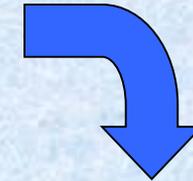
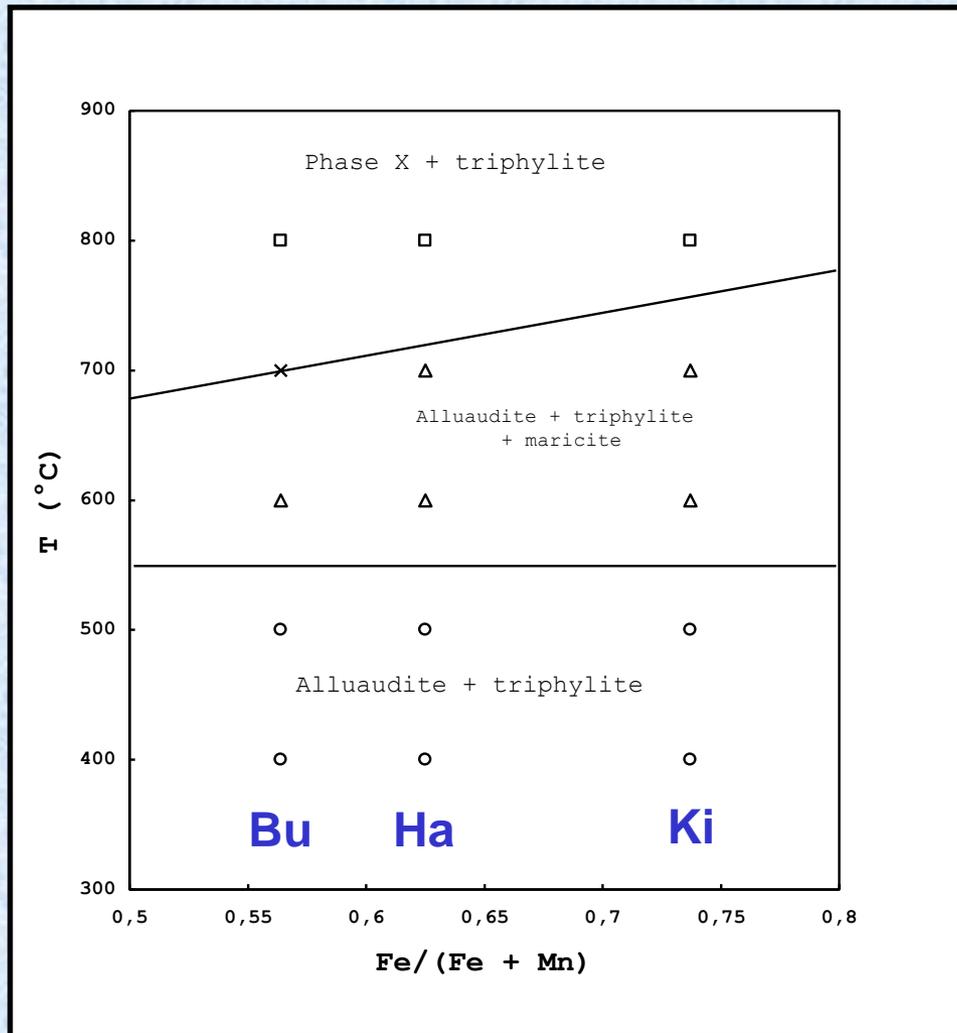
Historique

Résultats



Hagendorfite, alluaudite et hétérosite, pegmatite de Kibingo, Rwanda

Stabilité de l'association alluaudite + triphylite

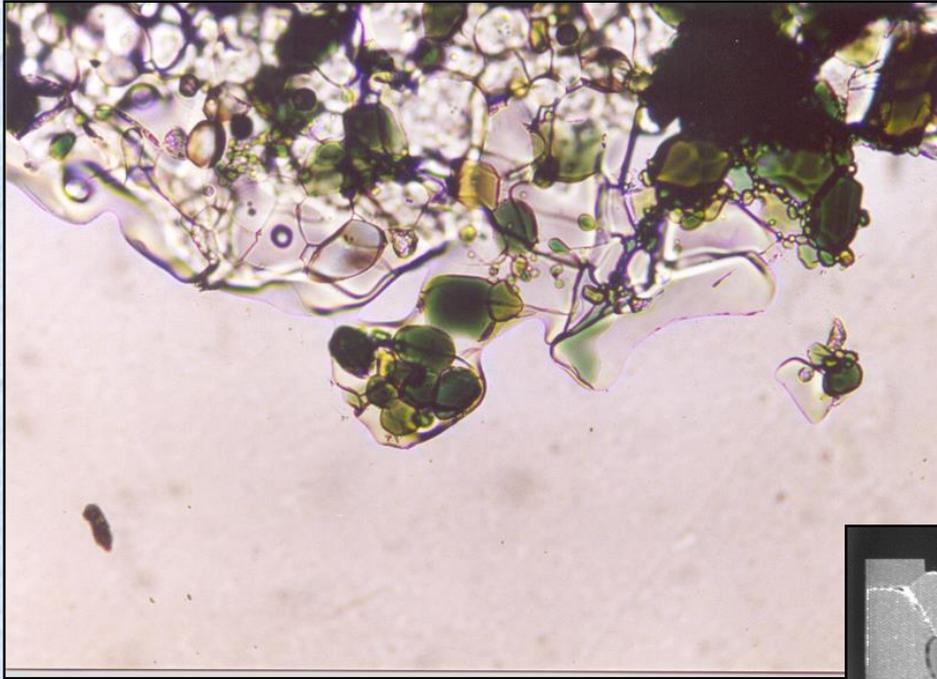


Pas de maricite dans les pegmatites



Association alluaudite + triphylite stable jusqu'à 500-600°C

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



700°C

Alluaudite +
triphylite +
maricite

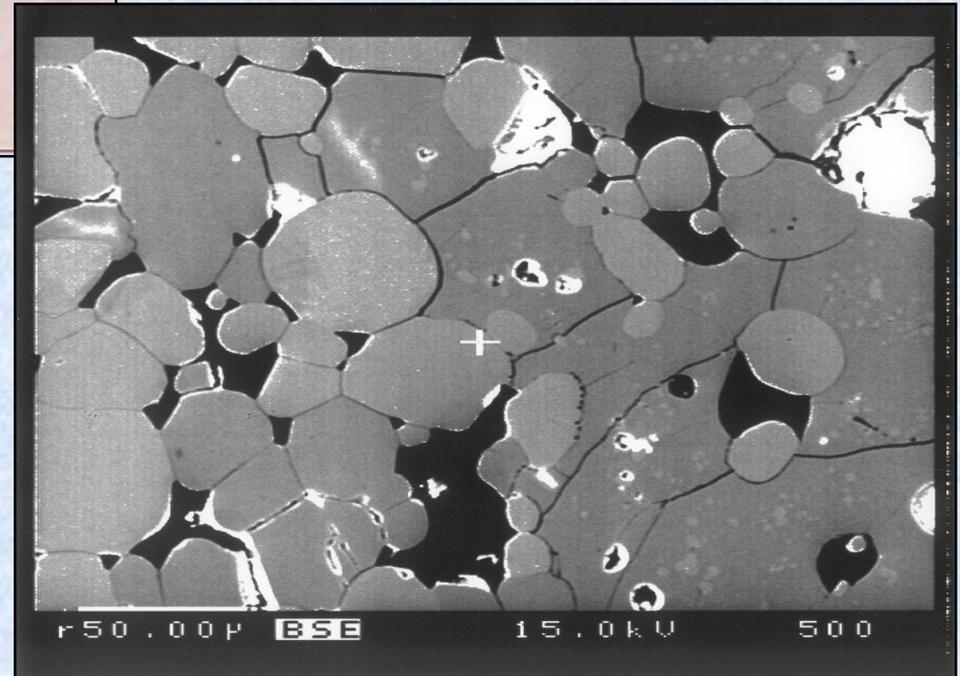
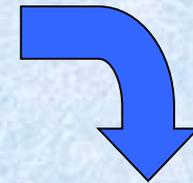
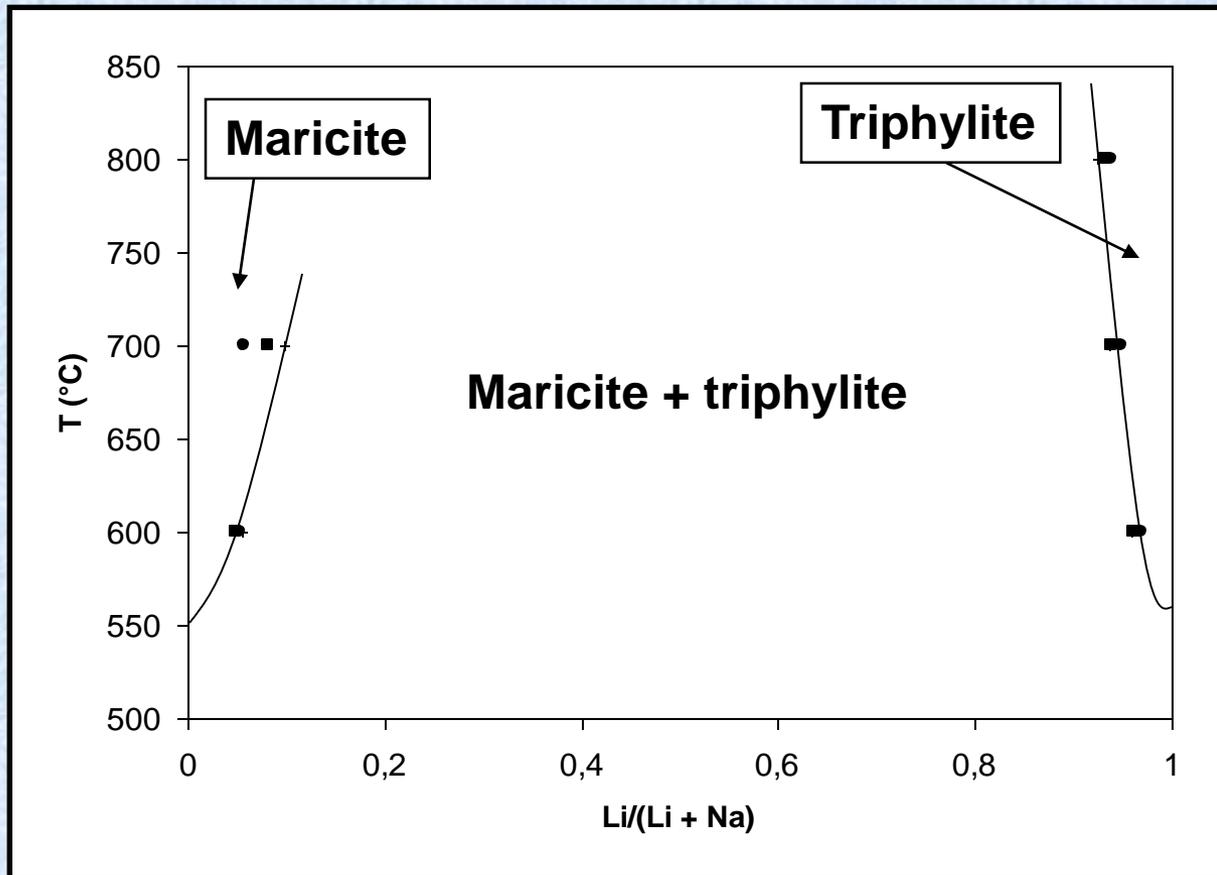


Diagramme de phases triphylite-maricite



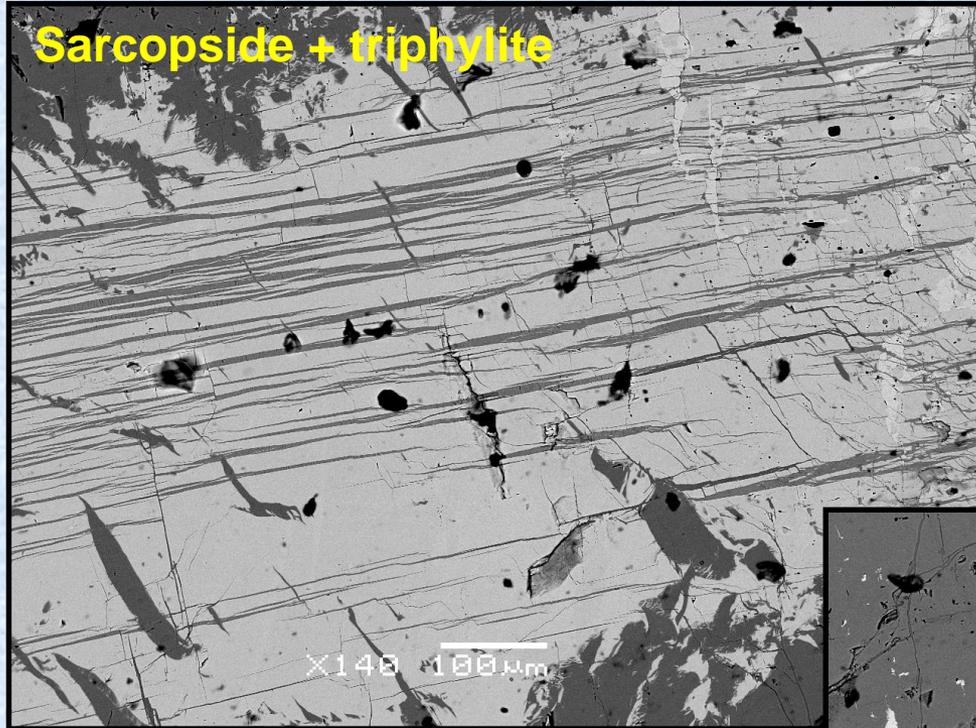
• Na dans la triphylite peut atteindre 0.08 *a.p.u.f.* à 800°C

• Li dans la maricite peut atteindre 0.10 *a.p.u.f.* à 700°C

• Pas de partage en-dessous de ~ 550°C



Géothermomètre!

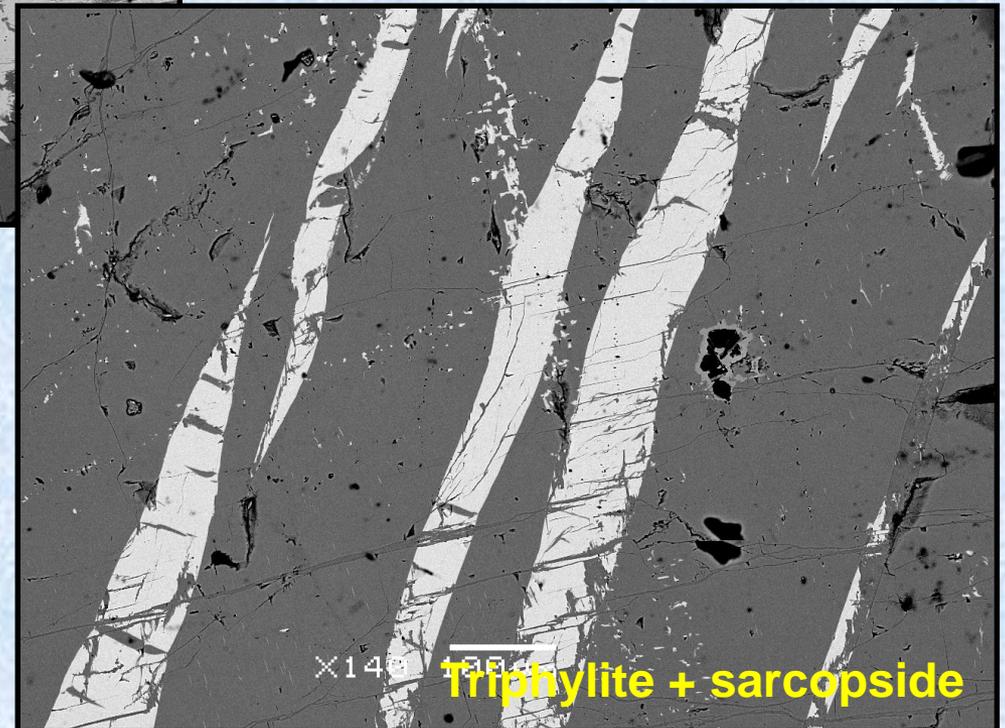


**Pegmatite de Cañada,
Espagne**

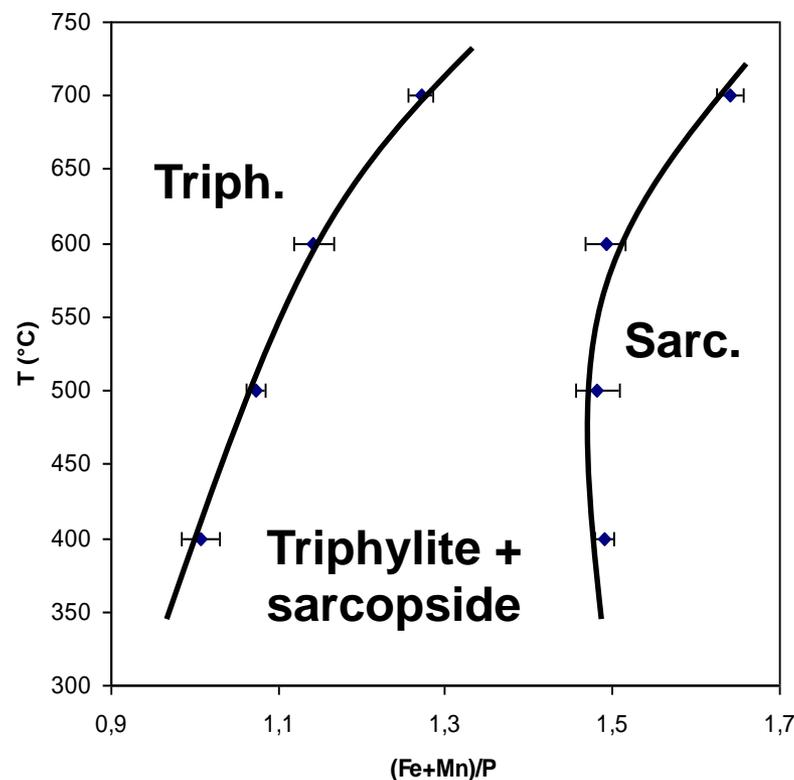
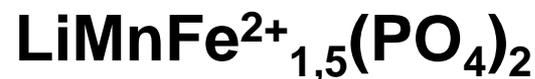
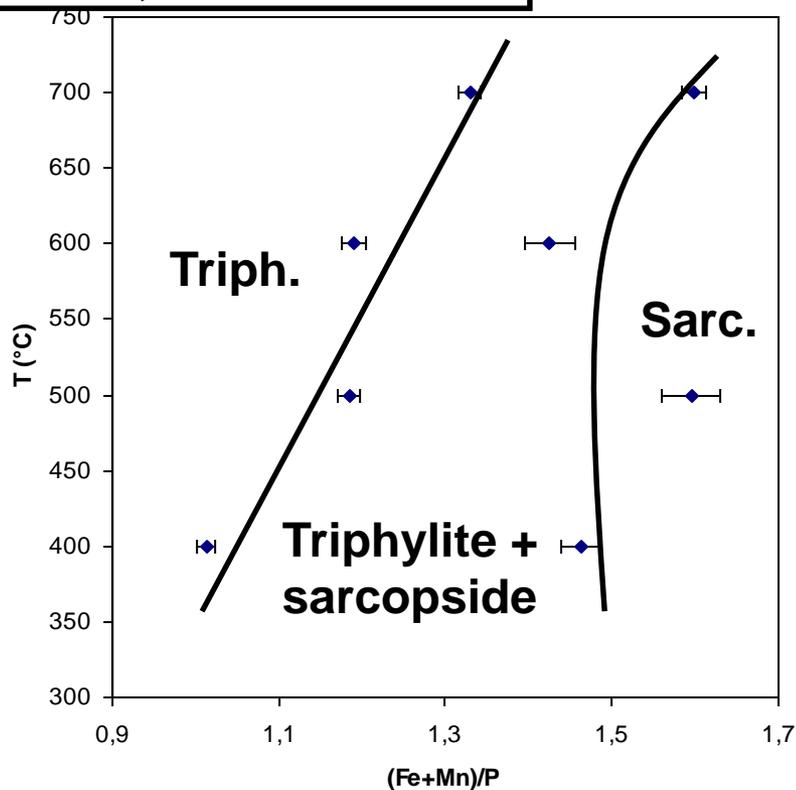
Textures lamellaires



EXSOLUTIONS??



Diagrammes de phases triphylite-sarcopside

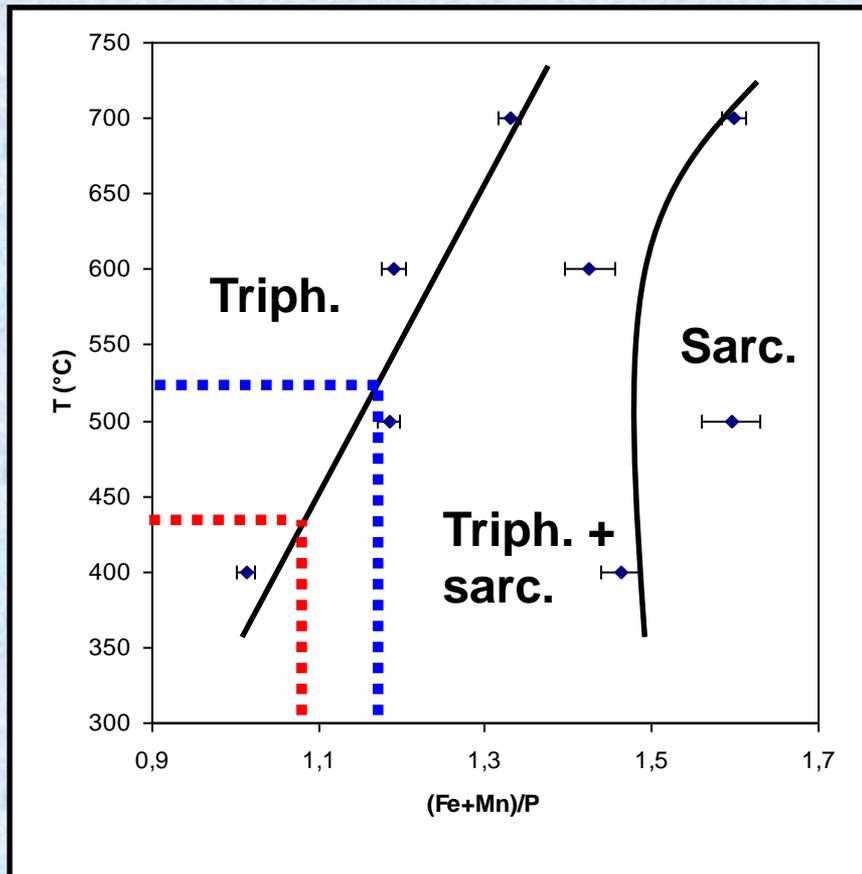


Le contenu en (Fe + Mn) de la triphylite augmente avec la température



Géothermomètre!

Calcul des températures de cristallisation des associations naturelles



Rapport $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mn})$ des triphylites et sarcopsides naturels proches de 0,800



Diagramme de phases pour $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}^{2+}_2(\text{PO}_4)_3$

Cañada

35 % sarcopside $\rightarrow (\text{Fe}+\text{Mn})/\text{P} = 1,18$

$T = 500\text{-}550^{\circ}\text{C}$

Tsoabismund

15 % sarcopside $\rightarrow (\text{Fe}+\text{Mn})/\text{P} = 1,08$

$T = 400\text{-}450^{\circ}\text{C}$

Conclusion



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