

LA SERIE JOHNSOMERVILLEITE – FILLOWITE DANS LES ASSOCIATIONS DE PHOSPHATES DE PEGMATITES GRANITQUES DE L'AFRIQUE CENTRALE*

ANDRÉ-MATHIEU FRANSOLET¹

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

FRANÇOIS FONTAN

Laboratoire de Cristallographie et de Minéralogie (U.M.R. 5563), Université Paul-Sabatier, 39, Allées Jules-Guesde, F-31000 Toulouse, France

PAUL KELLER

Institut für Mineralogie und Kristallchemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart, Germany

DIANO ANTENUCCI

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

SOMMAIRE

De nouvelles analyses chimiques par voie humide et à la microsonde électronique sont fournies pour la johnsomervilleïte de la pegmatite de Kiluli, Rwanda, et pour la fillowite des gisements pegmatitiques de Buranga et Rusororo, Rwanda, et de Kabira, Ouganda, ainsi que pour l'alluaudite intimement associée à la fillowite de ces trois pegmatites. Les résultats, considérés avec les données de la littérature, sont discutés sur la base d'une formule cristallochimique $\text{Na}_5(\text{Ca}_2\text{Na})_{\Sigma 3}\text{X}_{22}(\text{PO}_4)_{18}$. L'accent est mis sur le rôle cristallochimique du Ca, dont le nombre d'atomes peut facilement atteindre 1 parmi les 22 cations X de cette formule. Ca peut également occuper tous les sites de coordinence 8 qu'il partage habituellement avec Na; cela impose alors que des sites réservés à Na deviennent vacants. De plus, les paramètres cristallographiques des membres de la série johnsomervilleïte – fillowite, dans une orientation hexagonale de la maille, montrent un accroissement notable avec l'augmentation de la teneur en Mn. D'après les relations pétrographiques observées, la johnsomervilleïte de Kiluli se présente comme une phase primaire, intimement associée à un terme oxydé de la série $\text{Li}(\text{Fe},\text{Mn})\text{PO}_4$ et au sarcopside. La fillowite et l'alluaudite forment, à Buranga, Rusororo et Kabira, une paragenèse, ce qui constitue un argument supplémentaire en faveur du caractère non métasomatique de l'alluaudite dans certaines associations de phosphates.

Mots-clés: fillowite, johnsomervilleïte, alluaudite, paragenèses de phosphates, pegmatite granitique, Afrique centrale.

ABSTRACT

New results of wet-chemical and electron-microprobe analyses are given for an occurrence of johnsomervilleite from the Kiluli pegmatite, Rwanda, and for samples of fillowite from the granitic pegmatite bodies of Buranga and Rusororo, Rwanda, and of Kabira, Uganda, as well as for the closely associated alluaudite. These results and the data collected in the literature are reconsidered on the basis of a crystallochemical formula $\text{Na}_5(\text{Ca}_2\text{Na})_{\Sigma 3}\text{X}_{22}(\text{PO}_4)_{18}$. The crystallochemical role of Ca is emphasized. The number of Ca atoms can easily attain 1 among the 22 X cations in this formula. Ca may also occupy all the 8-fold coordinated sites that it normally shares with Na; in such cases, lattice vacancies must occur on the large sites populated by Na. Moreover, the crystallographic parameters of members of the johnsomervilleite – fillowite series, in the hexagonal orientation of the unit cell, clearly increase with the increase in Mn contents. In view of the observed petrographic relationships, johnsomervilleite from Kiluli occurs as a primary phase, associated with an oxidized member of the $\text{Li}(\text{Fe},\text{Mn})\text{PO}_4$ series, and sarcopside. In Buranga, Rusororo, and Kabira, fillowite and alluaudite form an actual assemblage; new arguments are provided for an assessment of the non-metasomatic origin of alluaudite occurring in some phosphate associations.

Keywords: fillowite, johnsomervilleite, alluaudite, phosphate mineral parageneses, granitic pegmatite, Central Africa.

* The series johnsomervilleite – fillowite in phosphate associations of granitic pegmatites of central Africa.

¹ E-mail address: amfransolet@ulg.ac.be

INTRODUCTION

Découverte et décrite dans une pegmatite granitique de Branchville au Connecticut (Brush et Dana 1878), la fillowite, $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn},\text{Fe})_7(\text{PO}_4)_6$, fait partie des phosphates rares qui se trouvent dans les pegmatites granitiques et dont les conditions de formation ne sont pas connues. Sa rareté est peut-être due à l'impossibilité de pouvoir l'identifier immédiatement sur le terrain. Sous la loupe, elle ressemble, par sa couleur brun marron et son éclat résineux, à la triplite, $(\text{Mn},\text{Fe})_2\text{PO}_4(\text{F},\text{OH})$, la graffonite, $(\text{Fe},\text{Mn},\text{Ca})_3(\text{PO}_4)_2$, la griphite, $\text{Ca}(\text{Mn},\text{Na},\text{Li})_6\text{FeAl}_2(\text{PO}_4)_6(\text{F},\text{OH})_2$, voire à un grenat de la série almandin – spessartine.

Lors d'une campagne de terrain dans le champ pegmatitique de Gatumba au Rwanda, nous avons retrouvé la fillowite dans le gisement de Buranga, où elle fut simplement recensée par Bertossa (1965), et dans celui de Rusororo, situé à 3 km au nord du premier. En plus du matériel récolté sur le terrain, nous avons examiné un échantillon de fillowite de la pegmatite de Nyakishozua (Kabira, province d'Ankole, Ouganda), donné par O. Von Knorring à l'un de nous (A.-M. F.), et un autre du gisement de Kiluli, au Rwanda, provenant des collections de l'École des Mines de Paris.

Le but de ce travail est de comparer les données actuellement disponibles sur la solution solide johnsomervilleïte – fillowite, en particulier à l'aide des données nouvelles concernant des minéraux de cette série provenant de quatre pegmatites granitiques d'Afrique centrale, et de soumettre quelques commentaires relatifs à la cristallogénèse de ces minéraux, en particulier au rôle de Ca et Na, et aux associations minéralogiques observées.

CADRE GÉOLOGIQUE

En Afrique centrale, la chaîne kibarienne d'âge protérozoïque moyen (1400 – 1000 Ma), longue de 1500 km et large de 250 km, s'étend de la province du Kivu (République démocratique du Congo) à l'Ouganda, en passant par le Burundi, le Rwanda et la Tanzanie. Entre 1000 et 900 Ma, à la fin de l'orogénèse kibarienne, se produit l'intrusion de granites dits "à étain", leucocrates, subcalins et fortement peralumineux. Ces massifs circonscrits s'entourent en général de nombreuses pegmatites et filons de quartz, minéralisés en Li, Be, Nb, Ta, Sn et W (Pohl 1987, Pohl et Günther 1991). Les quatre pegmatites granitiques concernées ici appartiennent à cette phase tardive de l'orogénèse kibarienne.

Dans le champ pegmatitique de Gatumba, au Rwanda, les gisements de Buranga et de Rusororo ont été considérés par Varlamoff (1961) comme des pegmatites lithiques appartenant au type 6 de sa classification. Pour les lentilles épaisses avec une zonation nette, l'auteur donne la succession suivante: (1) une

zone externe à microcline et, dans certains cas, tourmaline bleue, (2) une zone intermédiaire à microcline géant et amas de quartz gris, béryl et columbite-tantalite, et (3) une zone centrale à cristaux géants d'amblygonite, avec spodumène disséminé dans la masse des phosphates et un noyau de quartz généralement mal individualisé. Les descriptions de Varlamoff (1961) et ce qui reste de ces deux pegmatites nous permettent de les comparer aux pegmatites à amblygonite, un sous-type des pegmatites complexes à éléments rares de la classification de Černý (1991).

Actuellement, à Buranga, on peut encore reconnaître un noyau de quartz, avec un amas de phosphates de Fe et Mn accolé à son flanc est et un résidu d'amblygonite – montebrasite, $\text{LiAlPO}_4(\text{F},\text{OH})$, dans sa partie nord. Du gisement de Rusororo, également connu sous le nom de pegmatite de Rongi, il ne subsiste que les trous de l'ancienne exploitation, alors que les photographies publiées par Varlamoff (1961) témoignent d'un développement imposant des cristaux de spodumène et des masses de phosphates de la série amblygonite – montebrasite. De plus, les conditions climatiques ont favorisé la croissance d'une végétation exubérante, masquant ce qui reste des structures des pegmatites, déjà enfouies sous les remblais d'une exploitation purement artisanale, comme cela est illustré dans les travaux de Varlamoff (1973) et de Domergue *et al.* (1989).

Les masses de phosphates, dans lesquelles nous avons mis en évidence la fillowite, se trouvaient en blocs errants dans la zone nord du gisement de Buranga. Ces blocs sont riches en graffonite, alluaudite, $\text{NaMnFe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_3$, et arrojadite, $\text{KNa}_2\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mn})_{14}\text{Al}(\text{PO}_4)_{12}(\text{OH})_2$, ou bien constitués d'alluaudite associée à la fillowite. La situation est identique à Rusororo où les blocs, plus petits et plus rares, éparpillés autour de l'ancienne exploitation, montrent des associations graffonite – alluaudite ou alluaudite – fillowite.

Nous ne disposons d'aucune information géologique sur la pegmatite de Nyakishozua, dans laquelle Von Knorring (1963) signale la présence de fillowite, associée à la "hühnerkobelite", et publie le résultat de son analyse chimique. En revanche, dans la région de Kabira, Von Knorring (1970) mentionne la présence de pegmatites exploitées pour le béryl et la columbite – tantalite, avec des amas de phosphates atteignant jusqu'à dix tonnes. Ces masses de phosphates de Fe–Mn et d'amblygonite se trouvent, comme dans les pegmatites du type 6 de la classification de Varlamoff (1961), en bordure du noyau de quartz ou dans le noyau proprement dit. Il est encore important de souligner que Von Knorring (1970) a observé, dans ces pegmatites, des masses d'alluaudite, d'arrojadite et de graffonite, indépendantes des produits de transformation et d'altération secondaires des phosphates primaires de la série $\text{Li}(\text{Fe},\text{Mn})\text{PO}_4$.

Van Wambeke (1973) ne fournit aucune donnée géologique sur le gisement de Kiluli, qui affleurerait au

nord du champ pegmatitique de Gatumba, le long de la route entre Rubengera et Gisenyi, au Rwanda, et qui fut exploité pour le béryl, l'amblygonite et la columbite – tantalite. Suite à une analyse chimique partielle de la "fillowite" qu'il y décrit, l'auteur remarque que ce minéral, avec un rapport Fe/Mn de l'ordre de 1,8, représente en fait l'analogue ferreux de la fillowite de Branchville, riche en Mn; ce serait alors un exemple de johnsomervilleite, espèce découverte et décrite par Livingstone (1980).

METHODES ANALYTIQUES

Toutes les identifications minéralogiques s'appuient d'abord sur l'analyse par diffraction des rayons X en caméra Debye-Scherrer. Au cours de l'examen pétrographique en lame mince, la reconnaissance des minéraux repose à la fois sur leurs propriétés optiques et les analyses chimiques à la microsonde électronique. Le repérage des plages de fillowite sous le microscope

polarisant est un peu facilité par quelques propriétés optiques, déjà établies par Frondel (1941) et reprises par Fisher (1965): très basse biréfringence (de l'ordre de 0,005), uniaxiale positive (ou 2V très petit), allongement négatif par rapport à la trace d'un plan de clivage {0001}, fin et discontinu.

L'échantillon de Nyakishozua, déjà analysé (Von Knorring 1963), et les trois échantillons de fillowite d'occurrences rwandaises, ont fait l'objet d'analyses chimiques nouvelles à la microsonde électronique Camebax SX-50 (Laboratoire de Minéralogie de l'Université Paul-Sabatier de Toulouse) ou par voie humide. L'alluaudite, associée à la fillowite, a également été analysée suivant les mêmes méthodes. Le procédé analytique suivi lors des dosages à la microsonde est le même que celui décrit par Keller *et al.* (1994).

Les paramètres cristallographiques des quatre échantillons de la série johnsomervilleite – fillowite ont été calculés à l'aide du programme d'Appleman

TABLEAU 1. RESULTATS D'ANALYSES CHIMIQUES DE MINERAUX DE LA SERIE JOHNSOMERVILLEITE – FILLOWITE

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
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	40,52	40,18
Al ₂ O ₃	tr.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,05	-	-	-	-	1,44	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	1,98	-	2,76	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
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	1,80	2,26
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	47,19	45,66
MgO	tr.	0,45	0,22	0,22	0,13	1,17	-	-	-	12,9	10,12	4,33	2,01	0,02	0,09	0,27	0,02
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	3,63	6,2	4,86	4,78	4,72	3,78	2,99	3,64	3,87
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	6,58	6,43
K ₂ O	0,20	0,13	n.d.	0,07	0,03	0,14	0,34	-	-	-	0,15	0,06	0,05	0,04	0,04	0,02	0,03
Li ₂ O	0,11	-	-	-	-	-	-	0,06	0,07	-	0,60	-	-	-	-	-	-
H ₂ O _{int}	0,56	-	-	-	-	-	0,79	1,66	1,58	-	0,55	-	-	-	-	-	-
insol.	0,37	-	-	-	-	-	-	0,88	1,02	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	100,28	98,26	99,48	98,45	99,36	99,39	100,34	100,27	100,69	99,9	98,07	99,22	100,50	98,11	100,07	100,01	98,45
Nombres de cations sur la base de 72 atomes d'oxygène																	
P	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	17,907	18,004
Al	-	-	-	-	-	0,031	-	-	-	-	0,831	-	-	-	-	-	-
Fe ³⁺	0,777	-	1,076	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
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	0,786	1,000
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	20,865	20,470
Mg	-	0,356	0,170	0,175	0,102	0,907	-	-	-	9,147	7,383	3,251	1,525	0,016	0,070	0,210	0,016
Zn	-	0,051	0,145	0,146	0,078	0,019	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Li	0,231	-	-	-	-	-	-	0,130	0,150	-	1,181	-	-	-	-	-	-
Σ _{cat.}	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	21,861	21,486
Ca	0,815	0,491	0,921	-	0,239	0,409	1,100	-	-	0,335	-	1,284	0,903	0,445	-	0,139	0,514
X	-	-	-	0,014	-	-	-	0,262	0,366	-	0,383	-	-	-	-	0,223	-
Ca ^[8]	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	1,897	1,681
Na ^[8]	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	1,103	1,319
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	5,557	5,280
K	0,133	0,088	-	0,048	0,020	0,093	0,226	-	-	-	0,094	0,039	0,032	0,027	0,027	0,013	0,020
Σ _{Na*}	4,716	4,956	3,929	5,540	5,294	4,474	4,730	5,591	5,071	4,160	5,663	3,951	4,546	5,449	5,905	5,570	5,300

tr. = traces; n.d. = non détecté; le tiret: non analysé. Echantillons: 1. Nyakishozua, Kabira, Ouganda; analyse chimique par voie humide (Von Knorring 1963). 2. Nyakishozua; microsonde électronique, moyenne de dix analyses ponctuelles sur trois grains; analyste: F. Fontan. 3. Buranga, Rwanda; analyse chimique par voie humide; analyste: J.-M. Speetjens. 4. Buranga; microsonde électronique, moyenne de trois analyses sur deux grains; analyste: F. Fontan. 5. Rusororo, Rwanda; microsonde électronique, moyenne de cinq analyses sur trois grains; analyste: F. Fontan. 6. Kiluli, Rwanda; voie humide; analyste: J.-M. Speetjens. 7. Animikie Red Ace pegmatite, Florence County, Wisconsin; avec perte au feu 0,79% (A.U. Falster, comm. pers., 1996). 8 et 9. Branchville, Connecticut (*in* Araki et Moore 1981). 10. Loch Quoich, Ecosse (Livingstone 1980). 11. Sapucaia, Brésil (Araki et Moore 1981). 12 et 13. Cap de Creus, Pyrénées orientales, Espagne (Corbella et Melgarejo 1990). 14 à 17. Pegmatite de Midnight Owl, White Picacho District, Arizona; respectivement, analyses 21 à 24 de London et Burt (1982).

Dans le calcul des nombres de cations, une quantité de Ca est ajoutée à Σ²⁺ pour atteindre 22 par formule; l'excès éventuel de cations de la population X est repris avec Ca et Na sur les sites de coordination 8 pour atteindre 3.

TABLEAU 2. VARIATION DES PARAMETRES DE LA MAILLE HEXAGONALE ET DU RAPPORT (Fe + Mg)/(Fe + Mg + Mn) DANS LA SERIE JOHNSOMERVILLEITE-FILLOWITE

Occurrence	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	R
Scotland ⁽¹⁾	15,00	42,75	8330	0,90
Kiluli ⁽²⁾	15,161(2)	43,218(11)	8603(5)	0,61
Nyakishozua ⁽²⁾	15,197(2)	43,305(11)	8661(5)	0,44
Rusororo ⁽²⁾	15,203(2)	43,316(10)	8670(5)	0,42
Buranga ⁽²⁾	15,199(2)	43,313(10)	8665(5)	0,41
Branchville ⁽³⁾	15,282(2)	43,507(3)	8799(2)	0,19
Midnight Owl ⁽⁴⁾	15,320(5)	43,54(3)	8850(7)	0,04

$$R = (\text{Fe}_{\text{occ}} + \text{Mg})/(\text{Fe}_{\text{occ}} + \text{Mg} + \text{Mn}).$$

(1) Livingstone (1980); (2) ce travail - voir Tableau 1; (3) Araki et Moore (1981); (4) ce travail, d'après les mesures de London et Burt (1982) et en considérant pour R la moyenne des quatre analyses chimiques qu'ils publient.

et d'Evans (1973) en utilisant les *d*, lus sur diffractogramme de poudre et corrigés à l'aide d'un étalon interne de nitrate de plomb, et en se basant sur le groupe spatial R3 dans l'orientation hexagonale et sur l'indigage établi par Araki et Moore (1981). Cette dernière condition nous a amené à recalculer les paramètres de la fillowite de Midnight Owl avec les neuf valeurs de *d* mesurées par London et Burt (1982).

Les résultats des nouvelles analyses chimiques et les données cristallographiques sont regroupés dans les Tableaux 1 et 2, respectivement. Les compositions chimiques d'alluaudite sont exposées dans le Tableau 3.

Le Tableau 1 reprend également les résultats déjà recensés par Araki et Moore (1981), les quatre compositions chimiques obtenues à la microsonde électronique et publiées par London et Burt (1982) pour la fillowite de la pegmatite de Midnight Owl (White Picacho District, Arizona), et celles qui ont permis à Corbella et Melgarejo (1990) de caractériser la johnsomervilleite et la fillowite dans les pegmatites du champ du Cap de Creus (Catalogne, Espagne). Enfin, dans ce Tableau 1, est encore consigné le résultat de l'analyse de la fillowite associée à la lithiophilite dans la zone, riche en Mn, de la pegmatite lithique zonée Animikie Red Ace, Florence County, au Wisconsin (Falster *et al.* 1988; A.U. Falster, comm. pers. 1996). Donc, actuellement, on dispose de dix-sept résultats d'analyses chimiques de minéraux appartenant à la série johnsomervilleite - fillowite (Tableau 1).

LES MODES D'ASSOCIATION

Sous le microscope polarisant, la johnsomervilleite de Kiluli forme avec l'hétérosite, (Fe³⁺, Mn³⁺)PO₄, terme oxydé d'un membre de la série triphylite - lithiophilite, Li(Fe, Mn)PO₄, une structure granoblastique irrégulière. Les grains d'hétérosite peuvent atteindre un diamètre de l'ordre de 3 mm, alors que la johnsomervilleite montre des grains de 1 mm. Bien que les contacts entre

les grains soient presque toujours masqués par le développement de minéraux d'altération tardive, fortement absorbants dans les teintes brunes, des phénomènes de remplacement n'ont pas été observés. De plus, on note que le sarcopside, (Fe, Mn, Mg)₃(PO₄)₂, également présent, se caractérise par une allure de lamelles d'exsolution très irrégulières dans l'hétérosite, et par une texture xénomorphe interstitielle lorsqu'il est directement associé à la johnsomervilleite. Dès lors, le sarcopside se serait déposé après la johnsomervilleite qui forme une paragenèse avec un membre de la série triphylite - lithiophilite, Li(Fe, Mn)PO₄. A notre connaissance, une telle association minéralogique, propre à l'échantillon de Kiluli, serait décrite pour la première fois.

TABLEAU 3. RESULTATS D'ANALYSES CHIMIQUES REPRESENTATIVES DE L'ALLUAUDITE ASSOCIEE A LA FILLOWITE

	1	2	3a	3b	3c	4
	Buranga Bu 83-5 (n = 7)	Rusororo Ru-4 (n = 7)	Nyakishozua n = 5	KF 14 n = 4	Cap de Creus n = 5	Cap de Creus
P ₂ O ₅	42,40	44,13	43,61	43,29	43,70	44,53
Al ₂ O ₃	0,01	0,01	1,67	0,85	0,23	0,00
FeO	26,45	28,76	24,58	26,07	26,26	26,84
MnO	20,38	19,44	19,86	18,58	17,79	17,86
MgO	0,33	0,22	0,81	0,84	0,81	1,30
ZnO	0,12	0,04	-	-	-	-
CaO	1,86	2,03	1,88	2,22	2,35	1,45
Na ₂ O	3,53	3,16	4,94	4,88	5,25	5,60
K ₂ O	0,02	0,02	0,07	0,11	0,09	0,07
Nombres de cations calculés sur le base de 12 PO ₄ dans la formule structurale						
Al	0,004	0,004	0,640	0,328	0,088	-
Fe ³⁺	5,639	6,358	4,548	4,910	5,957	6,372
Fe ²⁺	1,756	1,367	2,133	2,229	1,166	0,773
Mn	5,771	5,289	5,467	5,153	4,888	4,815
Mg	0,164	0,105	0,392	0,410	0,392	0,617
Zn	0,030	0,009	-	-	-	-
Ca	0,666	0,699	0,655	0,779	0,817	0,495
Na	2,288	1,968	3,113	3,098	3,302	3,456
K	0,009	0,008	0,029	0,046	0,037	0,028

1, 2 et 3. Analyses effectuées à la microsonde électronique Camebax SX 50; Analyste: F. Fontan. Le contenu en Fe³⁺ a été calculé pour atteindre l'équilibre des charges sur la base de 12 (PO₄). n = nombre d'analyses ponctuelles effectuées dans l'échantillon. a, b et c indiquent les analyses réalisées du centre vers la bordure des grains d'alluaudite, au contact de la fillowite.

4. D'après Corbella et Melgarejo (1990); avec TiO₂ = 0,01 % et SrO = 0,07 %.

D'après les observations sur le terrain, dans les gisements de Buranga et de Rusororo, la fillowite, associée à l'alluaudite, se trouve également en relation plus ou moins directe avec la graftonite, fait signalé dans les pegmatites du Cap de Creus par Corbella et Melgarejo (1990). Ceci est d'autant plus remarquable que Livingstone (1980) a noté la même association entre la johnsomervilleite et la graftonite dans un contexte métamorphique, différent de celui envisagé ici.

Comme dans la pegmatite Midnight Owl, où la fillowite est accompagnée de wyllieite, Na₂MnFe²⁺Al(PO₄)₃ (London et Burt 1982), ou dans celle de type III du gisement de Cap de Creus, dans laquelle elle est signalée en étroite association avec l'alluaudite (Corbella et Melgarejo 1990), l'attention est retenue par cette même association intime entre

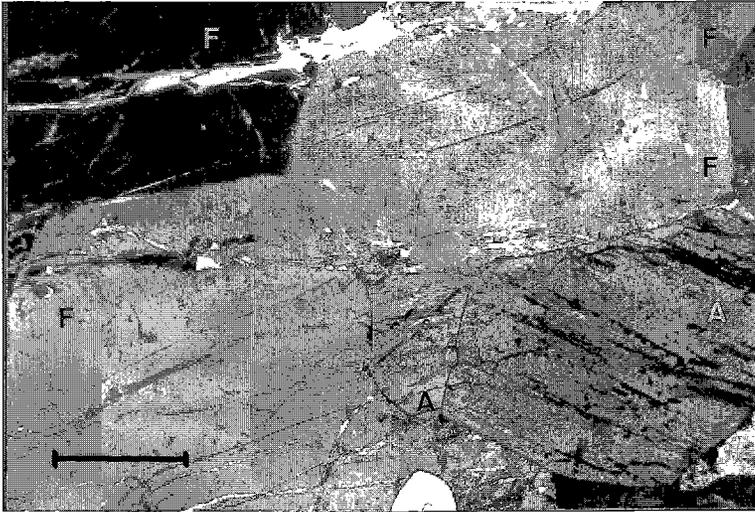


Fig. 1. Microphotographie de la paragenèse fillowite (F) – alluaudite (A) montrant les contacts nets des grains ayant la texture équi-granulaire. Pegmatite de Nyakishozua, Kabira, Province d'Ankole, Ouganda. La barre d'échelle correspond à 50 micromètres.

les deux minéraux dans les pegmatites de Buranga, Rusororo et Nyakishozua. En effet, l'examen pétrographique des relations mutuelles entre fillowite et alluaudite ne révèle aucune figure de remplacement ou de réaction. De plus, l'une et l'autre participent à une structure en mosaïque équi-granulaire, très bien exprimée (Fig. 1). La taille des grains varie entre 2 à 3 mm. Seuls des minéraux résultant de l'altération tardive, telles la landésite, $Mn_9Fe^{3+}_3(PO_4)_8(OH)_3 \cdot 9H_2O$, la cacoxénite, $(Fe^{3+}, Al)_{25}(PO_4)_{17}O_6(OH)_{12} \cdot 75H_2O$, ou la robertsite, $Ca_2Mn^{3+}_3(PO_4)_3O_2 \cdot 3H_2O$, viennent se glisser dans les joints intergranulaires. De ces observations, il résulte clairement que la fillowite et l'alluaudite forment une véritable paragenèse.

L'interprétation des résultats d'analyses chimiques de l'alluaudite (Tableau 3) permet de reconnaître une composition idéalisée, assez proche de $NaMnFe^{3+}_2(PO_4)_3$, pour les trois cas envisagés. De plus, lors de l'analyse chimique de l'alluaudite de Nyakishozua (Tableau 3), notre attention a également été attirée par une zonation compositionnelle qui se traduit notamment par la distribution de Al, dont le rôle est négligeable dans la fillowite (Tableau 1). Lorsqu'on se déplace du centre vers la bordure des grains d'alluaudite en contact avec la fillowite pratiquement homogène, le contenu en Al passe de 0,65 à 0,09 atomes par unité formulaire. À notre connaissance, un tel phénomène n'a jamais été observé dans les échantillons d'alluaudite *s.l.* issue d'un remplacement métasomatique.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

La formule cristallographique

La structure atomique de la fillowite, $Na_2Ca(Mn,Fe)_7(PO_4)_6$, est très complexe: l'unité asymétrique ne comporte pas moins de 45 atomes non équivalents dans une maille rhomboédrique $R\bar{3}$ de $Z = 18$ et avec des paramètres a et c de l'ordre de 15,3 et 43,2 Å, respectivement (Araki et Moore 1981). D'après les paramètres structuraux de l'arrangement atomique de la fillowite de Branchville, publiés par ces auteurs, on devrait considérer la formule structurale, $Na_2Na_2Na_6(Ca_{0,65}Na_{0,35})_6[(Mn_{0,60}Ca_{0,40})(Mn,Fe)_{43}\Sigma_{44}(PO_4)_{36}]$, avec $Z = 3$.

Cette formule fait notamment apparaître, parmi les différentes positions occupées par Mn^{2+} ou Fe^{2+} et correspondant aux onze sites notés $M(1)$ à $M(11)$, le site octaédrique $M(1)$, dont la grande taille favorise le remplacement de Mn par Ca. Ensuite, on voit qu'un tiers des positions "Ca" de coordinence 8 sont occupées par Na. Enfin, il reste trois sites de coordinence 6 ou 7, mais assez grands, essentiellement réservés à Na. Sans tenir compte de toutes ces contraintes cristallographiques, si on regroupe tous les cations en sites "Na" sous la lettre A, ceux en sites "Ca" sous B, et si tous les cations en sites octaédriques $M(1)$ à $M(11)$ sont figurés par X, on peut envisager une expression simplifiée de type $A_{10}B_6X_{44}(PO_4)_{36}$. En l'absence de cations trivalents

(Al, Fe³⁺) ou monovalents (Li) parmi les cations X, ou encore de lacunes réticulaires en A, l'équilibre électrostatique impose que le rapport Ca/(Ca + Na) en B soit 0,667, ce qui nous amène à considérer finalement une formule cristallochimique Na₅(Ca₂Na)_{Σ3}X₂₂(PO₄)₁₈.

Alors que la fillowite se caractérise par Mn dominant dans la population cationique X, le minéral correspondra à la johnsomervilleïte si Fe²⁺ est majoritaire, comme dans celui initialement découvert dans les gneiss de la région de Loch Quoich (Ecosse) et décrit par Livingstone (1980). Mg peut également dominer dans cette population X, pour constituer de la chladniite, récemment découverte dans une météorite et décrite par McCoy *et al.* (1994).

Il faut encore noter que, dans cette population X, Ca joue un rôle non négligeable mais, vu sa taille, il ne devrait jamais dominer. En effet, dans le cas de la fillowite de Branchville, Ca remplace Mn en M(1) à raison de 40%, ce qui correspond à 1,2 cations sur les 132 occupant toutes les positions octaédriques dans la maille. En faisant état d'une hésitation entre deux formules chimiques idéales, Na₃CaMn₁₁(PO₄)₉ et Na₂CaMn₇(PO₄)₆, sur la seule base des résultats d'analyses chimiques de cette fillowite (anal. 8 et 9, Tableau 1), Araki et Moore (1981) évoquent simplement la possibilité des solutions solides impliquant Na, Ca et Mn, et proposent de retenir la seconde formule, plus riche en Ca, supposant dès lors un rôle accru de ce cation (6 sur 132), susceptible d'occuper d'autre site octaédrique que le seul M(1). Malgré cela, nous pensons que cette formule chimique idéalisée masque les particularités cristallochimiques importantes et n'est guère utile dans les discussions.

Comparaison des données analytiques

En partant de la formule Na₅(Ca₂Na)_{Σ3}X₂₂(PO₄)₁₈, toutes les compositions chimiques (Tableau 1) ont été recalculées sur la base de 72 atomes d'oxygène. Pour mieux rendre compte de la validité des analyses chimiques, par voie humide ou à la microsonde électronique, notre choix s'est arrêté sur le total des atomes d'oxygène plutôt que sur la base habituelle de 18 PO₄ ou sur celle de 30 cations (A, B et X). En effet, la qualité de l'analyse peut être rapidement évaluée suivant l'importance de l'écart du nombre calculé de P par rapport à 18.

D'une manière générale, les calculs montrent que les échantillons de fillowite de Buranga et de Ruseroro ont une composition chimique pratiquement identique, avec un rapport Fe²⁺:Mn:Mg ≅ 40:59:1. Par ailleurs, ce rapport est assez proche de celui de l'échantillon de Nyakishozua, avec Fe²⁺:Mn:Mg ≅ 43:55:2. En revanche, comme l'avait déjà noté Van Wambeke (1973), l'échantillon de Kiluli est plus riche en fer. Avec Fe²⁺:Mn:Mg ≅ 57:39:4, il s'agit donc d'un exemple de johnsomervilleïte.

La représentation des données du Tableau 1 dans le diagramme triangulaire (Fe + Mg) – Mn – (Na + Ca) (Fig. 2) montre le regroupement des points notés de 1 à 5, qui correspondent aux résultats des analyses des échantillons de Nyakishozua, Buranga et Ruseroro. De plus, malgré le nombre restreint d'échantillons analysés, tous les points s'alignent entre les pôles théoriques ferreux et manganéux, avec une proportion (Na + Ca) pratiquement constante. En effet, les données s'inscrivent entre les deux traits en tiretés; l'un, JF, représente le rapport théorique de la formule

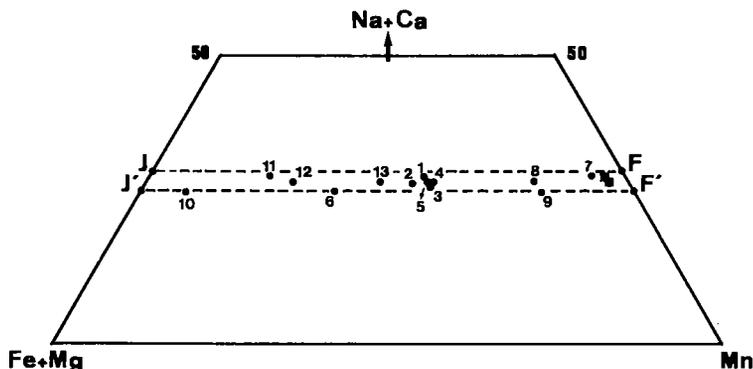


FIG. 2. Diagramme triangulaire (Fe + Mg) – Mn – (Na + Ca). Le trait JF indique la série isomorphe Na₂Ca(Fe²⁺,Mn)₇(PO₄)₆ et le trait J'F', Na₅(Ca₂Na)_{Σ3}(Fe²⁺,Mn)₂₂(PO₄)₁₈ avec ici (Fe + Mg) en J ou en J' et Mn en F ou en F'. Les numéros de 1 à 13 renvoient au Tableau 1; les deux carrés renvoient aux compositions de London et Burt (1982), soit aux compositions 14 à 17 de ce tableau.

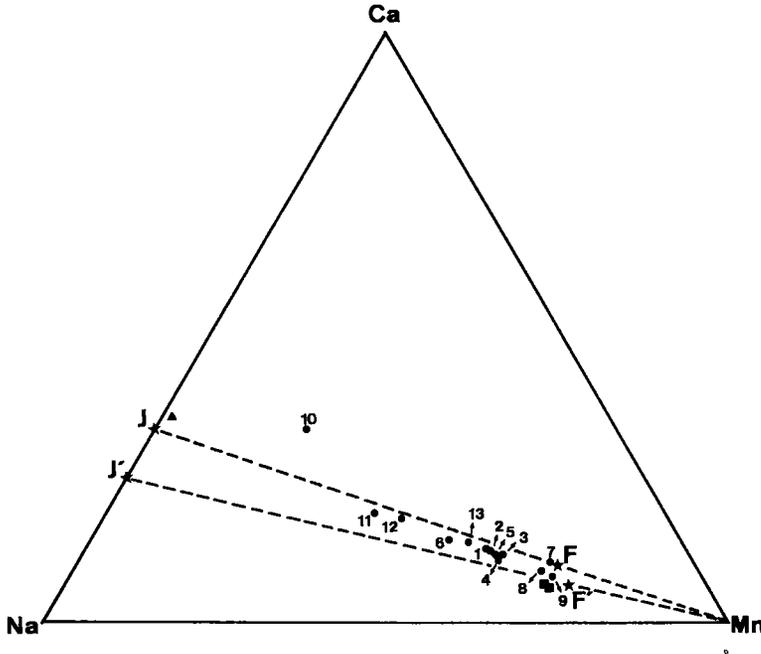


FIG. 3. Diagramme triangulaire Na – Ca – Mn. Les numéros de 1 à 13, les carrés noirs, ainsi que les traits JF et J'F', ont la même signification que dans la Figure 2; le triangle noir représente la chladniïte (McCoy *et al.* 1994).

chimique $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mn})_7(\text{PO}_4)_6$, l'autre, J'F', celui de la formule cristallographique, $\text{Na}_5(\text{Ca}_2\text{Na})_{\Sigma 3}(\text{Fe},\text{Mn})_{22}(\text{PO}_4)_{18}$ (Fig. 2).

L'ensemble des résultats, portés dans le diagramme Na – Ca – Mn (Fig. 3), tend à s'aligner le long de la droite exprimant le rapport Na/Ca = 2, avec un léger excès en Na. Si on considère le rapport Na/Ca = 3 de la formule discutée plus haut, on note alors un léger excès en Ca, sauf pour les données sur la fillowite de la pegmatite Midnight Owl (London et Burt 1982), qui accusent encore un excès en Na. Ces tendances sont particulièrement nettes pour les échantillons de fillowite et de johnsomervilleïte provenant de gisements pegmatitiques. Seules les compositions chimiques établies, d'une part, par Livingstone (1980) pour la johnsomervilleïte provenant d'un contexte métamorphique, et, d'autre part, par McCoy *et al.* (1994) pour la chladniïte, d'origine météoritique, s'écartent sensiblement de cette relation.

Si on omet la johnsomervilleïte de Loch Quoich et la chladniïte, le diagramme $\text{Fe}_{\text{total}} - \text{Mn} - \text{Mg}$ (Fig. 4), souvent utilisé pour comparer les phosphates d'origine pegmatitique, présente une allure devenue classique. Plus les termes sont riches en Fe, plus leurs teneurs en

Mg sont susceptibles d'être élevées. Dans le contexte pegmatitique, l'appauvrissement progressif en Fe et Mg des fluides s'accompagne d'un enrichissement simultané en Mn. Par conséquent, à la contrainte stérique liée aux rayons ioniques de Mg, Fe^{2+} et Mn, se greffe surtout une contrainte géochimique (Fransolet 1995).

En reprenant les paramètres cristallographiques de la fillowite de Branchville (Araki et Moore 1981) et de la johnsomervilleïte de Loch Quoich (Livingstone 1980), la variation des dimensions de la maille en fonction du rapport Fe/Mn (Tableau 2) fait apparaître, comme dans le cas de la série $\text{Li}(\text{Fe},\text{Mn})\text{PO}_4$ (Fransolet *et al.* 1984), l'influence significative du manganèse sur l'accroissement des paramètres, notamment sur l'accroissement du volume de la maille (Fig. 5). On notera, une fois encore, que les points 1, 3 et 5, correspondant aux échantillons de fillowite de Nyakishozua, Buranga et Rusororo, sont groupés, puisque leurs compositions chimiques sont voisines. Toutefois, comme les valeurs de la littérature ont été établies, dans le cas de Branchville, à partir de monocristaux ou, dans celui de Loch Quoich, à l'aide de clichés de diffraction électronique, et que le rôle de Mg, important dans la

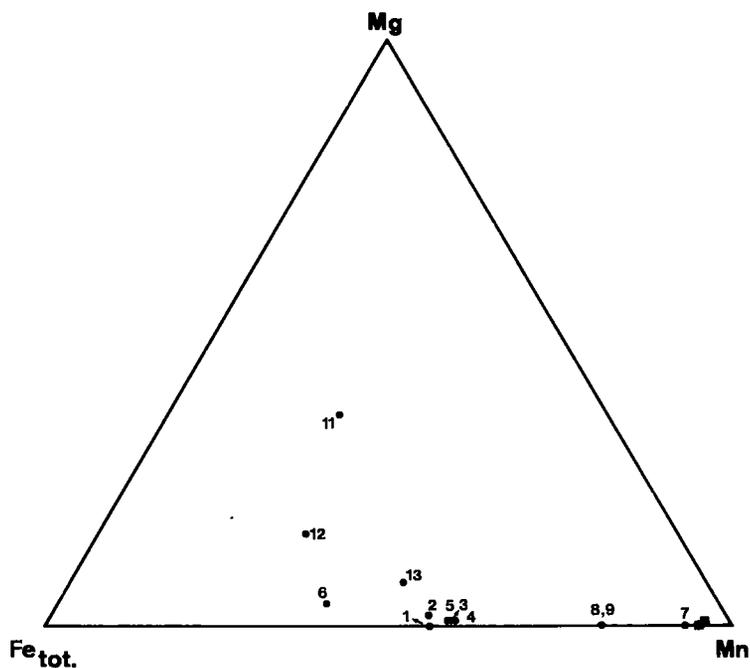


FIG. 4. Diagramme triangulaire Fe_{tot} – Mn – Mg. Les numéros de 1 à 13 et les carrés noirs ont la même signification que dans la Figure 2. La composition de l'échantillon 10 de la johnsomervilleïte, provenant du contexte métamorphique de Loch Quoich (Livingstone 1980), n'est pas représentée dans ce diagramme.

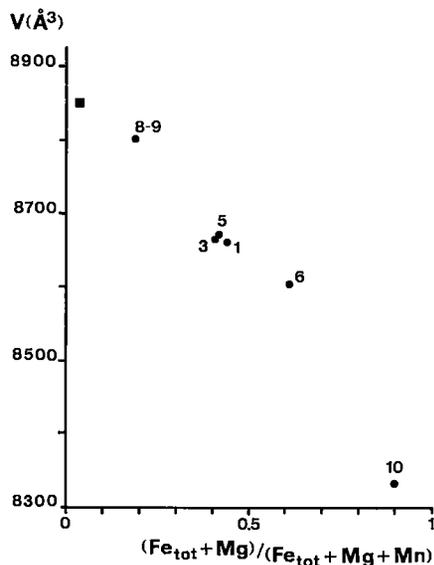


FIG. 5. Variation du volume de la maille (dans l'orientation hexagonale) en fonction du rapport $(Fe_{tot} + Mg)/(Fe_{tot} + Mg + Mn)$. Les numéros renvoient au Tableau 1, et le carré noir correspond à l'exemple de la pegmatite de Midnight Owl (voir Tableau 2).

johnsomervilleïte originelle (3 atomes Mg par maille) (Livingstone 1980) n'est pas suffisamment étayé vu le petit nombre de données, aucune droite de régression n'a été calculée.

Le rôle cristallochimique de Ca et Na

Outre le développement d'une série isomorphe entre les termes riches en (Fe, Mg) et ceux riches en Mn, les figures 2 et 3 montrent que la population (Na + Ca) fluctue peu, ainsi que le rapport $Ca/(Ca + Na)$. D'après le traitement des 17 compositions chimiques (Tableau 1), la valeur moyenne du nombre de Ca est $2,435 \pm 0,353$, et celle de Na, $5,880 \pm 0,620$ atomes par unité formulaire. Le σ élevé de la valeur moyenne de Na proviendrait surtout des teneurs très élevées en Na des échantillons de London et Burt (1982). La valeur moyenne de la somme des cations Fe^{2+} , Mn et Mg, dans laquelle on a fait intervenir Al, Fe^{3+} et Li, est de $21,627 \pm 0,517$. Ces valeurs viennent étayer l'établissement d'une formule générale idéalisée,



Par comparaison avec la formule structurale, on déduirait de cette expression que le site $M(1)$ n'est occupé que par Ca.

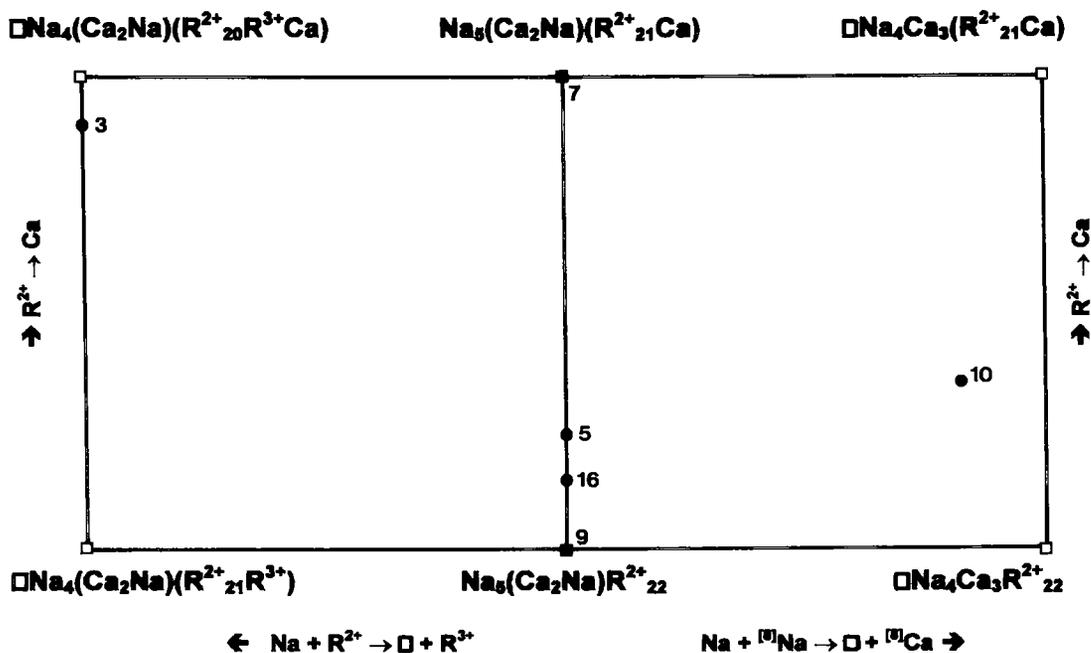


FIG. 6. Schéma des substitutions impliquant Na, Ca et R^{2+} , résultant de l'interprétation et de la discussion des données du Tableau 1. R^{2+} représente ici les cations bivalents de la population X. Les groupements cationiques correspondent tous à 18 PO_4 . Les numéros indiqués renvoient au Tableau 1.

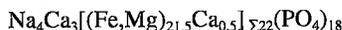
Si on fait abstraction d'erreurs analytiques diverses, des excès en "Na" (Na + K proche de 6) qui ne peuvent pas trouver d'explication sur la base de la structure cristalline, l'examen du Tableau 1 fait apparaître quelques particularités nouvelles. Ainsi, dans le cas de la fillowite de la pegmatite Animikie Red Ace (anal. 7, Tableau 1), la proportion de Ca, parmi la population cationique X, dépasse 1, indiquant par là que Ca résiderait seul sur $M(1)$ et partagerait également d'autres sites octaédriques M , essentiellement occupés par Mn. Le rôle du Ca est tel que la formule idéalisée de cet échantillon de fillowite devient



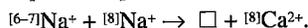
C'est la raison pour laquelle le point 7 tombe près du pôle $\text{Na}_2\text{CaMn}_7(\text{PO}_4)_6$ dans la Figure 3. Comme le notaient Araki et Moore (1981), la fillowite de Branchville (anal. 9, Tableau 1) se rapproche de $\text{Na}_5(\text{Ca}_2\text{Na})_{\Sigma 3}\text{Mn}_{22}(\text{PO}_4)_{18}$. On constate qu'un échantillon de fillowite provenant de Midnight Owl (anal. 16, Tableau 1) est également proche de ce pôle théorique. La distribution des points entre les deux tendances représentées à la Figure 3 rendrait donc compte du rôle du Ca dans les sites octaédriques M de la structure cristalline.

D'après le Tableau 1, on remarque encore que, dans certains cas, la somme (Na + K) sur les sites "Na" est

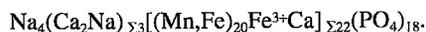
nettement inférieure à 5. C'est notamment le cas de la johnsomervilleite de Loch Quoich (anal. 10), riche en Ca (Fig. 3). La formule idéalisée de ce minéral est



de laquelle on peut mettre en évidence la substitution



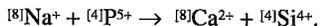
Ceci explique l'écart de la composition 10 par rapport aux tendances générales observées dans la Figure 3. De plus, la possibilité de lacunes dans les sites "Na" pourrait justifier, en considérant une purification soignée de la fillowite de Buranga, la présence de Fe^{3+} dans les sites octaédriques M . La formule simplifiée de cet échantillon serait



Les différents mécanismes de substitution, susceptibles d'être importants lors de l'établissement de la formule cristallographique d'un terme de la série johnsomervilleite – fillowite, sont schématisés dans la Figure 6.

Vu la complexité de la structure cristalline, il est évident que ce premier bilan des mécanismes de substitution est loin d'être exhaustif. Par exemple, dans la chladniite (McCoy *et al.* 1994), le nombre de Ca en sites de coordinance 8 tend vers 3 comme dans la johnsomervilleite de Loch Quoich (Livingstone 1980);

la participation du Ca est limitée à 0,25 dans les sites octaédriques *M*, et le nombre de Na atteint pratiquement 5 en "Na". Dans ce minéral d'origine météoritique, il faut tenir compte de la présence, en site tétraédrique, de Si détecté par analyse chimique (McCoy *et al.* 1994), qui résulterait de la substitution



DISCUSSION SUR LES MODES D'ASSOCIATION

Alors que Fisher (1965) attribue une origine hydrothermale à la fillowite de Branchville, Araki et Moore (1981) proposent que les termes de la série johnsomervilleite – fillowite sont des minéraux primaires.

Dans l'échantillon de la pegmatite de Kiluli examiné ici, l'assemblage formé par le couple johnsomervilleite – hétérosite et le sarcopside constitue une confirmation évidente de l'hypothèse de ces deux auteurs. Dans le champ de Gatumba, la proximité de la fillowite et la grafonite méritent d'être signalées. De plus, dans les anciennes mines de Buranga et de Rusororo, ainsi qu'à Nyakishozua, la fillowite et l'alluaudite forment une véritable paragenèse.

Lors de la transformation des phases primaires $Li(Fe,Mn)PO_4$, l'alluaudite, $NaMnFe^{3+}_2(PO_4)_3$, est réputée d'origine métasomatique (Moore 1971, Fransolet 1977). Toutefois, le caractère "primaire" de l'alluaudite dans certaines associations de phosphates semble évident pour Fisher (1958, 1965). Von Knorring (1970) remarque que parfois, dans les pegmatites de Kabira, l'alluaudite, avec l'arrojadite et la grafonite, peut être indépendante des processus de transformation secondaire des minéraux de la série triphylite – lithiophilite, comme nous l'avons d'ailleurs constaté à Buranga et à Rusororo. Le caractère non métasomatique de l'alluaudite a également été évoqué lors de l'étude des associations de phosphates de la pegmatite de Tsaobismund, Namibie (Fransolet *et al.* 1986) et argumenté par Hérens (1989) dans quelques associations de Buranga.

Les nouvelles observations, effectuées ici, nous amènent à envisager l'alternative suivante: la fillowite et l'alluaudite, qui ont syncristallisé, résultent soit d'une origine métasomatique, soit d'une cristallisation directe, non liée à un mécanisme de remplacement d'une phase lithique primaire. Contrairement à l'opinion de Corbella et Melgarejo (1990), qui choisissent la première proposition, la deuxième éventualité retient notre attention sur la base de structures pétrographiques et d'arguments chimiques, en particulier la zonation compositionnelle de l'alluaudite de Nyakishozua (Tableau 3).

Dans leurs publications sur la structure cristalline de l'arrojadite, Moore *et al.* (1981) soulignent l'analogie entre la composition chimique idéale de ce minéral et celle de la fillowite, analogie qui n'avait échappé ni à

TABLEAU 4. COMPOSITION IDEALISEE DE LA PARAGENESE FILLOWITE - ALLUAUDITE DE RUSORORO.

	Fillowite	Alluaudite	
		a	b
PO ₄	18,00	18,00	18,00
Fe ³⁺	-	9,54	3,26
Fe ²⁺	8,87	2,06	8,33
Mn	12,51	7,94	7,94
Mg	0,10	0,17	0,17
Ca	2,58	1,05	1,05
Na	5,94	2,96	9,24
Σ cat	30,00	23,72	30,00

Répartition des cations calculés sur la base de 18 (PO₄). a) Voir analyse chimique 2, Tableau 3. b) supposée sans lacunes en X(2).

Von Knorring (1963), ni à Fisher (1965). A l'instar de ces auteurs, on peut également constater que, d'après les formules théoriques d'alluaudite non lacunaire, par exemple, $Na_2MnFe^{2+}Fe^{3+}(PO_4)_3$, et de fillowite, le rapport population cationique totale/(PO₄) est égal à 5/3 (Antenucci *et al.* 1996). En reprenant les nombres de cations, calculés à partir des résultats d'analyses chimiques de la fillowite et de l'alluaudite de Rusororo, par exemple (Tableaux 1 et 3), le Tableau 4 est une simple comparaison de la répartition des cations essentiels, Fe, Mn, Mg, Ca, et Na, entre ces deux minéraux coexistants, calculés sur la base de 18 (PO₄), sans tenir compte des particularités cristallographiques.

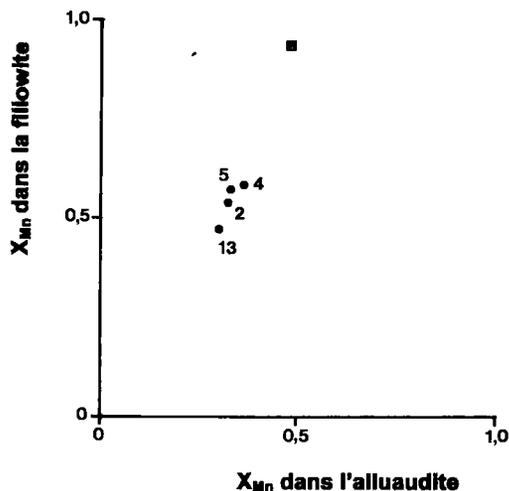


FIG. 7. Répartition du Mn entre la fillowite et l'alluaudite. X_{Mn} dans la fillowite représente la proportion de Mn parmi les 22 cations de la formule cristallographique discutée dans le texte, et X_{Mn} dans l'alluaudite, celle de Mn parmi l'ensemble des cations occupant les sites *M*(2), *M*(1) et *X*(1). Les numéros renvoient aux exemples repris du Tableau 1, et le carré noir correspond à celui de la pegmatite de Midnight Owl (London et Burt 1982).

Cette comparaison suscite quelques remarques importantes. La structure cristalline de la fillowite affectionne davantage Mn et Ca, alors que l'alluaudite accepte plus facilement Fe et, en particulier, Fe³⁺ dans son réseau. Le comportement du Na, moins évident, appelle un commentaire. En effet, si on accepte que l'alluaudite ait subi, postérieurement à sa formation, une oxydation du Fe²⁺ et un lessivage concomitant du Na, du type $\text{Na} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \square + \text{Fe}^{3+}$ (Fransolet 1995), on constate alors, d'après le Tableau 4, que Na préférerait les sites X(1) et X(2) de l'alluaudite non lacunaire à ceux notés "Na" de la fillowite.

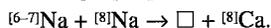
Si on envisage les cas de Buranga et de Kabira et qu'on reporte les résultats analytiques pour les couples fillowite – wyllieite de la pegmatite Midnight Owl (London et Burt 1982) et fillowite – alluaudite des pegmatites de type III de Cap de Creus (Corbella et Melgarejo 1990), le diagramme (Fig. 7) confirmerait la tendance notée pour Mn. Toutefois, dans l'état actuel de nos connaissances, les données sur la composition chimique du couple fillowite – alluaudite sont trop peu abondantes pour qu'une relation pertinente puisse être mise en évidence. Pour quatre paragenèses, les points n'offrent guère de dispersion (Fig. 7). En effet, on a constaté, d'après la Figure 2, que les quatre échantillons de fillowite de ces paragenèses ne sont pas chimiquement très différents, et l'examen du Tableau 3 montre que l'alluaudite associée à la fillowite est également proche de celle analysée par Corbella et Melgarejo (1990). Seule s'écarte, nettement et systématiquement de cette tendance, l'association de la pegmatite de Midnight Owl. De plus, on ne peut pas affirmer, d'après les descriptions de London et Burt (1982), qu'il y ait une véritable paragenèse fillowite – wyllieite dans cette pegmatite.

CONCLUSIONS

En partant de la formule cristallographique $\text{Na}_3(\text{Ca}_2\text{Na})_{23}\text{X}_{22}(\text{PO}_4)_{18}$, l'interprétation de 17 résultats d'analyses chimiques de minéraux de la série johnsomervilleïte – fillowite met surtout en évidence, d'une part, le rôle significatif du Ca dans la population X, regroupant principalement les cations Mn et Fe²⁺ qui se trouvent sur les sites octaédriques M (Araki et Moore 1981) et, d'autre part, la possibilité de lacunes sur les sites réservés à Na.

La présence notable de Ca sur les sites M a été supputée par Antenucci *et al.* (1996), qui ont reconnu une structure de type fillowite en chauffant le composé $\text{NaCaCdMg}_2(\text{PO}_4)_3$ à 850°C. Dans les minéraux provenant de gisements pegmatitiques, il semble que la proportion de Ca, parmi les 22 cations X de la formule, varie et peut atteindre facilement 1. Cette valeur extrême justifie l'emploi de la formule chimique simplifiée, $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn,Fe})_7(\text{PO}_4)_6$, actuellement retenue pour la fillowite (Fleischer et Mandarino 1995).

En revanche, si Ca, séquestré sur les sites de coordination 8, atteint le nombre de 3 par formule, comme c'est pratiquement le cas dans la johnsomervilleïte de Loch Quoich (Livingstone 1980), le déficit en Na s'explique par la substitution



Enfin, sur le plan génétique, l'examen pétrographique des échantillons de phosphates contenant un terme de la série johnsomervilleïte – fillowite a révélé deux types d'association qui, à notre connaissance, sont nouveaux dans les relations mutuelles de ces minéraux. L'échantillon de la pegmatite de Kiluli montre que la johnsomervilleïte, intimement associée au sarcopside et formant une paragenèse avec un terme oxydé de la série triphylite – lithiophilite, serait un minéral primaire. Cela confirme la proposition d'Araki et Moore (1981). Les nouvelles observations nous ont également permis de découvrir l'existence d'une paragenèse fillowite – alluaudite dans les gisements de Buranga, Rusororo et Nyakishozua, renforçant ainsi l'hypothèse d'une origine non métasomatique de l'alluaudite dans certaines associations de phosphates dans les pegmatites granitiques.

REMERCIEMENTS

Nous remercions vivement M. A.U. Falster (Université de New Orleans, Louisiane) qui nous a communiqué tous les résultats analytiques sur la fillowite de la pegmatite Animikie Red Ace. L'échantillon de la pegmatite de Kiluli, Rwanda (E.N.S.M.P. 635), a été aimablement cédé par Lydie Touret, conservateur au Musée de Minéralogie de l'École nationale supérieure des Mines de Paris. Le voyage et les travaux sur le terrain au Rwanda, dans le champ pegmatitique de Gatumba, furent possibles grâce à un crédit F.N.R.S. pour A.-M.F., à un support financier du B.R.G.M. pour F.F., et à un crédit de la D.F.G. pour P.K. Nous remercions encore Drs. J.-M. Montel et A.M. MacDonald pour les critiques et les conseils judicieux qui ont amélioré la première version du manuscrit. Nous avons particulièrement apprécié les commentaires pertinents de l'éditeur, Prof. R.F. Martin.

RÉFÉRENCES

- 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 Jahrb. Mineral., Monatsh.*, 289-296.
- APPLEMAN, D.E. & EVANS, H.T., Jr. (1973): Indexing and least-squares refinement of powder diffraction data. *U.S. Geol. Surv., Comput. Contrib.* **20** (NTIS Doc. **PB216188**).
- ARAKI, T. & MOORE, P.B. (1981): Fillowite, $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn,Fe})^{2+}_7(\text{PO}_4)_6$: its crystal structure. *Am. Mineral.* **66**, 827-842.

- BERTOSSA, A. (1965): La pegmatite de Buranga. *Bull. Serv. géol. République Rwanda* **2**, 1-5.
- 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. *Am. J. Sci.* **116**, 33-46.
- ČERNÝ, P. (1991): Rare-element granitic pegmatites. I. Anatomy and internal evolution of pegmatite deposits. *Geosci. Can.* **18**(2), 49-67.
- 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.
- DOMERGUE, C., FONTAN, F. & HÉRAIL, G. (1989): Les techniques artisanales d'exploitation des gîtes alluviaux: analogies dans le temps et dans l'espace. *Chron. rech. minières* **497**, 131-138.
- FALSTER, A.U., SIMMONS, W.B. & MOORE, P.B. (1988): Fillowite, lithiophilite, heterosite/purpurite, and alluaudite-varulite group minerals from a pegmatite in Florence County, Wisconsin. *Rocks & Minerals* **63**(6), 455 (abstr.).
- FISHER, D.J. (1958): Pegmatite phosphates and their problems. *Am. Mineral.* **43**, 181-207.
- _____ (1965): Dickinsonites, fillowite and alluaudites. *Am. Mineral.* **50**, 1647-1669.
- FLEISCHER, M. & MANDARINO, J.A. (1995): *Glossary of Mineral Species*. The Mineralogical Record, Inc., Tucson, Arizona.
- FRANSOLET, A.-M. (1977): Le problème génétique des alluaudites. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.* **100**, 348-352.
- _____ (1995): Wylieite et rosemeryite dans la pegmatite de Buranga, Rwanda. *Eur. J. Mineral.* **7**, 567-575.
- _____, ANTENUCCI, D., SPEETJENS, J.-M. & TARTE, P. (1984): An X-ray determinative method for the divalent cation ratio in the triphylite – lithiophilite series. *Mineral. Mag.* **48**, 373-381.
- _____, KELLER, P., & FONTAN, F. (1986): The phosphate mineral associations of the Tsaobismund pegmatite, Namibia. *Contrib. Mineral. Petrol.* **92**, 502-517.
- FRONDEL, C. (1941): Whitlockite: a new calcium phosphate, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. *Am. Mineral.* **26**, 145-152.
- HÉRENG, P. (1989): *Contribution à l'étude minéralogique de phosphates de fer et de manganèse de la pegmatite de Buranga, Rwanda*. Mémoire de fin d'études, Univ. de Liège, Liège, Belgique.
- KELLER, P., FRANSOLET, A.-M. & FONTAN, F. (1994): Triphylite – lithiophilite and triplite – zwieselite in granitic pegmatites: their textures and genetic relationships. *Neues Jahrb. Mineral., Abh.* **168**, 127-145.
- LIVINGSTONE, A. (1980): Johnsomervilleite, a new transition-metal phosphate mineral from the Loch Quoich area, Scotland. *Mineral. Mag.* **43**, 833-836.
- LONDON, D. & BURT, D.M. (1982): Alteration of spodumene, montebrasite and lithiophilite in pegmatites of the White Picacho District, Arizona. *Am. Mineral.* **67**, 97-113.
- 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 (IHCD) iron meteorite. *Am. Mineral.* **79**, 375-380.
- MOORE, P.B. (1971): Crystal chemistry of the alluaudite structure type: contribution to the paragenesis of pegmatite phosphate giant crystals. *Am. Mineral.* **56**, 1955-1975.
- _____, ARAKI, T., MERLINO, S., MELLINI, M. & ZANAZZI, P.F. (1981): The arrojadite – dickinsonite series, $\text{KNa}_2\text{Ca}(\text{Fe,Mn})^{2+}_4\text{Al}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_{12}$: crystal structure and crystal chemistry. *Am. Mineral.* **66**, 1034-1049.
- POHL, W. (1987): Metallogeny of the northeastern Kibaran belt, Central Africa. *Geol. J.* **22** (thematic issue), 103-119.
- _____ & GÜNTHER, M.A. (1991): The origin of Kibaran (late Mid-Proterozoic) tin, tungsten and gold quartz vein deposits in Central Africa: a fluid inclusions study. *Mineral. Deposita* **26**, 51-59.
- VAN WAMBEKE, L. (1973): Contribution à l'étude de quelques minéraux phosphatés de la pegmatite de Kiluli en République du Rwanda. *Bull. Serv. géol. République Rwanda* **7**, 13-26.
- VARLAMOFF, N. (1961): Matériaux pour l'étude des pegmatites du Congo et du Ruanda. IV. Pegmatites à amblygonite et spodumène et pegmatites fortement albitisées à spodumène et à cassitérite de la région de Katumba (Ruanda). *Ann. Soc. géol. Belgique* **LXXXIV**, 257-278.
- _____ (1973): Considérations sur les types de pegmatites et sur leurs répartitions spatiales dans ou autour des granites du Centre et de l'Ouest africains. In *Colloque scientifique international E. Raguin*. Masson et Cie, Paris, France (145-165).
- VON KNORRING, O. (1963): Report on mineralogical research. *7th Annual Report (1961-1962)*, Research Institute of African Geology, Univ. Leeds, 33-37.
- _____ (1970): Mineralogical and geochemical aspects of pegmatites from orogenic belts of equatorial and southern Africa. In *African Magmatism and Tectonics* (T.N. Clifford & I.G. Gass, eds.). Oliver & Boyd, Edinburgh, U.K. (157-184).

Reçu le 1 novembre, 1996, version révisée acceptée le 24 août, 1997.