

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

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

Résumé. — La présence de gros nodules de ferrisicklérinite, souvent monocristallins, d'une pureté exceptionnelle, dans les filons de pegmatites de Sidi Bou Othmane (Jebilet), a incité à entreprendre une étude détaillée de cette espèce minérale peu connue et à examiner l'ensemble du groupe de la triphylite. Orthorhombique $Pmnb$; sa structure a été étudiée simultanément par A. Alberti. Principales raies du diagramme de poudre : 5,01 (70), 4,33 (40), 3,82 (20), 3,49 (30), 2,96 (100), 2,49 (35). Deux clivages : (010) parfait, (100) bon. Très fortement colorée mais peu pléochroïque : $n_g = 1,820$ sur b , jaune d'or ; $n_m = 1,805$ sur a ; $n_p = 1,790$ sur c , jaune orangé ; $2V = -85^\circ$. Les pouvoirs réflecteurs et les caractéristiques chromatiques ont été mesurés. Deux analyses chimiques sont données et interprétées, l'une d'une ferrisicklérinite très pure, l'autre d'une ferrisicklérinite partiellement altérée en hétérosite. Dans la formule schématique $M(1)M(2)PO_4$, les $M(2)$ sont entièrement occupés par Fe^{+++} , Mn^{++} , (Mg) et (Ca) , Mn restant bivalent tandis que Fe est entièrement trivalent ; les $M(1)$ ne sont occupés qu'à 43,3 % par Li^+ et par des traces de Na^+ et (Ca^{++}) ; PO_4 est un peu remplacé par des H_4O_4 . Des courbes d'analyses thermiques sont données et interprétées. Le groupe des minéraux à structure de triphylite est envisagé dans son ensemble du point de vue des compositions chimiques et des phénomènes d'altération ; la théorie classique du passage continu de la triphylite à la ferrisicklérinite et enfin à l'hétérosite est discutée, et paraît devoir être aménagée pour mieux rendre compte de la réalité. Pour expliquer la différence irréductible entre les densités mesurée (3,41) et calculée (3,53), et l'absence d'ordre entre Fe^{+++} et Mn^{++} en position $M(2)$, on est amené à admettre un dépôt initial du minéral sous forme de triphylite et sa transformation en ferrisicklérinite par une action hydrothermale hypogène antérieure à une métasomatose sodique produit de l'alluaudite.

Mots clés : pegmatite, phosphate, ferrisicklérinite, groupe triphylite, genèse et altération, Maroc.

Ferrisicklerite of the Sidi Bou Othmane pegmatites (Jebilet, Morokko) and the mineral group with a triphylite structure.

Abstract. — The presence of frequently monocristalline ferrisicklerite nodules in the pegmatite veins of Sidi Bou Othmane (Jebilet) have induced to begin a detailed study of this little known species and to examine the triphylite group in its whole. Orthorhombic $Pmnb$, its structure has been studied at the same by A. Alberti. Main lines of powder diagramm : 5,01 (70), 4,33 (40), 3,82 (20), 3,49 (30), 2,96 (100), 2,49 (35). Two cleavages : (010) perfect and (100) good. Deeply coloured but faintly pleochroic : $n_g = 1,820$ on b , gold yellow ; $n_m = 1,805$ on a ; $n_p = 1,790$ on c , orange yellow ; $2V$ negative very large. Reflectivity and chromatic characteristics have been measured. Two chemical analysis have been given and interpreted, the first of a very pure ferrisicklerite and the other of a ferrisicklerite partially altered into heterosite. In the schematic formula $M(1)M(2)PO_4$; the $M(2)$ are entirely occupied by Fe^{+++} , Mn^{++} (Mg) and (Ca) , Mn remaining divalent whereas Fe is entirely trivalent ; the $M(1)$ are only occupied at a 43,3 % rate by Li^+ and some traces of Na^+ and Ca^{++} ; PO_4 is a little replaced by H_4O_4 . Thermal analysis curves are given and interpreted. The group of triphylite structure minerals is examined in its whole according to its chemical composition and its alteration phenomena. The classical theory according to which triphylite transforms itself progressively into ferrisicklerite and then into heterosite is questioned ; this theory, it seems, should be examined anew in order to give a better account of reality. To

(*) Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, associé au C. N. R. S., Université Paul-Sabatier, 39, allées Jules-Guesde, 31400, Toulouse.

(**) Service d'Études des Gîtes Minéraux, Division de la Géologie, Rabat, Maroc.

explain the irreducible difference between the measured density 3.41 and calculated 3.53, and the absence of order between Fe^{+++} and Mn^{++} in the M (2) positions, we are lead to admit the presence of a first mineral deposit under the form of triphylite and its transformation into ferrisicklerite by an hypogenetic hydrothermal action previous to a sodic metasomatose having produced alluaudite.

Key words : pegmatite, phosphate, ferrisicklerite, triphylite group, genesis and alteration, Morokko.

Ayant recueilli, dans les filons de pegmatites de Sidi Bou Othmane, des échantillons de ferrisicklérîte massive, exceptionnellement pure, nous en avons entrepris, il y a plus de cinq ans, une étude, en vue de préciser quelques caractères de l'espèce minérale. Au cours de ce travail, que nous espérons terminer rapidement, nous nous sommes heurtés à des difficultés d'interprétation qui nous ont amenés à élargir le cadre de nos recherches.

Après une description détaillée de la ferrisicklérîte de Sidi Bou Othmane nous donnerons un aperçu sur la composition chimique du groupe des minéraux à structure de triphylite et enfin nous envisagerons quelques aspects génétiques.

GISEMENT.

Le champ pegmatique de Sidi Bou Othmane est situé dans le Viséen supérieur-Namurien métamorphique de la bordure nord des Jebilet (Huvelin, 1975) à une trentaine de kilomètres au nord de Marrakech, sur la route de Casablanca. Il comporte de très nombreux filons de pegmatites peu puissants, non zonés, mais se suivant parfois en affleurement sur plusieurs centaines de mètres. Beaucoup de ces filons renferment, quelquefois en abondance, des phosphates très variés, notamment des phosphates complexes de fer et de manganèse.

Citons en particulier, pour sa richesse en nodules de phosphates, un filon de pegmatites, de 1 à 2 m de puissance, de direction NNE, descendant une croupe jusqu'au niveau de la plaine de la Bahira, à 4 km environ à l'ouest du village de Sidi Bou Othmane (1). Les nodules ont une couleur brun foncé à noir, avec parfois des teintes violacées et des parties vert sombre, qui tranche sur le fond clair de la masse des pegmatites. Ils sont de dimensions très variables et atteignent 20 cm de diamètre. Leur constituant principal est une ferrisicklérîte, plus ou moins altérée en hétérosite (Permingeat, 1959), tandis que les parties vert sombre sont formées essentiellement de ferri-alluaudite (Huvelin *et al.*, 1972). D'autres phosphates se rencontrent sporadiquement, mais rarement, en masses et plus rarement encore en cristaux atteignant plusieurs centimètres, tel est le cas pour la graffonite intimement mêlée de sarcopside (Huvelin *et al.*, 1971) et pour l'arrojadite baryfère (Huvelin *et al.*, 1972).

Cependant la plupart du temps les échantillons de phosphates sont constitués de mélanges intimes d'un grand nombre d'espèces, en grains microscopiques, donnant en plaques minces des mosaïques splendidement colorées, mais extrêmement difficiles à interpréter, par suite du manque de données sur les propriétés optiques ; une vingtaine d'espèces minérales ont toutefois pu être déterminées parmi ces phosphates « mineurs » (Fontan *et al.*, 1972 ; Fontan, 1975).

Les pegmatites de Sidi Bou Othmane sont constituées essentiellement (Permingeat, 1952) d'orthose plus ou moins perthitique, de quartz et de muscovite, auxquels s'ajoutent localement, sans doute par suite de réactions avec les roches encaissantes (schistes à andalousite), de rares grains de grenat, de tourmaline, d'apatite verte et de sulfures, et exceptionnellement d'andalousite rose et même de diallage. Outre les associations complexes à phosphates de fer et manganèse, on a signalé comme minéraux remarquables, en très petite quantité : de la niobite (Permingeat, 1952), de la cassitérite et du béryl (Huvelin et Mazéas, 1964). Il est à noter que le lithium paraît contenu exclusivement dans les phosphates et même presque entièrement dans la seule ferrisicklérîte (la tavorite et la montbrasite sont très rares) ; en effet, des essais pour rechercher le lithium dans les micas se sont révélés négatifs, ce n'est que tout récemment que l'un de nous a déterminé, dans un échantillon, de très petits grains de spodumène (Fontan, 1975).

PURETÉ DES ÉCHANTILLONS ÉTUDIÉS.

Il s'agit là d'un problème capital pour la minéralogie des phosphates des pegmatites, lesquels se présentent, la plupart du temps, en mélanges d'une grande finesse et d'une complexité étonnante. En particulier dès qu'on essaie d'interpréter les anciennes analyses chimiques, on se heurte à la question : l'échantillon analysé était-il homogène, monominéral ? ou un mélange de plusieurs espèces ? et on se trouve dans l'impossibilité d'y répondre, et par conséquent de tirer des conclusions valables. C'est pourquoi nous insistons sur les contrôles de pureté qui ont été effectués sur les échantillons que nous avons étudiés.

La ferrisicklérîte de Sidi Bou Othmane se présente en masses brun foncé, assez cassantes. La cassure fait apparaître deux bons clivages rectangulaires, dont l'un (oro) est facile, souvent gauchis par suite de déformations postérieures à la cristal-

(1) A moins de 1 km à l'ouest du carreau de la mine de zinc ; feuille topographique au 1/50 000 de Sidi Bou Othmane, coordonnées Lambert N. Maroc $x = 255,4$ $y = 147,7$.

lisation. Les plaques minces taillées dans ces masses montrent qu'elles sont souvent formées d'un seul individu cristallin dont les dimensions dépassent parfois 10 cm.

L'observation d'un très grand nombre de plaques minces nous a conduits à distinguer deux types principaux de transformations de la ferrisicklérinite, l'un en alluaudite, l'autre en hétérosite.

Le remplacement plus ou moins poussé de la ferrisicklérinite par de l'alluaudite est très fréquent. Il s'accompagne souvent de la formation de toute une série de phosphates en très petits grains intimement mêlés. Il est sans doute dû à une métasomatose sodique (Huvelin *et al.*, 1972). Lorsque l'alluaudite est abondante, elle se repère facilement dans les nodules de sicklérinite brune où elle forme des taches vertes. Les plaques minces permettent de déceler immédiatement les débuts de remplacement. On trouve sans difficulté à Sidi Bou Othmane des fragments de ferrisicklérinite de plusieurs centimètres cubes, exempts de toute trace d'alluaudite.

Le remplacement de la ferrisicklérinite par l'hétérosite correspond à une altération par oxydation progressant le long de fissures et de clivages (fig. 1)

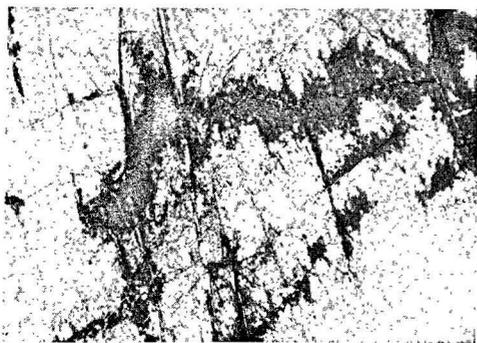


Fig. 1. — Hétérosite (en noir) se développant dans un cristal de ferrisicklérinite de Sidi Bou Othmane, le long de fractures et de clivages, présentant parfois un mince remplissage de quartz et d'autres phosphates. L'hétérosite et la ferrisicklérinite ont une orientation optique commune. On remarque la netteté de leurs contacts, indiquant un passage brutal et non pas graduel, d'un minéral à l'autre. (Plaque mince, LN \times 160.)

à partir de la zone externe des nodules. Ceux-ci peuvent alors présenter des taches ou simplement une patine violacée, sur leur surface naturelle ou sur leur cassure ; cependant la couleur rouge lie de vin de l'hétérosite n'apparaît bien que sur les surfaces fraîchement sciées ou rayées assez profondément. Nous n'avons pas trouvé d'échantillons d'hétérosite pure, il reste toujours au moins des résidus de ferrisicklérinite. En plaques minces l'hétérosite se distingue très facilement de la ferrisicklérinite par ses teintes de pléochroïsme dans les rouges et les roses vifs contrastant fortement avec les bruns jaune à rouge très sombre. Mais, en fait, l'affirmation précédente est en contradiction avec la théorie classique d'après laquelle il y aurait passage continu de la ferrisicklérinite à l'hétérosite par

oxydation progressive. (cf. Mason, 1941). Nous reviendrons sur ce problème à propos des compositions chimiques.

Quoi qu'il en soit, nous avons pu trier un échantillon de ferrisicklérinite de plus de 3 g exempt à la fois d'alluaudite, d'hétérosite et de tout autre phosphate discernable de la ferrisicklérinite en plaque mince. Cette homogénéité a été vérifiée à la fois sur les surfaces externes sciées, à la loupe bino-culaire, et sur des plaques minces taillées suivant ces surfaces et aussi sur des frottis de fragments broyés. L'analyse chimique, les mesures radiocristallographiques, l'étude de la structure cristalline et les autres examens optiques et physiques, en particulier les mesures de densité, ont été effectués sur cet échantillon pur.

PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES.

Nous n'avons pas trouvé de cristaux de ferrisicklérinite présentant des faces naturelles. En outre, les clivages observables étant rectangulaires n'apportent aucune indication sur les rapports paramétriques cristallographiques.

L'étude radiocristallographique a été commencée au Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de Nancy, et poursuivie à l'Institut di Mineralogia e Petrologia de l'Université de Modena (Italie). A. Alberti a déterminé la structure du minéral et il publie des résultats dans une note (Alberti, 1976) à laquelle nous empruntons les caractères cristallographiques suivants :

La ferrisicklérinite de Sidi Bou Othmane est orthorhombique, groupe spatial $Pmnb$, $a = 5,918$, $b = 10,037$, $c = 4,799$ Å, $V = 285,1$ Å³. On notera que cette orientation adoptée par le *Dana's System* (vol. 2, 1951) est différente de celle, $Pm\bar{c}n$, adoptée par H. Strunz et C. Tennyson (1970) et aussi de celle, $Pnam$, préconisée par D. J. Fisher (1965) pour mettre en évidence les relations structurales de la natrophilite avec le groupe des chondrodrites. Les dimensions de la maille données ci-dessus sont en bonne concordance, compte tenu des variations de composition chimique dont on ne connaît pas exactement les effets, avec celles que l'on trouve dans la littérature (cf. Strunz et Tennyson, 1970) et celles déterminées récemment par A. Fransolet (1975) pour la ferrisicklérinite de Sidi Larbi (Taznakht, Anti-Atlas) (5,875 ; 9,932 ; 4,800).

Le tableau I donne un diagramme de poudre de la ferrisicklérinite de Sidi Bou Othmane. Il faut souligner que toutes les raies ont pu être indicées avec la maille et le groupe spatial indiqués ci-dessus. Par contre, les diagrammes de poudre de ferrisicklérinite que l'on trouve dans la littérature sont souvent assez sensiblement différents. En dehors des différences attribuables aux variations de composition chimique (notamment celles du rapport Fe/Mn), il apparaît des raies ne figurant pas dans le diagramme du tableau I. Certaines d'entre elles proviennent sans aucun doute d'impu-

TABLEAU I.

**Diagramme de poudre de la ferrisicklérinite
de Sidi Bou Othmane.**

Le spectre a été obtenu par A. Alberti (Modena) sur un diffractomètre en radiation $\text{CuK}\alpha$, avec $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ comme étalon interne. Les d_{calc} l'ont été avec : $a = 5,9160$, $b = 10,0267$, $c = 4,7956$ Å.

I	d_{mes}	d_{calc}	hkl	I	d_{mes}	d_{calc}	hkl
70	5,012	5,013	020	3	2,170	2,170	112
40	4,325	4,326	011	4	2,164	2,163	022
20	3,823	3,825	120	5	1,863	1,863	202
2	3,725	3,725	101	5	1,794	1,794	311
30	3,490	3,492	111	4	1,766	1,766	151
10	3,467	3,465	021	7	1,746	1,746	222
10	2,989	2,990	121	3	1,733	1,733	042
100	2,959	2,958	200	4	1,713	1,714	321
8	2,743	2,742	031	4	1,663	1,663	142
35	2,490	2,488	131	8	1,608	1,608	160
15	2,444	2,442	211	12	1,601	1,601	331
6	2,333	2,332	012	4	1,550	1,550	340
7	2,309	2,308	140	15	1,479	1,479	400
5	2,251	2,250	221	8	1,456	1,457	322
7	2,223	2,222	041			1,455	260

retés dans l'échantillon utilisé, notamment d'autres espèces de phosphates si souvent étroitement associées à la ferrisicklérinite (*vide supra*). Cependant, d'autres raies supplémentaires seraient indiquables avec une maille multiple, et plusieurs échantillons, apparemment très purs de ferrisicklérinite de Sidi Bou Othmane ont donné de telles raies ; bien que les diagrammes de monocristaux obtenus aussi bien à Nancy qu'à Modena et l'étude de la structure (Alberti, 1976) n'aient montré aucune trace de surstructure, on ne peut pas écarter définitivement la possibilité d'existence de variétés structurales dans les ferrisicklérinites, tant que les modalités d'oxydation, certainement d'autant plus complexes que le fer et le manganèse ont des comportements différents, ne sont pas parfaitement connues.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET OPTIQUES.

La densité de la ferrisicklérinite de Sidi Bou Othmane a été mesurée de nombreuses fois, sur des fragments purs de diverses grosseurs, par des méthodes différentes mises en œuvre par des opérateurs différents. Les valeurs trouvées se situent toutes dans l'intervalle : $d_{\text{mes}} = 3,41 \pm 0,02$. Par contre, la densité calculée est nettement plus élevée $d_{\text{c}} = 3,53$. L'écart entre ces deux valeurs (0,12) dépasse largement les erreurs admissibles sur les paramètres cristallins ou sur la formule chimique ; la seule explication possible reste une variation sur le volume ; elle sera examinée dans le paragraphe terminal, consacré à la genèse du minéral.

La ferrisicklérinite possède au moins deux clivages rectangulaires : (010) est facile et parfait, mais il est gauchi par des déformations postérieures à la

cristallisation et ne donne qu'assez rarement, à la cassure, des surfaces relativement planes d'extension notable ; (100) est un bon clivage ; s'il n'apparaît pratiquement pas à la cassure, il est souvent très net en plaque mince.

La ferrisicklérinite présente une forte absorption qui va en augmentant du rouge au bleu. Sa coloration est intense et varie avec l'épaisseur de la lame mince, tandis que le pléochroïsme est faible ; on observe pour les épaisseurs approximatives suivantes : 0,02 mm jaune paille suivant n_g et jaune d'or suivant n_p ; 0,025 mm jaune d'or suivant n_g et jaune orangé suivant n_p ; 0,030 mm rouge abricot suivant n_g et n_p ; puis enfin rouge de carthame devenant noir opaque. Le minéral est souvent très fissuré ; les fissures interférant avec les clivages, les plaques minces présentent des arrachements par esquilles, en sorte qu'entre polariseurs croisés les teintes ne sont pas uniformes, mais disposées en taches irrégulières allant du rouge violacé au vert et au jaune du deuxième ordre (pour une plaque de 0,03 mm environ d'épaisseur) disposées en habit d'arlequin. Les extinctions sont droites par rapport aux traces des clivages, mais souvent ondulantes et mettant en évidence, dans un monocristal, des zones irrégulières légèrement désorientées les unes par rapport aux autres comme par un début de broyage. Enfin, apparaissent assez fréquemment, en lumière naturelle, des bandes parallèles assez régulières de 0,1 à 0,01 mm de largeur, de couleur plus claire que le fond : par exemple jaune sur un fond orangé ; ces bandes présentent deux directions qui se croisent, mais qui, élargissement, ne sont pas symétriques par rapport aux traces des clivages, faisant, par exemple, environ 50° d'un côté et 30° de l'autre. Il n'est pas possible de les rapporter avec certitude à une direction cristallographique, d'autant moins que les angles, quoique difficiles à mesurer, semblent bien ne pas être toujours les mêmes. Les bandes claires présentent des teintes de polarisation correspondant à un retard inférieur à celui du fond, cependant elles ont exactement la même orientation optique que celui-ci. On pourrait donc penser qu'elles proviennent d'arrachements orientés par des actions mécaniques. Mais on observe aussi que l'altération de la ferrisicklérinite en hétérosite est affectée par les bandes ; par exemple, il n'est pas rare de rencontrer des cas où le développement de l'hétérosite s'interrompt ou s'estompe au passage des bandes. Par des essais aux microsondes, notamment pour la teneur en lithium, on recherchera s'il n'intervient pas des variations de composition chimique.

A cause de la coloration et de l'absorption de la ferrisicklérinite, les mesures classiques à la platine de Fedoroff ne sont que difficilement utilisables. Des mesures de pouvoirs réflecteurs sur section polie orientée ont permis de lever les indéterminations et de calculer les indices de réfraction et d'absorption ; ces calculs confirment les valeurs des indices de réfraction obtenues sur frottais avec des liqueurs étalons : $n_g = 1,820 \pm 0,005$; $n_m =$

$1,805 \pm 0,005$; $n_p = 1,790 \pm 0,005$ $2V \sim -85^\circ$; biréfringence mesurée $\sim 0,030$; n_g est sur b , perpendiculaire au meilleur clivage (010); n_m est sur a , perpendiculaire au clivage (100); et n_p est sur c .

Les valeurs des *pouvoirs réflecteurs*, mesurées par R. Caye et J. Padeloup (Service Géologique National, B. R. G. M., Orléans) sont représentées, en fonction de la longueur d'onde, sur la figure 2, ainsi que la courbe de dispersion de la lumière diffuse par de la poudre broyée à moins de $80 \mu\text{m}$.

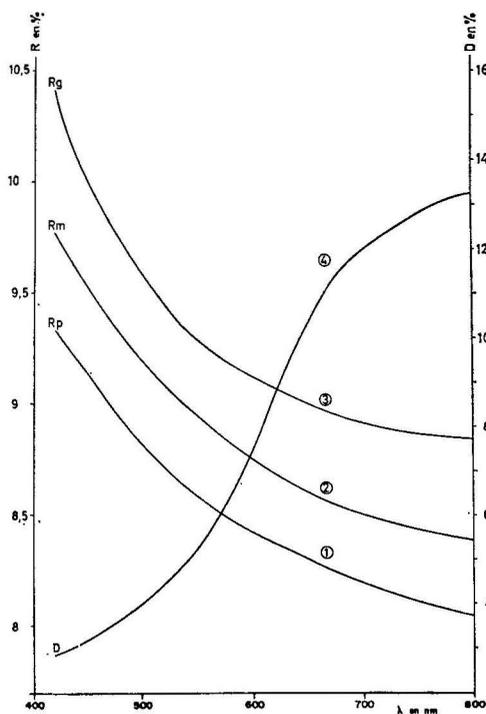


Fig. 2. — Variations des pouvoirs réflecteurs de la ferrisicklerite de Sidi Bou Othmane en fonction de la longueur d'onde et courbe de dispersion de la lumière diffuse (courbe 4) d'après R. Caye et J. Padeloup.

On en déduit les coordonnées chromatiques $x = 0,3947$, $y = 0,3617$, la luminosité, $Y = 0,058$, la saturation $P_s = 0,35$ et la longueur d'onde dominante $\lambda_D = 586,3 \text{ nm}$, selon le système de la Commission Internationale de l'éclairage. La valeur de λ_D confirme la couleur jaune orangé observée en lumière naturelle transmise et aussi dans les nombreuses réflexions internes visibles sur sections polies entre polariseurs croisés.

Enfin, on notera le remarquable changement de couleur qui se produit au cours de la transformation de la triphylite presque incolore en ferrisicklerite jaune orangé puis en hétérosite rouge pourpre. On est ainsi amené à penser que des mesures systématiques de couleur seraient susceptibles de donner des indications sur les variations de composition chimique dans les séries sicklerite-ferrisicklerite et hétérosite-purpurite, et au cours des altérations des minéraux du groupe de la triphylite.

La forte coloration de la ferrisicklerite entraîne

aussi une large marge d'erreur dans le calcul d'un indice de réfraction « moyen » par la *règle de Gladstone et Dale*. Celle-ci donne $n' = 1,798$ pour $d_{\text{mes}} = 3,41$ et $n'' = 1,826$ pour $d_x = 3,53$; la comparaison avec la moyenne $n = 1,805$ des indices mesurés reste aléatoire et n'apporte aucun argument valable pour « choisir » entre les deux densités.

COMPOSITION CHIMIQUE.

Deux analyses chimiques ont été faites sur des échantillons de ferrisicklerite de Sidi Bou Othmane soigneusement choisis pour l'absence d'alluaudite et de son cortège de phosphates d'altération (*vide supra*). L'échantillon F était pur, tandis que l'échantillon FH était sillonné de veinules d'hétérosite d'altération. Les petites quantités d'insoluble données dans les analyses correspondent à du quartz en fines inclusions et en pellicules dans des fissures et des clivages, visibles en plaques minces.

a) **Composition de la ferrisicklerite pure (échantillon F).** Le calcul de la formule (tableau II) a été effectué sur la base de 16 atomes d'oxygène, en supposant que les H_2O^+ entrent dans la maille, sous forme de groupement (H_4O_4) remplaçant les PO_4 , pour les raisons suivantes :

1) Les analyses thermopondérales montrent qu'il existe de l'eau fortement liée (*vide infra*).

2) La formule calculée sur la base de 4 (PO_4), en négligeant les H_2O^+ , donne un trop grand déséquilibre des charges électriques (13^+ pour 12^-), d'une part, et une densité calculée (3,66) beaucoup trop élevée par rapport à la densité mesurée (3,47 après correction) d'autre part.

Le calcul effectué ainsi (tableau II colonne 3 F) fait apparaître un léger excès de $\text{P} + \text{H}_4 = 4,007$ au lieu de 4 et un excès de charges négatives ($12,271 -$ si on compte $4,007 \text{ O}_4$) par rapport aux charges positives ($12,211 +$) fournies par les cations autres que P et H. Il est probable que cet excès provient de l'incertitude sur le dosage de H_2O^+ , incertitude due au fait que la déshydratation est continue entre 70° et 700°C (fig. 3).

L'équilibrage des charges a donc été réalisé en ne comptant que $1,39\% \text{ H}_2\text{O}^+$ au lieu de $1,48\%$ et par suite $0,72\% \text{ H}_2\text{O}^-$ au lieu de $0,63\%$. Le contenu de la maille ainsi calculé est donné dans la colonne 4 F du tableau II. Le pourcentage de tétraèdres PO_4 effectivement présents par rapport au nombre théorique de 4 est : $(3,765 : 4) \times 100 = 94,1\%$.

Par affinement de la structure, A. Alberti (1976) a montré que seulement $96,5 \pm 0,4\%$ des sites P sont occupés par des cations P^{5+} ; la concordance peut être considérée comme satisfaisante si l'on tient compte des différences de masse des échantillons utilisés d'un côté pour l'analyse chimique, de l'autre pour l'étude radiocristallographique. On peut aussi admettre que le remplacement de P^{5+} par 4H^+ est ainsi confirmé.

TABLEAU II.

Analyse d'une ferrisicklérinite pure F de Sidi Bou Othmane.

1 F. Analyse par M. Orliac d'un échantillon de ferrisicklérinite non altérée en hétérosite et ne contenant comme impureté qu'un peu de quartz donnant 0,12 % d'insoluble.

2 F. Nombres de millièmes-g calculés à partir de l'analyse 1 F.

3 F. Nombre d'atomes et groupes H_4 calculés sur la base de 16 atomes d'oxygène, en prenant en compte les 1,48 % H_2O^+ de l'analyse 1 F.

4 F. Nombres d'atomes par maille en ne comptant que 1,39 % H_2O^+ (donc 0,72 % H_2O^-) de manière à avoir $P + H_4 = 4$, l'équilibre électrique étant réalisé.

	1 F		2 F	3 F	4 F
Fe_2O_3	32,22	Fe^{+++}	402	2,452	2,455
FeO	0,34	Fe^{++}	5	0,030	0,030
MnO	15,66	Mn^{++}	221	1,348	1,349
MgO	0,96	Mg	24	0,146	0,146
CaO	0,62	Ca	11	0,067	0,067
Na_2O	0,40	Na	12	0,073	0,073
Li_2O	3,95	Li	264	1,610	1,612
P_2O_5	43,73	P	616	3,757	3,765
H_2O^+	1,48	H_4	41	0,250	0,235
H_2O^-	0,63	-	-	-	-
Total	99,99				

En laissant de côté pour l'instant le remplacement de PO_4 par H_4O_4 , on peut attribuer à la ferrisicklérinite la formule schématique :



Les quatre sites M (2) paraissent entièrement occupés, principalement par les ions Fe^{+++} et Mn^{++} sans ordre apparent (Alberti, 1976) et accessoirement par Fe^{++} , Ca et Mg. Dans l'échantillon F on a ainsi (tableau II, colonne 4 F) : $Fe^{+++} + Mn^{++} = 3,804$ et $Fe^{++} + Ca + Mg = 0,243$; le total 4,047, supérieur à 4, indique qu'une partie du Ca (0,047 sur 0,067 ions) se trouve en position M (1).

Les sites M (1) sont occupés principalement par 1,612 Li^+ , auquel s'ajoute un peu de Na^+ et de Ca^{++} . En ce qui concerne Na, on pourrait penser qu'il provient d'un peu d'alluaudite intimement mêlée à la ferrisicklérinite analysée; mais l'alluaudite de Sidi Bou Othmane contient environ 4 % Na_2O , (Huvelin *et al.*, 1972) et la ferrisicklérinite F 0,4 % Na_2O , ce qui correspondrait à environ 10 % d'alluaudite; une telle proportion d'alluaudite ne serait pas passée inaperçue au cours du tri des échantillons et des contrôles microscopiques; en conséquence, on doit considérer que Na est effectivement présent en petite quantité dans le réseau de la ferrisicklérinite : 0,073 Na par maille. Au total, dans la ferrisicklérinite F, les quatre sites M (1) sont donc occupés par 1,612 + 0,047 + 0,073 = 1,732 ions, soit dans la proportion de 43,3 %.

Ce taux d'occupation est en bonne concordance avec celui (41,5 % \pm 2,6 %) calculé par A. Alberti

TABLEAU III.

Analyse d'une ferrisicklérinite FH de Sidi Bou Othmane, partiellement altérée en hétérosite.

1 FH. Analyse, par M. Orliac, d'un échantillon de ferrisicklérinite partiellement altérée en hétérosite et ne contenant comme impureté qu'un peu de quartz donnant 0,54 % d'insoluble.

2 FH. Nombres de millièmes et groupes H_4 tirés de l'analyse 1 FH.

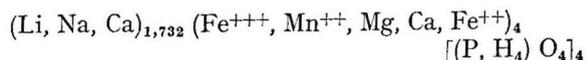
3 FH. Nombre d'atomes et groupes H_4 par maille calculés sur la base de $PO_4 + H_4O_4 = 4$ en comptant 1,26 % H_2O + (au lieu de 1,24 %) pour établir l'équilibre électrique.

4 H' et 4 F'. Nombre d'atomes par maille de l'hétérosite et de la ferrisicklérinite en supposant que l'hétérosite ne contient que du Mn^{+++} et pas de lithium, et la ferrisicklérinite que du Mn^{++} et tout le Li de l'analyse, et qu'en outre les rapports Fe/Mn sont identiques dans les deux minéraux, Mg, Ca, Na, P et OH se partageant entre les deux minéraux suivant le rapport Mn^{+++}/Mn^{++} de manière à conserver l'équilibre électrique.

	1 FH		2 FH	3 FH	4 H'	4 F'
Fe_2O_3	34,23	Fe^{+++}	428	2,627	2,627	2,627
Mn_2O_3	5,33	Mn^{+++}	67	0,413	1,333	-
MnO	10,66	Mn^{++}	150	0,920	-	1,333
MgO	0,34	Mg	8	0,049	0,048	0,049
CaO	0,78	Ca	14	0,086	0,086	0,087
Na_2O	0,28	Na	9	0,061	0,061	0,061
Li_2O	2,24	Li	149	0,920	-	1,333
P_2O_5	43,80	P	617	3,788	3,790	3,788
H_2O^+	1,24	H_4	34	0,212	0,210	0,212
H_2O^-	0,52	-	-	-	-	-
Total	99,96					

(1976) lors de l'affinement de la structure sur un fragment de l'échantillon F.

Finalement, la formule de la ferrisicklérinite de Sidi Bou Othmane s'écrit :



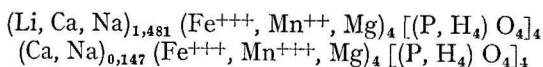
le coefficient de chaque cation étant indiqué dans la colonne 4 F du tableau II.

b) Cas de la ferrisicklérinite partiellement altérée en hétérosite. Les résultats de l'analyse de l'échantillon FH sont donnés dans la colonne 3 FH du tableau III. Des essais à la microsonde électronique ont montré que les teneurs en Fe et en Mn restent constantes quand on passe de la ferrisicklérinite à l'hétérosite (1); par ailleurs, les observations microscopiques ont mis en évidence une nette discontinuité des propriétés optiques entre les deux minéraux (*vide infra*). On est dès lors fondé à admettre que l'hétérosite ne contient que du Mn^{+++} et pas de Li et la ferrisicklérinite que du Mn^{++} et tout le Li dosé. Les atomes Mg et

(1) Une analyse chimique sur de l'hétérosite triée sur un échantillon de même gisement a donné le rapport $Mn/Fe = 0,49$, voisin des rapports 0,54 et 0,51 donnés par les échantillons F (tabl. II) et FH (tabl. III) respectivement.

Ca, se trouvant en position M (2), se partagent normalement entre la ferrisicklérinite et l'hétérosite dans le rapport Mn^{++}/Mn^{+++} . En ce qui concerne les atomes Na et Ca occupant les positions M (1), on admettra le même coefficient de répartition parce qu'ils semblent beaucoup plus difficiles à déplacer que les atomes Li; en effet, l'alluaudite sodique et calcique associée à la ferrisicklérinite n'est pas altérée en hétérosite.

Les compositions de la ferrisicklérinite et de l'hétérosite d'altération, calculées sur la base des hypothèses ci-dessus, sont données dans les colonnes 4 F' et 4 H' du tableau III; elles correspondent aux formules :



Les sites M (2) sont, par hypothèse, entièrement occupés, tandis que le taux d'occupation des sites M (1) qui est encore de 37 % dans la ferrisicklérinite, tombe à 3,7 % dans l'hétérosite sans que la structure se modifie sensiblement. Mais, étant donné que l'entière occupation des sites M (2) dans l'hétérosite n'a pas été vérifiée ici par une étude radiocristallographique directe, on ne peut pas exclure, a priori, la possibilité d'un transfert d'ions de M (2) sur M (1) : le problème des limites de stabilité reste entier.

Si l'on compare les ferrisicklérinites 4 F (tabl. II) et 4 F' (tabl. III) on voit que :

— Les remplacements de PO_4 par H_4O_4 existent dans les deux et que les taux de remplacements sont faibles et peu différents : 5,9 et 5,3 %.

— Les rapports $\frac{Fe}{Fe + Mn} = 65,0$ et $66,3$ % et surtout $\frac{Fe + Mg}{Fe + Mg + Mn + Ca} = 65,0$ et $65,1$ % ne varient que très peu de l'une à l'autre, indiquant, peut-être, une caractéristique du milieu de formation.

PROPRIÉTÉS THERMIQUES.

Les courbes d'analyse thermopondérale (figure 3 b) dans l'air et dans l'azote sont identiques, ce qui prouve qu'il n'y a pas oxydation de Mn^{++} . Il apparaît une perte de poids débutant vers 70° ; ralentissant progressivement à partir de 250° jusque vers $700^\circ C$. Il semble donc y avoir de l'eau fortement liée, qu'il est cependant impossible de distinguer de l'eau d'imbibition. La perte totale se stabilise à 2,20 %, valeur en bon accord avec la teneur totale en eau (2,11 %) obtenue par la méthode Penfield (cf. tabl. II).

Des analyses thermiques différentielles ont été effectuées sur l'échantillon F analysé et sur d'autres échantillons. Les courbes obtenues, dans l'air d'une part et dans l'azote d'autre part, ne diffèrent que très peu. Elles sont caractérisées (fig. 3 a) par un crochet exothermique assez large culminant à 620° et un crochet endothermique vers

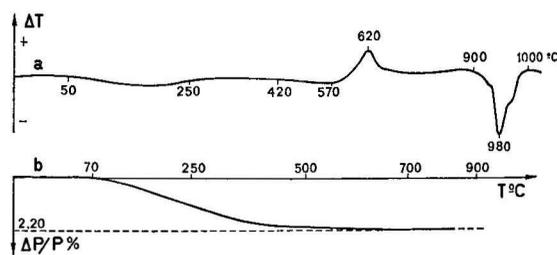
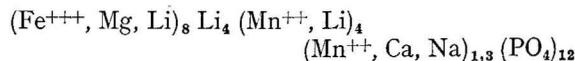


FIG. 3. — Courbes d'analyses thermiques dans l'air de la ferrisicklérinite de Sidi Bou Othmane (les courbes obtenues dans l'azote sont partiellement identiques) :

a) Analyse thermique différentielle; vitesse de chauffe d'environ $10^\circ/mn$.

b) Analyse thermopondérale; prise de 100 mg, vitesse de chauffe d'environ $13^\circ/mn$.

$980^\circ C$. Fontan *et al.* (1973) ont montré que le premier correspond à la transformation de la ferrisicklérinite en une alluaudite lithique de formule :



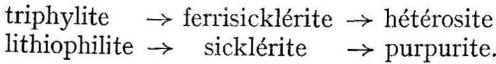
tandis que le second traduit la fusion de cette alluaudite.

Lors du chauffage dans l'air, Mn^{++} ne s'est pas oxydé, son comportement est, dans ces conditions, très différent de celui du fer. En outre, D. J. Fisher (1965) a montré que, par chauffage dans l'air jusque vers 1000° , la natrophilite $NaMnPO_4$ donne vers 570° une modification structurale de haute température, tandis que les lithiophilites et même des triphylites fondent simplement puis recristallisent en reprenant leur structure primitive. Il serait donc très intéressant d'examiner ce que deviennent des ferrisicklérinites et des sicklérinites montrant des rapports Fe/Mn très différents de ceux des échantillons étudiés, et en particulier si elles se transforment aussi en alluaudite.

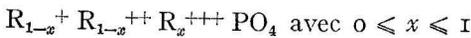
APERÇU SUR LA COMPOSITION CHIMIQUE DU GROUPE DES PHOSPHATES A STRUCTURE DE TRIPHYLITE.

Dans le Dana's System of Mineralogy (vol. 2, 1951) les auteurs distinguent trois séries de solutions solides : la série triphylite-lithiophilite $Li (Fe^{++}, Mn^{++}) PO_4$, la série ferrisicklérinite-sicklérinite $(Li, Fe^{+++}, Mn^{++}) PO_4$, et la série hétérosite-purpurite $(Fe^{+++}, Mn^{+++}) PO_4$ et mettent à part la natrophilite $NaMn^{++} PO_4$. On savait déjà que tous ces minéraux ont la même structure, du type olivine, ce qu'ont confirmé les recherches cristallographiques ultérieures (cf. Strunz et Tennyson, 1970). De plus, les travaux de P. Quensel et de B. Mason (cf. Mason, 1941; Lindberg, 1960) avaient montré que les minéraux de la série triphylite-lithiophilite, bien connus comme minéraux primaires des pegmatites, subissaient, au cours de l'histoire des pegmatites, deux types de trans-

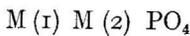
formation. L'une consiste en remaniements par des solutions hydrothermales apportant souvent d'autres constituants, et cristallisation de nombreuses espèces de phosphates ayant des structures différentes de celle de la triphylite. L'autre se produit sans changement de structure cristalline, par lessivage du lithium et oxydation simultanée de Fe puis de Mn pour rétablir l'équilibre électrique en sorte que se développent les séquences :



Pour l'ensemble du groupe, on peut utiliser la formule chimique schématique :



laquelle correspond à la formule structurale :



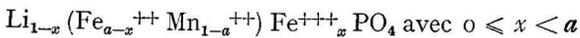
où $M(2) = R^{++} + R^{+++}$ et $M(1) = R^{+}$ avec x sites inoccupés.

La formule chimique schématique suggère l'emploi d'une représentation sur diagramme triangulaire de sommets R^{+++} , R^{++} et R^{+} . Les points représentatifs de tous les minéraux du groupe de la triphylite devraient alors théoriquement se placer sur la hauteur $R^{+++}H$ du triangle (fig. 4).

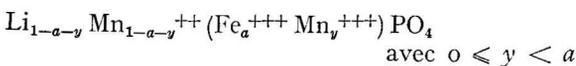
En outre, du fait que R^{++} et R^{+++} sont presque uniquement représentés par Fe et Mn, il est possible d'utiliser le triangle $Fe^{++} Mn^{++} Fe^{+++}$ proposé par D. J. Fisher (1958) pour le groupe des alluaudites, en le complétant par un triangle $Mn^{++} Fe^{+++} Mn^{+++}$ (fig. 5).

Le tableau IV donne les coordonnées triangulaires calculées à partir des analyses publiées de minéraux du groupe de la triphylite ; les points représentatifs sont reportés sur les figures 4 et 5.

Ces figures 4 et 5 permettent de suivre l'altération des minéraux de la série triphylite-lithiophilite. Le processus théorique évoqué ci-dessus, correspondant aux formules schématiques :



puis :



se représente :

— sur la figure 4, par la hauteur $R^{+++}H$ parcourue de la base vers le sommet ;

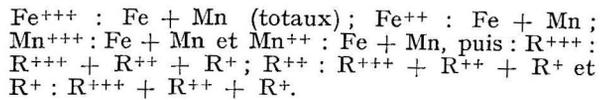
— sur la figure 5, par une droite horizontale LSP partant du point L, dont la position est fixée sur le côté $Fe^{++} Mn^{++}$ par la valeur du rapport $a = Fe^{++}/Fe^{++} + Mn^{++}$, et aboutissant en P sur le côté $Fe^{+++} Mn^{+++}$.

L'interprétation des images données par les figures 4 et 5 des compositions chimiques des échan-

TABLEAU IV.

Pourcentages atomiques caractéristiques tirés d'analyses de minéraux à structure de triphylite.

Pour chacune des analyses est indiquée en % la valeur des rapports atomiques :



Quelques éléments figurant dans les analyses ont été négligés comme provenant d'impuretés.

1 à 8 : Minéraux de la série triphylite-lithiophilite dont les analyses sont données dans le *Dana's System of Mineralogy* (1951, t. 2, p. 666).

9 : Triphylite de Varutråsk, Suède (Quensel, 1937).

10 : Triphylite d'Angarf Sud, Maroc (Fransolet, 1974).

11 à 14 : Lithiophilites de Buranga et de Gatumba, Rwanda (Thoreau *et al.*, 1957 et Fransolet, 1975).

15 et 16 : Triphylites de Kobokobo, Zaïre (Thoreau *et al.*, 1957 et Fransolet, 1975).

17 à 19 : Lithiophilite (De Jesus, 1933) et triphylites (Fransolet, 1975) de Mangualde, Portugal.

20 : Natrophilite de Branchville U. S. A. (in Dana, t. 2, 1951).

21 à 25 : Minéraux de la série ferrisicklélite-sicklélite dont les analyses sont données dans le *Dana's System of Mineralogy* (t. 2, 1951, p. 673).

26 : Ferrisicklélite de Sidi Larbi, Tazenakht, Maroc (Fransolet 1975).

27 à 30 : Ferrisicklélite de Buranga, Rwanda (Fransolet, 1975, et Thoreau et Bastien, 1954).

31 : Ferrisicklélite de Touva, U. R. S. S. (Martyanov et Pinevith, 1954).

32 et 33 : ferrisicklélite de Sidi Bou Othmane, Jebilet, Maroc, (présente étude, échantillons F et FH).

34 à 39 : Minéraux de la série hétérosite-purpurite dont les analyses sont données dans le *Dana's System of Mineralogy* (t. 2, 1951, p. 676).

40 : Hétérosite de Sabi Star, Rhodésie (Gallagher, 1967).

41 à 43 : hétérosites de Buranga et Gatumba, Rwanda (Thoreau et Bastien, 1954 et Fransolet, 1975).

44 : Hétérosite de Sidi Larbi, Tazenakht, Maroc (Fransolet, 1975).

45 : Hétérosite de Timoulal, Tazenakht, Maroc analyse à la microsonde électronique (Fransolet, 1975)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Fe ⁺⁺⁺	-	6	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-
Fe ⁺⁺	91	73	75	64	50	27	19	6	56	87	39	32	37	38	69	70	49
Mn ⁺⁺	9	21	25	36	50	73	81	94	44	12	61	68	62	62	31	29	51
R ⁺⁺⁺	-	3	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	1	-	-	-	-
R ⁺⁺	53	58	53	52	50	63	51	53	50	53	52	52	50	52	52	53	53
R ⁺	47	39	47	48	48	50	37	49	47	49	47	48	47	50	48	48	47
	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
Fe ⁺⁺⁺	1	2	-	30	55	10	22	63	76	56	60	53	64	64	64	66	53
Fe ⁺⁺	50	50	7	-	1	-	18	4	-	3	2	-	-	-	-	-	-
Mn ⁺⁺⁺	-	-	-	10	-	18	4	-	-	-	-	-	-	-	-	11	39
Mn ⁺⁺	49	48	93	60	44	72	74	36	24	41	38	45	36	36	35	23	8
R ⁺⁺⁺	1	1	-	30	37	17	19	41	62	42	45	41	43	47	43	60	76
R ⁺⁺	50	51	51	36	33	51	53	33	23	36	31	36	34	43	28	21	15
R ⁺	49	48	49	34	30	32	28	26	15	22	24	23	23	10	29	19	9
	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45						
Fe ⁺⁺⁺	35	45	53	66	76	67	51	47	56	78	87						
Mn ⁺⁺⁺	65	55	47	30	24	33	43	53	44	22	13						
Mn ⁺⁺	-	-	-	4	-	6	-	-	-	-	-						
R ⁺⁺⁺	91	100	91	83	96	89	88	96	93	85	89						
R ⁺⁺	4	-	3	6	4	6	12	2	3	9	11						
R ⁺	5	-	6	11	-	5	-	2	4	6	-						

tillons, dont on trouve les analyses dans la littérature, est rendue très délicate par le fait que l'on ne peut jamais être sûr de l'homogénéité des échantillons analysés. Seuls les minéraux de la série triphylite-lithiophilite se rencontrent assez fréquemment en masses monominérales non altérées, de grosseurs suffisantes pour qu'il soit assez facile d'en trier des échantillons purs pour l'analyse chimique ; encore faut-il s'assurer par des examens microscopiques de l'absence d'autres minéraux, ce

Fe⁺⁺⁺ et Fe⁺⁺⁺ Mn⁺⁺⁺ de la figure 5. Cela est particulièrement net pour les minéraux de la série triphylite-lithiophilite, les plus faciles à obtenir à l'état pur. De plus, le point 33, qui s'éloigne quelque peu de la droite Mn⁺⁺ Fe⁺⁺⁺ correspond à l'échantillon FH de Sidi Bou Othmane, lequel a été reconnu comme une ferrisicklérinite contenant des veines d'hétérosite.

Étant donné le nombre élevé d'analyses (45) et les très larges variations du rapport Mn/Fe, on

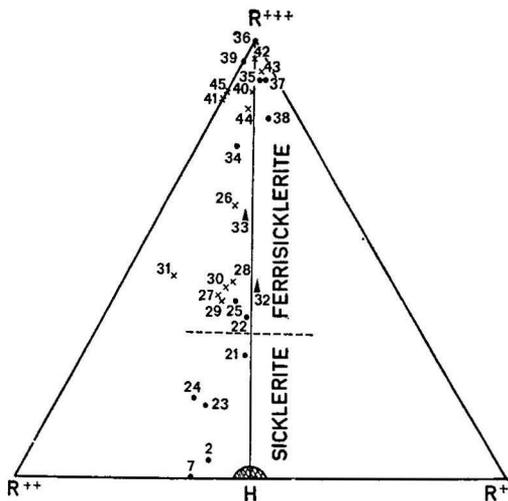


FIG. 4.

FIG. 4. — Diagramme triangulaire R⁺⁺⁺R⁺⁺R⁺ sur lequel sont reportés les points représentatifs des analyses publiées, de minéraux à structure de triphylite, d'après les coordonnées R⁺⁺⁺ + R⁺⁺ + R⁺ = 1 avec R⁺⁺⁺ = cations trivalents, R⁺⁺ = cations bivalents, R⁺ = cations monovalents (à l'exclusion de H⁺). Ces coordonnées sont indiquées sur le tableau IV avec le numéro correspondant des analyses. Les disques noirs indiquent les analyses citées dans le *Dana's System of Mineralogy* (t. 2, 1951), les triangles les deux analyses de la ferrisicklérinite de Sidi Bou Othmane (présent travail) et les croix les analyses faites dans diverses publications (cf. légende du tabl. IV). La petite surface hachurée autour

qui n'a malheureusement pas toujours été fait. Par contre, dans les échantillons partiellement altérés, dans lesquels se trouvent les minéraux des séries de la ferrisicklérinite et de l'hétérosite, les plaques minces révèlent presque invariablement la présence de plusieurs espèces de phosphates, très étroitement imbriquées les unes dans les autres. Il est dès lors extrêmement difficile de trier une quantité suffisante de substance pure pour l'analyse chimique.

On doit donc redoubler de prudence dans l'interprétation des résultats d'analyses de sicklérinites, ferrisicklérinites, hétérosites et purpurites. Ajoutons que la microsonde électronique ne peut pas résoudre le problème car elle ne détecte pas Li et n'apporte aucun renseignement sur la valence de Fe et Mn.

Compte tenu des réserves précédentes, l'examen des figures 4 et 5 suggère les remarques suivantes :

1) Tous les points représentatifs des analyses se groupent au voisinage des côtés Fe⁺⁺ Mn⁺⁺, Mn⁺⁺

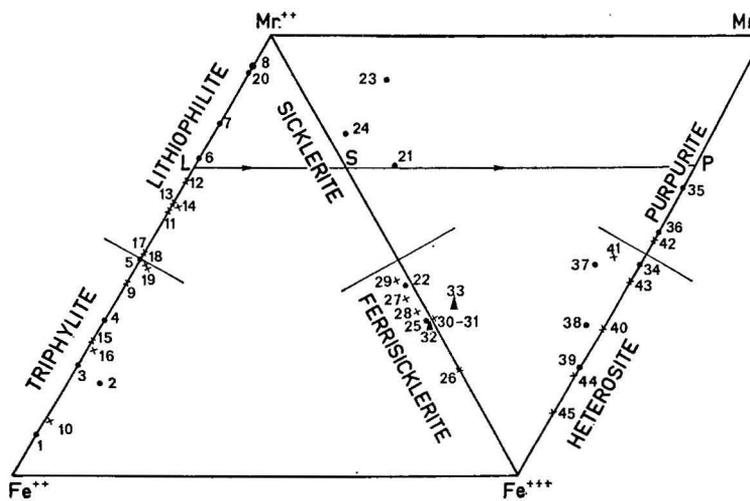


FIG. 5.

du pied H de la hauteur du triangle regroupe les points représentatifs des triphylites et lithiophilites (n^{os} 1 à 19) et de la natrophilite (n^o 20) à l'exception des n^{os} 2 et 7. La limite entre les ferrisicklérinites et les sicklérinites est marquée par la droite R⁺⁺⁺/R⁺⁺ + R⁺ = 1/3.

FIG. 5. — Diagrammes triangulaires couplés Fe⁺⁺Mn⁺⁺Fe⁺⁺⁺ et Mn⁺⁺Fe⁺⁺⁺Mn⁺⁺⁺ sur lesquels sont reportés les points représentatifs des analyses publiées de minéraux à structure de triphylite, d'après les coordonnées indiquées sur le tableau IV. Les deux analyses des ferrisicklérinites de Sidi Bou Othmane (présent travail) sont indiquées par des triangles (pour les disques et les croix voir légende de la figure 4).

peut sans doute admettre qu'il n'y a pas, dans la nature, passage progressif de la triphylite à l'hétérosite en passant par la ferrisicklérinite, ni de la lithiophilite à la purpurite en passant par la sicklérinite.

D'ailleurs, l'examen des plaques minces de la ferrisicklérinite FH de Sidi Bou Othmane confirme qu'il y a discontinuité : l'hétérosite se distingue immédiatement de la ferrisicklérinite, à partir de laquelle elle se forme, par ses couleurs franchement à rouge pourpre, avec fort pléochroïsme tranchant sur le jaune brun de la ferrisicklérinite. Le contact entre les deux minéraux est net ; s'il y a une zone de transition elle est trop étroite pour être discernable au microscope (fig. 1). Cependant, ces observations mériteraient d'être complétées par des essais à la microsonde ionique donnant une image de la répartition du lithium.

Enfin, d'une façon générale, on a nettement l'impression, à la lecture des publications, que les

minéralogistes n'ont jamais eu de difficultés à distinguer une ferrisicklélite d'une triphylite ou d'une hétérosite.

On est ainsi amené à penser qu'au point de vue de la nomenclature il y a intérêt :

— à conserver les trois séries de solutions solides que distinguait le *Dana's System of Mineralogy* (vol. 2, 1951) : a) triphylite-lithiophilite ; b) ferrisicklélite-sicklélite ; c) hétérosite-purpurite ; sans toutefois perdre de vue que les termes extrêmes des lithiophilites et des sicklérites sont identiques : $\text{LiMn}^{++}\text{PO}_4$, de même que ceux des ferrisicklérites et des hétérosites $\text{Fe}^{+++}\text{PO}_4$;

— à donner une place à part à la natrophilite puisqu'elle contient à peu près uniquement du sodium en position M (1) et qu'il semble ne pas y avoir de termes de passage entre elle et la lithiophilite ;

— enfin, à rassembler tous ces minéraux en un « groupe de la triphylite » (cf. Strunz et Tennyson, 1970 ; mais ces auteurs ne distinguent pas les séries).

2) Sur la figure 4, 17 des 19 points représentatifs des triphylites et lithiophilites sont groupés dans une très petite aire autour du point H où $\text{R}^{+++} = \text{O}$ et $\text{R}^{++} = \text{R}^+$. Les deux exceptions concernent la triphylite de Sukula (Finlande) (point 2) et la lithiophilite de Wodgina (Australie) (point 7) (cf. *Dana*, t. 2, 1951) qui ont des teneurs très élevées en CaO (6,13 % et 9,70 %) alors que cette teneur reste inférieure à 1,5 % dans les autres échantillons. Comme le rapport atomique R^+/PO_4 est dans ces analyses (2) et (7) particulièrement faible (0,78 et 0,68) tandis qu'il est supérieur à 0,90 dans les autres, on pourrait se demander si, dans les positions M (1), Li ne peut pas être parfois remplacé en partie par Ca. Pour l'affirmer, il faudrait être sûr que Ca ne provient pas d'impuretés, telle que l'apatite, et est bien contenu dans la triphylite ou la lithiophilite. Nous n'avons ici aucun moyen de le prouver.

Nous venons de voir que la quasi-totalité des triphylites et lithiophilites analysées sont caractérisées par un rapport R^{++}/R^+ voisin de 1 ; leur altération par simple lessivage de Li et oxydation concomitante de Fe^{++} puis Mn^{++} , sans apport d'éléments, ne peut donner que des minéraux où $\text{R}^{++} \simeq \text{R}^+$. Tel est le cas, par exemple, des points 32 et 33 représentant les ferrisicklérites de Sidi Bou Othmane étudiées ici. Or, sur la figure 4, les points représentatifs de la plupart des ferrisicklérites se situent nettement à gauche de la droite R^{+++}H . On doit donc admettre ou bien que les analyses des minéraux de cette série ont été effectuées sur des échantillons impurs, ou bien que l'altération naturelle des triphylites se fait, non pas d'après le schéma théorique, mais suivant un processus plus complexe comportant des échanges avec l'extérieur, non seulement de lithium, mais aussi d'autres éléments, notamment bivalents. Ici encore, nous manquons de données pour tenter un bilan, mais la seconde hypothèse paraît peu vraisem-

blable, car l'addition d'ions R^{++} s'ajoutant à l'oxydation de Fe^{++} et Mn^{++} , provoquerait le déséquilibre électrique du réseau malgré le départ de Li^+ . Il faut remarquer, en outre, que l'introduction de nouveaux ions Mn^{++} dans les sites M (1) augmenterait le rapport $\text{Mn}^{++}/\text{Fe}^{+++}$ et tendrait à produire des sicklérites et l'on voit, sur la figure 5, que celles-ci sont beaucoup moins nombreuses que les ferrisicklérites.

Enfin, on peut encore noter que des composés tels que LiCaPO_4 , LiMgPO_4 et LiZnPO_4 , susceptibles de donner des solutions solides avec les minéraux du groupe de la triphylite, ont été obtenus synthétiquement. Mais ils présentent tous un rapport $\text{R}^{++}/\text{R}^+ = 1$ et ne peuvent par conséquent apporter aucun argument pour expliquer l'augmentation de ce rapport. Au contraire, ils indiquent plutôt que les ions Ca^{++} (cas des deux analyses nos 2 et 7 discutées ci-dessus), Mg^{++} (cas des triphylites particulièrement riches à la fois en Fe et Mg d'Angarf Sud (Maroc) et de Newport (New Hampshire) avec des rapports $\text{Fe}/\text{Mn}/\text{Mg} \simeq 104/10/42$ et $78/10/14$ (nos 1 et 10 du tabl. IV respectivement) (1) et Zn^{++} (non encore signalé dans les minéraux du groupe, mais assez fréquent dans certains phosphates associés) doivent se placer en position M (2).

3) En admettant — ce qui serait à vérifier — que le nombre d'analyses publiées reflète *grosso modo* la fréquence des espèces minérales dans la nature, on peut dire, d'après la figure 5, que les sicklérites et les purpurites sont beaucoup plus rares que les ferrisicklérites et les hétérosites, alors que ces deux dernières présentent des fréquences semblables. De plus, les points représentatifs des sicklérites s'éloignent nettement du côté $\text{Mn}^{++}\text{Fe}^{+++}$ de la figure 5 d'une part, et aussi pour les numéros 23 et 24 de la hauteur du triangle de la figure 4 d'autre part. On est ainsi amené à penser que l'oxydation des termes riches en Mn ne se produit pas de la même façon que celle des termes riches en Fe ; cela correspondrait d'ailleurs au fait que Mn^{++} et Fe^{++} se comportent différemment dans les processus d'oxydation. Autrement dit, si l'oxydation des triphylites donne des ferrisicklérites puis des hétérosites présentant des rapports Mn/Fe voisins, sinon égaux, il est possible que l'oxydation des lithiophilites se fasse avec diminution du rapport Mn/Fe et conduise non à des sicklérites et des purpurites, mais à des ferrisicklérites et des hétérosites, avec séparation de phosphates à manganèse dominant.

Des observations poussées sur les modes d'altération des lithiophilites permettraient certainement de répondre à cette question. D'une façon générale, il reste à souhaiter que des chercheurs abordent l'étude expérimentale du groupe de la triphylite, dont les variations de composition, sans

(1) Une triphylite du massif de l'Arize (Ariège, France) a aussi révélé à l'analyse une teneur en Mg notable avec $\text{Fe}/\text{Mn}/\text{Mg} \simeq 33/10/0,3$ (Fontan, 1971).

changement de la structure, sont particulièrement remarquables et semblent pouvoir fournir des repères pour estimer la fugacité d'oxygène lors de diverses étapes de l'histoire des pegmatites.

GENÈSE DE LA FERRISICKLÉRITE DE SIDI BOU OTHMANE.

Le rôle essentiel joué par l'oxydation dans la transformation des minéraux de la série triphylite-lithiophilite en ferrisicklélite et sicklélite avait fait admettre que les minéraux des séries de la ferrisicklélite et de l'hétérosite n'étaient que des produits d'altération météorique se formant dans la zone d'oxydation, aux affleurements actuels des pegmatites (cf. Dana, 1951). Récemment, on est revenu sur cette hypothèse et divers auteurs admettent maintenant que ces minéraux ont aussi une origine hydrothermale (Huvelin *et al.*, 1971; Moore, 1971 et 1973; Fransolet, 1975); mais bien sûr, des divergences subsistent sur divers points, notamment : la ferrisicklélite a-t-elle pu se former directement à partir de solutions ou provient-elle nécessairement de la transformation d'une triphylite antérieure? De plus, pour cette dernière transformation, doit-on éliminer complètement l'action des eaux météoriques?

En ce qui concerne la ferrisicklélite de Sidi Bou Othmane, nous avions admis (Huvelin *et al.*, 1971) qu'elle s'était déposée directement à partir de solutions hydrothermales puisque nous n'avions jamais observé de résidus de triphylite, même dans les endroits paraissant les mieux protégés de toute altération. Depuis lors, nous avons examiné en détail un très grand nombre d'échantillons provenant de Sidi Bou Othmane; nous n'avons toujours pas trouvé la moindre trace de triphylite ou de lithiophilite. Cependant, nous devons abandonner notre première hypothèse et admettre que la ferrisicklélite n'a pas été déposée directement à partir de solutions, mais provient de l'altération complète d'une triphylite. Deux raisons principales nous paraissent justifier ce changement :

1) Nous avons déjà signalé que l'écart entre les densités mesurée (3,41) et calculée (3,53) ne peut s'expliquer que par une erreur par excès sur la mesure du volume. Autrement dit, le volume mesuré sur les fragments de la ferrisicklélite de Sidi Bou Othmane n'est pas le volume réel mais un volume apparent de 3,4 % trop élevé. Or, si l'on considère la triphylite ayant le même rapport Fe/Fe + Mn que la ferrisicklélite de Sidi Bou Othmane, on peut estimer que le volume de sa maille est d'environ 3,2 % supérieur à celui de la maille de la ferrisicklélite (tableau V). On est ainsi amené à conclure, pour expliquer l'écart entre les densités mesurée et calculée, que la ferrisicklélite de Sidi Bou Othmane résulte de la transformation d'une triphylite initiale sans changement de volume total des cristaux mais avec contraction du volume de la maille élémentaire. Cette défor-

TABLEAU V.

Comparaisons des dimensions des mailles de la ferrisicklélite de Sidi Bou Othmane et de la triphylite correspondante.

Les paramètres a , b , c , donnés en Å, sont ceux de la ferrisicklélite de Sidi Bou Othmane (Alberti, 1976) et ceux d'une triphylite présentant le même nombre d'atomes de Fe (2,48) dans les 4 positions M (2) (Fransolet, 1975), c'est-à-dire ceux d'une triphylite théorique susceptible de donner par simple altération une ferrisicklélite identique à celle de Sidi Bou Othmane.

	a	b	c	v (Å ³)
Triphylite	6,04	10,36	4,71	294,5
Ferrisicklélite	5,918	10,037	4,799	285,1
Variation %	- 2,0	- 3,1	+ 1,9	- 3,2

mation n'est pas isotrope : les paramètres a et b se contractent respectivement de 2,0 % et 3,1 %, tandis que le paramètre c augmente de 1,9 %. Or, il a été signalé plus haut que la ferrisicklélite possède deux clivages : (010) facile, souvent assez ouvert, présentant des remplissages de quartz, d'apatite ou ayant servi de voie d'accès pour les altérations en hétérosite et en alluaudite, et (100) moins net; la triphylite possède aussi ces deux clivages mais (100) est alors le meilleur. Ces observations sur les clivages apportent ainsi une confirmation de l'hypothèse d'une déformation anisotrope de la maille. Enfin, la diminution de volume de la maille, provoquant une microporosité, permet d'expliquer la teneur en H₂O⁻ (0,63 %) sans doute anormalement élevée pour un échantillon monocristallin.

En tenant compte de la porosité de 3,2 % et de la teneur en H₂O⁻, la densité mesurée devient $d'_{mes} = 3,50$, valeur en accord satisfaisant avec la densité calculée $d_c = 3,53$.

2) Si on admet que la ferrisicklélite avait cristallisé directement à partir d'une solution, il est plus que probable que des ions ayant des rayons ioniques aussi différents que Fe⁺⁺⁺ (0,64 Å) et Mn⁺⁺ (0,80 Å) n'auraient pas occupé au hasard les mêmes positions M (2), mais au contraire auraient eu une forte tendance à s'ordonner les uns par rapport aux autres, réalisant, suivant leurs proportions relatives, l'une ou l'autre des nombreuses surstructures possibles. Or, aucun des multiples diagrammes de monocristaux qui ont été enregistrés sur la ferrisicklélite de Sidi Bou Othmane n'a indiqué la présence d'une surstructure et l'étude structurale de A. Alberti (1976) a montré que les ions Fe⁺⁺⁺ et Mn⁺⁺ sont disposés au hasard dans les sites M (2).

On est ainsi amené à penser que, lors de la première cristallisation, le fer se trouvait sous forme de Fe⁺⁺, dont le rayon ionique 0,74 Å et la charge permettent plus facilement une distribution au hasard par rapport aux ions Mn⁺⁺. On trouve ici

encore un argument assez convaincant en faveur de la formation de la ferrisicklélite à partir d'une triphylite primitive, déposée par les solutions pegmatitiques.

En conclusion nous optons pour l'hypothèse d'une formation de la ferrisicklélite de Sidi Bou Othmane par transformation d'une triphylite primitive directement déposée par les solutions pegmatitiques. Malgré de minutieuses observations, nous n'avons jamais observé le moindre résidu de cette triphylite ; il est vrai qu'il n'existe pas de travaux miniers permettant de recueillir des échantillons de pegmatites bien au-dessous de la zone d'oxydation, et, par conséquent, il est possible qu'en profondeur on puisse trouver de la triphylite.

La transformation de la triphylite en ferrisicklélite n'a pu être complète que sous l'action de fluides hydrothermaux hypogènes. Nous nous rapprochons ainsi de la position de A. M. Fransolet (1975), pour qui la ferrisicklélite et l'hétérosite ne peuvent se former que par altération hydrothermale. Cependant, nous n'excluons pas la possibilité d'un dépôt direct de ferrisicklélite ou même d'hétérosite, à partir de solutions pegmatitiques d'une part, d'une altération météorique de la triphylite en ferrisicklélite, et surtout de la ferrisicklélite en hétérosite d'autre part ; nous espérons seulement que des études expérimentales viendront bientôt apporter de nouveaux arguments pour résoudre ces problèmes complexes.

L'action des fluides hydrothermaux a été nécessairement intense et généralisée à l'ensemble des

corps pegmatitiques pour avoir provoqué la transformation totale de toute la triphylite, dispersée en nodules dans les pegmatites. Cela implique qu'elle a été assez précoce. Si on cherche à la replacer dans la séquence générale déjà proposée (Huvelin *et al.* 1971, 1972) : graftedite et sarcopside-ferrisicklélite-alluaudite-apatite, il est évident qu'elle est différente de la phase hydrothermale ayant donné l'alluaudite par métasomatose sodique en milieu plus réducteur (Huvelin *et al.*, 1972). Celle-ci n'a eu que des effets assez localisés ; il est probable qu'elle a été postérieure, d'autant plus que l'alluaudite est souvent restée très fraîche. On peut dès lors compléter la séquence générale schématique des phosphates des pegmatites de Sidi Bou Othmane en proposant la succession suivante : graftedite et sarcopside-« triphylite »-altération hydrothermale totale en ferrisicklélite-alluaudite (métasomatose hydrothermale sodique)-apatite.

Remerciements. — Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à tous ceux qui nous ont aidés à définir les diverses propriétés de la ferrisicklélite : J. Protas (Nancy), G. Gottardi et A. Alberti (Modena) pour la radiocristallographie, M^{lle} M. R. Calsou (diffraction électronique, Toulouse), J. Galy (Physique atomique, Toulouse), J. Pons et L. Roux (Pétrologie, Toulouse) pour l'orientation optique sur plaques minces ; M^{me} M. Gaspérin (Paris VI), M. Caye et J. Padeloup (B. R. G. M., Orléans) pour les mesures de pouvoirs réflecteurs et l'orientation optique sur sections polies.

Reçu le 12 juillet 1976.
 Accepté le 15 juillet 1976.

BIBLIOGRAPHIE

- ALBERTI, A. (1976). — The Crystal structure of ferrisicklélite, $\text{Li}_{<1}(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+})\text{PO}_4$. *Acta crystallogr., Danem.*, (sous presse).
- Dana's System of Mineralogy (by Palache, Ch., Berman, H. et Frondel, C.). Vol. 2, 1951.
- FISHER, D. J. (1958). — Pegmatite phosphates and their problem. *Amer. Mineralogist.*, 43, 181-207.
- FISHER, D. J. (1965). — Natrophilite. *Amer. Mineralogist.*, 50, 1096-7.
- FISHER, D. J. (1965). — Dickinsonites, fillowite and alluaudites. *Amer. Mineralogist.*, 50, 1647-69.
- FONTAN, F. (1971). — Les pegmatites phospho-lithinifères des massifs d'Arize, d'Aston et des Albères (Pyrénées). Thèse 3^e cycle, Université Paul Sabatier, Toulouse (inédit).
- FONTAN, F., HUVELIN, P. et PERMINGEAT, F. (1972). — Rockbridgélite, phosphosidérite et mitridatite des pegmatites de Sidi Bou Othmane (Jebilet). *Notes Serv. Géol. Maroc, Rabat*, 32, 150-151.
- FONTAN, F., ORLIAC, M. et PERMINGEAT, F. (1973). — Transformation, par voie thermique, d'une ferrisicklélite en une alluaudite lithique. *C. R. Acad. Sci., Paris*, 276, ser. D, p. 877-879.
- FONTAN, F. (1975). — Phosphates mineurs des pegmatites de Sidi Bou Othmane. *Notes Serv. Géol. Maroc, Rabat* (sous presse).
- FRANSOLET, A. M. (1974). — Les phosphates lithiques des pegmatites de la plaine des Zenaga (Anti-Atlas, Maroc). *Notes Serv. géol. Maroc, Rabat*, 35, 137-143.
- FRANSOLET, A. M. (1975). — Étude minéralogique et pétrologique des phosphates de pegmatites granitiques. Thèse Université de Liège, Belgique (inédit).
- GALLACHER, M. J. (1967). — Phosphates and other minerals in pegmatites of Rhodesia and Uganda. *Mineral. Mag., G. B.*, 36, 50.
- HUVELIN, P. (1975). — Étude géologique et géologique du massif hercynien des Jebilet (Maroc occidental). Thèse doctorat État, Université de Nancy (inédit).
- HUVELIN, P. et MAZEAS, J. P. (1964). — Présence de cassitérite et de béryl dans les pegmatites hercyniennes de la région de Sidi Bou Othmane (Jebilet centrales, Maroc). *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 10, 419-420.
- HUVELIN, P., ORLIAC, M. et PERMINGEAT, F. (1971). — Graftedite et sarcopside de Sidi Bou Othmane (Jebilet, Maroc). *Notes Serv. Géol. Maroc, Rabat*, 31, 277-284.
- HUVELIN, P., ORLIAC, M. et PERMINGEAT, F. (1972). — Ferri-alluaudite calcifère de Sidi Bou Othmane (Jebilet, Maroc). *Notes Serv. Géol. Maroc, Rabat*, 32, 35-49.
- HUVELIN, P., ORLIAC, M. et PERMINGEAT, F. (1972). — Arrojadite baryfère de Sidi Bou Kricha (Jebilet,

- Maroc) et composition chimique des arrojadites et dickinsonites. *Notes Serv. Géol. Maroc, Rabat*, 32, 51-66.
- JESUS, A. M. DE (1933). — Pegmatites manganolitinières da região de Mangualde. *Com. dos Serv. Geol de Portugal*, 29, 65.
- LINDBERG, M. L. (1950). — Arrojadite, hühnerkobelite and graffonite. *Amer. Mineralogist.*, 35, 59-76.
- MARTYANOV, N. N. et PINEVITCH, N. G. (1954). — Sur un minéral du groupe de la sicklérîte. *Dokl. Akad. Nauk., U. R. S. S.*, 97, n° 6, 1057-1059.
- MASON, B. (1941). — Les minéraux des pegmatites de Varuträsk. XXIII : Quelques phosphates de fer et de manganèse et leurs produits d'altération avec références aux échantillons de Varuträsk. *Geol. Fören. Förhandl.*, 63, 117-165.
- MOORE, P. B. (1971). — Crystal chemistry of the alaudite structure type : Contribution to the paragenesis of pegmatite phosphate giant crystals. *Amer. Mineralogist.*, 56, 1955-1975.
- MOORE, P. B. (1973). — Pegmatite phosphates : descriptive mineralogy and crystal chemistry. *Mineral. Record*, 4, 103-130.
- PERMINGEAT, F. (1952). — Découverte de la niobite dans les pegmatites de Sidi Bou Othmane, Jebilet. *Notes Serv. Géol. Maroc*, 6, 247-253.
- PERMINGEAT, F. (1959). — Présence du lithium dans les pegmatites de Sidi Bou Othmane (Jebilet). *Mines et Géologie, Rabat*, 8, 46-47.
- QUENSEL, P. (1937). — Minerals of the Varuträsk pegmatite. I : The lithium manganese phosphates. *Geol. Fören. Förhandl.*, 59, H. 4., 77.
- STRUNZ, H. et TENNYSON, C. (1970). — Mineralogische Tabellen. *Akad. Verlagsges.*, Leipzig, 5^e éd.
- THOREAU, J. et BASTIEN, G. (1954). — Les phosphates des pegmatites du Rwanda occidental. *Acad. roy. Sci. colon., Bull. séances*, 25, (5), 1595.
- THOREAU, J. et SAFIANNIKOFF, A. (1957). — Triphylite, lithiophilite et phosphates associés du Congo belge et du Rwanda. *Bull. Acad. roy. Belgique, cl. Sci.*, ser. 5, 43, 324.
-