

APPORT DE LA MINÉRALOGIE EXPÉRIMENTALE À LA CONNAISSANCE DES ÉQUILIBRES ENTRE FLUIDES ET MINÉRAUX DES PEGMATITES GRANITQUES À ÉLÉMENTS RARES ALCALINS

MARTINE LAGACHE

Laboratoire de Géologie, Ecole Normale Supérieure, URA 1316 CNRS,
24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France

SOMMAIRE

L'article présente quelques applications de données expérimentales, pour la plupart déjà publiées, portant sur la répartition des éléments alcalins entre les minéraux des pegmatites à éléments rares alcalins et une solution hydrothermale, à 450°C et 600°C. La solution en équilibre avec l'assemblage albite + pollucite a une composition donnée par le rapport $Cs/(Cs + Na) = 0,10$ à 450°C et 0,18 à 600°C. Le maximum de substitution possible de Cs par Na correspond à la composition des échantillons de pollucite primaire qui s'étend de $Poll_{70}$ à $Poll_{80}$. La pétalite et le spodumène, en équilibre avec l'albite, tamponnent le rapport Na/Li de la solution à une valeur proche de 1. Sous une pression de 1,5 kbar, l'assemblage pétalite + albite + feldspath potassique + pollucite fixe la composition de la solution: à 450°C, $Li/R = 0,42$, $Na/R = 0,45$, $K/R = 0,08$ et $Cs/R = 0,05$; à 600°C, $Li/R = 0,36$, $Na/R = 0,43$, $K/R = 0,11$ et $Cs/R = 0,10$, R étant la somme des quatre alcalins. Connaissant les coefficients de partage de Li, Na et Cs entre béryl et solution, on peut calculer la composition d'un béryl en équilibre avec l'assemblage pétalite + albite + pollucite. Elle est donnée par les rapports $Li/R = 0,53$, $Na/R = 0,24$ et $Cs/R = 0,23$ et est représentative du béryl des pegmatites à éléments rares alcalins. L'ensemble de ces résultats démontre clairement l'existence d'un équilibre entre les minéraux des pegmatites à éléments rares alcalins.

Mots-clés: distribution des alcalins, pétalite, spodumène, feldspath alcalin, pollucite, béryl, minéralogie expérimentale, pegmatite granitique à éléments rares.

ABSTRACT

The paper presents some applications of experimental results, most of them previously published, on the partition of alkali elements between minerals of lithium-cesium-bearing pegmatites and a hydrothermal solution at 450° and 600°C. The composition of the hydrothermal solution in equilibrium with the assemblage albite + pollucite is given by the ratio $Cs/(Cs + Na)$, which equals 0.10 at 450°C and 0.18 at 600°C. The maximum possible replacement of Cs by Na corresponds to the compositions of natural primary pollucite in the range $Poll_{70}$ - $Poll_{80}$. At both temperatures, petalite and spodumene, in equilibrium with albite, buffer the Na/Li ratio at a value that approaches 1. At a pressure of 1.5 kbar, the four-mineral assemblage petalite + albite + K-feldspar + pollucite determines the composition of the solution. At 450°C, $Li/R = 0.42$, $Na/R = 0.45$, $K/R = 0.08$, and $Cs/R = 0.10$. At 600°C, $Li/R = 0.36$, $Na/R = 0.43$, $K/R = 0.11$, and $Cs/R = 0.10$, where R is the sum of the alkalis. With a knowledge of the partition coefficients of Li, Na and Cs between beryl and solution, it is possible to calculate the composition of beryl in equilibrium with the assemblage petalite + albite + pollucite. It is given by $Li/R = 0.53$, $Na/R = 0.24$, and $Cs/R = 0.23$ at 600°C, which corresponds well to natural beryl from lithium-cesium-bearing pegmatites. The results show clearly the attainment of an equilibrium distribution of alkali elements among the minerals of rare-element pegmatites.

Keywords: distribution of alkalis, petalite, spodumene, alkali feldspar, pollucite, beryl, experimental mineralogy, rare-element granitic pegmatite.

INTRODUCTION

L'expérimentation sur les interactions fluides-minéraux a fourni des renseignements irremplaçables sur le partage des éléments chimiques entre solution hydrothermale et minéral en équilibre. Il y a peu d'expériences sur les minéraux spécifiques des pegmatites granitiques à éléments rares; c'est pourquoi, depuis quelques années, nous avons poursuivi au laboratoire un programme d'étude sur les minéraux des pegmatites lithinifères et des pegmatites riches en lithium et césium

(litho-césiques) (Glavinaz et Lagache 1988, Manier-Glavinaz *et al.* 1989a,b, Sebastian et Lagache 1990, 1991, Lagache et Sebastian 1991, Dujon *et al.* 1991). Sans reprendre les travaux déjà publiés, le présent article a pour objet de rassembler l'ensemble des résultats de ces expériences associés à quelques nouvelles données, d'en montrer la cohérence et d'en déduire la répartition des éléments alcalins entre les divers minéraux du système étudié.

Nous ne rappellerons pas ici la description des pegmatites à éléments rares ainsi que les hypothèses sur

leur origine et leurs conditions de cristallisation. Nous nous référerons pour cela à l'ouvrage de Černý (1982), qui en a donné une bibliographie exhaustive, ainsi qu'à Černý *et al.* (1985).

Il est assez généralement admis que la cristallisation des pegmatites lithinifères ou litho-césiques est le stade ultime de la cristallisation d'un magma granitique enrichi en alcalins rares et également en éléments fondants. Les récents travaux expérimentaux de London *et al.* (1989) ont montré que la cristallisation des minéraux pegmatitiques peut se faire en l'absence d'un fluide hydrothermal. Toutefois, Černý *et al.* (1985) s'accordent pour reconnaître l'importance d'une phase hydrothermale dans la genèse de la plupart des pegmatites. Sans arguments nouveaux pour trancher ce débat, nous avons entrepris des expériences sur les échanges entre les minéraux des pegmatites et une phase fluide aqueuse, qui représente le milieu le plus favorable aux échanges, dans le but de fournir des données utilisables pour l'étude de la cristallisation primaire des gisements pegmatitiques, au stade magmatique ou hydrothermal précoce.

Dans les gisements pegmatitiques à éléments rares alcalins, les cinq éléments alcalins sont à prendre en compte. Le **lithium** conduit à la formation de deux silicates primaires essentiels, la pétalite aux plus basses pressions et le spodumène à plus haute pression. Les domaines respectifs de stabilité de ces minéraux ont été définis par London (1984). Le **sodium** se trouve concentré dans l'albite, toujours présente dans les pegmatites. Le **potassium** s'exprime essentiellement dans le feldspath potassique, microcline ou sanidine, qui concentre aussi le rubidium en solution solide. Il s'exprime également dans la muscovite, qui peut être d'origine primaire tardi-magmatique ou hydrothermale précoce. Cette muscovite peut être fortement enrichie en lithium, rubidium et césium. Le **rubidium** ne forme pas de silicate dans lequel il serait l'élément alcalin majeur; il accompagne toujours le potassium. Le **césium** peut permettre la cristallisation d'un silicate, la pollucite, dans le stade ultime de différenciation d'une pegmatite lithinifère.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux cinq silicates pétalite, spodumène, albite, feldspath potassique et pollucite, et aux équilibres qu'ils définissent deux par deux avec une solution hydrothermale. Le cas des micas n'a pas encore fait l'objet d'études expérimentales détaillées et sera traité ultérieurement. Enfin Li, Na et Cs sont fortement concentrés dans un autre silicate fréquemment présent dans de telles pegmatites, le béryl, sur lequel nous avons également effectué des études expérimentales.

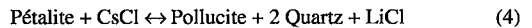
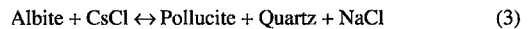
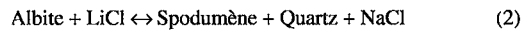
PRINCIPE DES EXPÉRIENCES

Si un silicate contenant un élément alcalin majeur *i* se trouve en présence d'une solution contenant un autre alcalin *j*, il s'enrichit progressivement en ce deuxième

élément et forme une solution solide (*i, j*). Cette solution peut être restreinte ou étendue. Ainsi les feldspaths alcalins (Na, K) peuvent former une solution solide complète au-dessus du solvus ou donner lieu à une démixtion en deux phases (perthite) en dessous du solvus. Dans le cas des feldspaths (K, Rb), la solution solide est quasi idéale à 600°C (Ghelis et Lagache 1972, Lagache et Sabatier 1973), ce qui explique la concentration élevée de Rb dans le feldspath potassique.

Les cas du lithium et du césium sont différents, car il n'existe pas de feldspath lithique ou césique, les dimensions respectives de ces ions n'étant pas adaptées à la structure du minéral. Les aluminosilicates stables dans les conditions de cristallisation des pegmatites sont la pétalite ou le spodumène et la pollucite. Dans un milieu riche en alcalins rares, l'albite ou le feldspath potassique ne contiennent cependant qu'une quantité très limitée de Li ou Cs. Lorsque ces phases ne peuvent plus admettre de lithium ou de césium dans leur structure, une nouvelle phase silicatée apparaît dans laquelle Li ou Cs est le cation majeur. En présence des deux phases silicatées, chacune saturée en l'élément alcalin majeur de l'autre phase, la composition de la solution se trouve tamponnée. La règle des phases indique que la composition de la solution donnée par le rapport *il/j* ne dépend que de la pression et de la température.

Selon ce principe, les équilibres entre chaque couple de silicates (albite-pétalite, albite-spodumène, albite-pollucite et pétalite-pollucite) et une solution hydrothermale ont donc été étudiés. Ils répondent aux réactions suivantes, qui font intervenir également le quartz:



En combinant ces quatre équilibres avec les résultats des équilibres portant sur les feldspaths alcalins, il est possible, dans le domaine P, T étudié, de déterminer la composition en alcalins des minéraux et des fluides en présence.

CONDITIONS DES EXPÉRIENCES

Les expériences ont été effectuées dans le champ de cristallisation des pegmatites lithinifères, qui s'étend de la courbe du liquidus des magmas granitiques jusqu'à celle du solidus pour les cristallisations primaires, mais peut s'élargir au-delà dans le cas des phénomènes métasomatiques post-magmatiques. A 600°C, sous une pression de 1,5 ou 4 kbar, les expériences s'appliquent au domaine le plus élevé de cristallisation primaire des pegmatites à éléments rares (Stewart 1978) et à 450°C, à la limite extrême de la cristallisation magmatique qui

TABLEAU 1. COMPOSITION DES SOLUTIONS EN ÉQUILIBRE AVEC LES ASSEMBLAGES MINÉRALOGIQUES

Assemblage minéralogique	450°C				600°C			
	Li/R	Na/R	K/R	Cs/R	Li/R	Na/R	K/R	Cs/R
Pétalite-Albite-FeldspathK	0.441	0.478	0.081		0.400	0.475	0.125	
Spodumène-Albite-FeldspathK	0.412	0.503	0.085		0.457	0.430	0.113	
Pétalite-Albite-Pollucite	0.455	0.495		0.050	0.404	0.487		0.109
Pétalite-Albite-FeldspathK-Pollucite	0.421	0.456	0.077	0.046	0.360	0.434	0.109	0.097

se trouve abaissée par la présence des éléments F, Li et Cs (Jahns et Burnham 1969). Cette température s'applique aussi au domaine des remobilisations hydrothermales.

Le fluide simplifié est une solution chlorurée de molalité 1M. Dans les conditions des expériences, on peut estimer que l'on est en dehors des domaines de démixtion des solutions aqueuses de chlorures alcalins connus pour le système NaCl-H₂O par les travaux de Sourirajan et Kennedy (1962). Quelques expériences ont été effectuées avec des fluorures, mais l'insolubilité de certains fluorures alcalins n'a pas permis d'aboutir à des résultats utilisables, comme l'avait déjà remarqué Pichavant (1983, communication personnelle).

LES PEGMATITES LITHINIFÈRES

Les réactions d'échange 1 et 2 ont été étudiées expérimentalement à 450°C et 600°C. La pression choisie pour la réaction 1 faisant intervenir la pétalite est de 1,5 kbar. Pour la réaction 2 faisant intervenir le spodumène, la pression a été fixée à 4 kbar (London 1984).

L'albite ne peut admettre que très peu de lithium en solution solide ($Li/Na < 0,001$) et, de la même façon, la pétalite et le spodumène n'admettent que très peu de sodium dans leur structure. La composition de la solution tamponnée par la présence simultanée de deux minéraux, sodique et lithique, est quasiment indépendante de la température et du minéral lithique. Ainsi le rapport Li/Na en solution varie à température croissante (de 450°C à 600°C) entre 0,92 et 0,83 pour la pétalite et 0,82 et 1,06 pour le spodumène. *La remarquable stabilité de la composition chimique du fluide fait qu'un changement de température ou de pression dans le milieu pegmatitique n'entraînera pas de transfert d'éléments important.* Plus précisément, à température décroissante et en système fermé, les proportions relatives des minéraux changent peu, tandis que la solution subit un léger enrichissement en Li en présence de pétalite, et en Na en présence de spodumène. A pression décroissante (de 4 kbar à 1,5 kbar), l'assemblage spodumène + quartz se transforme en pétalite avec un faible enrichissement de la solution en Li à 450°C et en Na à 600°C.

A pression et température décroissantes, la transformation du spodumène en pétalite s'accompagne d'un léger enrichissement de la solution en Na. Ces variations

ne dépassent jamais 10% des valeurs initiales et n'ont donc pas de conséquences importantes sur les transports d'éléments alcalins d'une phase à l'autre.

Dans ce premier exemple, seul a été traité l'équilibre albite - minéral lithique, mais on doit également prendre en compte la présence du feldspath potassique, représenté par du microcline ou de la sanidine. Aux deux températures d'expériences choisies, il existe un domaine de démixtion dans la solution solide des feldspaths alcalins. Les expériences d'échange d'ions alcalins entre feldspaths et solution hydrothermale (Orville 1963, Lagache et Weisbrod 1977) ont montré qu'à 600°C, deux feldspaths alcalins $Ab_{0,82}Or_{0,18}$ et $Ab_{0,42}Or_{0,58}$ sont en équilibre avec une solution dans laquelle le rapport K/Na est égal à 0,26; à 450°C, les feldspaths $Ab_{0,95}Or_{0,05}$ et $Ab_{0,23}Or_{0,77}$ sont en équilibre avec une solution dans laquelle $K/Na = 0,17$. Dans le domaine considéré, aucune influence de la pression sur ces valeurs n'a pu être décelée.

L'ensemble des résultats expérimentaux permet alors de calculer la composition des solutions exprimées par le rapport i/R , i étant l'un des trois alcalins considérés, et R , la somme des trois alcalins (Tableau 1).

Application

La composition chimique moyenne de quelques pegmatites lithinifères à pétalite ou spodumène a été rapportée par Stewart (1978). Elle est remarquablement homogène et se situe, en pourcentages d'oxydes, autour de 1,6% de Li₂O, 3,4% de Na₂O et 2,6% de K₂O, ce qui correspond à des rapports i/R dans la pegmatite de 0,39 pour Li, 0,405 pour Na et 0,205 pour K.

Nous avons montré que l'assemblage triphasé, silicate de lithium + albite + feldspath potassique tamponne le milieu fluide, qui est alors caractérisé par les rapports $Li/R = Na/R = 0,45$ et $K/R = 0,10$. Le lithium et le sodium seraient donc présents, dans la phase fluide, dans les mêmes proportions que dans la pegmatite; le potassium est, par contre, appauvri dans le fluide d'un facteur 2.

Les expériences de Stewart (1978) l'ont conduit à estimer que la solubilité des minéraux lithiques et des feldspaths était incongruente, ce qui conduit à des concentrations d'alcalins dans la phase gazeuse coexistante répondant à $Na^+ > K^+ > Li^+$. La conclusion de ce travail est différente, mais elle repose sur des mesures directes des compositions des solutions, alors que les conclusions de Stewart s'appuient sur des estimations

déduites de ses expériences et de celles de Ščavničar et Sabatier (1957).

LES PEGMATITES LITHO-CÉSÍQUES

Les pegmatites litho-césiques sont celles qui se forment le plus tardivement lors de la cristallisation primaire du magma granitique fortement enrichi en lithium et césium. La pollucite se trouve souvent en contact avec de la pétalite (Černý et Simpson 1978), avec laquelle elle forme l'assemblage mythologique pollucite-"castorite" ("castorite": nom discrédité de la pétalite). Il était donc particulièrement intéressant d'étudier ce couple de minéraux en association avec les feldspaths alcalins.

En étudiant la réaction 3 (Sebastian et Lagache 1990) entre albite, pollucite et fluide hydrothermal, il a été montré que la pollucite pouvait tenir en solution solide une proportion maximum de sodium [$\text{Na}/(\text{Na} + \text{Cs})$] de l'ordre de 0,18 à 450°C, comme à 600°C. Au-delà de cette composition, l'albite se forme.

L'assemblage pollucite saturée en Na + albite tamponne la composition de la solution: le rapport Cs/Na est de 0,11 à 450°C et 0,22 à 600°C, sous une pression de 1,5 kbar. Pour qu'une pollucite plus riche en césium puisse cristalliser, il faudrait que la solution soit elle-même plus concentrée en Cs que la composition de la solution tamponnée. Cette condition est peu vraisemblable malgré l'enrichissement certain du milieu pegmatitique en césium. D'autre part, la cristallisation de pollucite plus césique impliquerait la disparition de l'albite, ce qui n'est pas le cas dans la nature.

Les résultats des expériences rendent donc compte du fait que la pollucite purement césique ou très césique n'existe pas dans la nature, et ils expliquent également que la pollucite primaire (Černý 1974) présente une composition remarquablement constante qui se situe autour de $\text{Poll}_{70}\text{-Poll}_{80}$ et dépasse rarement Poll_{82} .

Application

Ayant traité expérimentalement les deux équilibres albite-pétalite et albite-pollucite dans les mêmes conditions de pression et température, il n'était pas nécessaire de réaliser les expériences sur le couple pétalite-pollucite. Cependant, afin de vérifier la cohérence interne des résultats, des expériences directes ont été effectuées. La concordance des résultats du calcul et de l'expérience à l'intérieur de la marge d'erreur (Dujon *et al.* 1991) a permis de conclure que les expériences ont atteint l'équilibre. On est alors en mesure de calculer les compositions des solutions tamponnées par les assemblages pétalite + albite + pollucite et pétalite + albite + feldspath potassique + pollucite. Elles sont données dans le Tableau 1. On retrouve, bien entendu, les caractéristiques des solutions binaires, c'est-à-dire des proportions équivalentes de lithium et sodium, et pour le potassium et le césium, des proportions également du

même ordre, soit $K/R = \text{Cs}/R = 0,10$ à 600°C et $K/R = 0,08$ et $\text{Cs}/R = 0,05$ à 450°C. Un abaissement de température conduit donc à appauvrir la solution en potassium et césium, c'est-à-dire à favoriser la cristallisation des minéraux potassiques et césiques aux dépens des minéraux lithiques et sodiques.

A l'heure actuelle, aucun auteur n'a donné de résultats d'analyses de Li ou Cs dans les inclusions fluides situées dans le quartz cogénétique des minéraux de pegmatites lithiques, mais on peut espérer que grâce au progrès des analyses *in situ*, il sera possible d'acquérir de telles données et ainsi de comparer les expériences aux données naturelles.

LE BÉRYL LITHO-CÉSÍQUE

Une autre façon de tester la validité des résultats d'expériences est d'étudier d'autres minéraux pouvant piéger les alcalins dans leur structure. Le béryl est un minéral tout à fait intéressant car il peut contenir jusqu'à 1 atome d'alcalins pour une formule structurale correspondant à 18 atomes d'oxygène. Les principaux alcalins présents dans le béryl sont le lithium qui remplace essentiellement le béryllium, le sodium et le césium qui se placent dans les canaux et qui permettent d'équilibrer les charges ioniques (Hawthorne et Černý 1977). Le béryl litho-césique se rencontre dans les pegmatites les plus différenciées (Černý 1975).

Dans le but de définir la composition de la solution hydrothermale en équilibre avec ce béryl enrichi en éléments alcalins, des études expérimentales (Manier-Glavinaz *et al.* 1989b) ont été menées dans les mêmes conditions de température et de pression que précédemment: 600°C et 1,5 kbar. Quelques expériences non publiées, à 450°C, ont conduit à des résultats qui semblent indiquer que l'équilibre n'a pas été atteint malgré des durées d'expériences de plus de deux mois. Ces dernières expériences ne pourront donc pas être prises en compte.

Le principe de l'étude a été de choisir un échantillon de béryl riche en alcalins, dont la composition est donnée dans le Tableau 2, et de l'équilibrer avec une solution de chlorure alcalin. Le béryl en présence d'une solution de chlorure de lithium va s'enrichir en Li et s'appauvrir en Na et Cs. Il en est de même s'il est mis en présence de solutions de NaCl ou CsCl. On a ainsi pu créer des compositions de béryl "synthétique" ayant des teneurs en alcalins très différentes de celle du béryl initial. Il est remarquable de noter que la somme des alcalins présents reste quasiment constante et compense ainsi le déficit de charge dû au déficit en béryllium. Ce résultat nous a conduit à proposer l'idée que les trois éléments alcalins pouvaient se remplacer les uns les autres jusqu'à une limite maximale qui est atteinte lorsqu'une nouvelle phase silicatée apparaît (silicate de lithium, albite, pollucite). Le Tableau 2 donne également les compositions limites atteintes pour chacun des éléments alcalins étudiés. On observe que le lithium peut être augmenté

TABLEAU 2. COMPOSITION DU BÉRYL UTILISÉ DANS LES EXPÉRIENCES

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	BeO	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O	FeO	H ₂ O	Total
% oxyde	62.59	17.06	11.11	1.26	1.23	0.08	0.02	3.45	0.09	2.05	99.17
atomes par formule structurale	6.04	1.94	2.57	0.49	0.23	0.01		0.14	0.01		
				R = 0.87							
compositions maximales obtenues par l'expérience at/f.struct.				0.66	0.10			0.10			
				0.46	0.26			0.13			
				0.25	0.11			0.47			

de 50%, que le sodium est proche de son maximum dans le béryl naturel, et que le césium peut être multiplié par 3. Ces expériences ont permis de définir des coefficients de partage des alcalins entre béryl et solution (Tableau 3). Le béryl concentre le lithium et le césium mais est appauvri en sodium par rapport à la solution. Afin de s'assurer de la validité des résultats précédents, obtenus avec des solutions au départ purement lithique, sodique ou césique, quelques expériences nouvelles ont été réalisées en mettant l'échantillon de béryl naturel en présence de solutions chlorurées de deux alcalins, puis des trois alcalins ensemble. Les résultats de ces nouvelles expériences, dont la procédure est la même que celle décrite dans Manier-Glavinaz *et al.* (1989b), sont présentés dans le Tableau 3. On observe que les coefficients de partage donnés par $P_i = i/R_{\text{béryl}} / i/R_{\text{solution}}$ sont comparables à ceux obtenus dans les expériences précédemment décrites. Les valeurs estimées comme étant les plus probables sont indiquées dans la dernière ligne du Tableau 3, et tiennent compte de l'ensemble des mesures effectuées.

Quelques expériences (Manier-Glavinaz, communication personnelle) ont également été réalisées en plaçant le même échantillon de béryl en présence de solutions de chlorure de potassium et de rubidium. En ce qui concerne le potassium, seule une expérience en présence d'une solution 0,1 M de KCl a donné un résultat exploitable: on a observé l'introduction de 0,044 atome de K par formule structurale de béryl sans apparition

d'une autre phase potassique. Le coefficient de partage est alors de 0,43, c'est-à-dire en faveur du fluide. Pour des quantités supérieures de K en solution, on a observé la cristallisation de la sanidine. Des expériences identiques avec du chlorure de rubidium ont toujours conduit à la cristallisation de leucite rubidique. Il semble donc justifié de s'intéresser uniquement aux trois alcalins Li, Na et Cs, le potassium et le rubidium n'étant que très peu ou pas admis dans les sites alcalins du béryl, ce qui est confirmé par l'analyse d'échantillons naturels de béryl (Auricchio *et al.* 1988).

Application

Grâce à la connaissance des coefficients de partage de Li, Na et Cs que l'on suppose pouvoir appliquer à tous les échantillons de béryl litho-césique, on peut déterminer la composition des solutions des milieux pegmatitiques à éléments rares alcalins. C'est ce qui a été fait en choisissant un certain nombre d'exemples de béryl dont les compositions sont tirées de la littérature ou qui ont été analysés au laboratoire (Tableau 4). Le total R des alcalins est donné en atomes par formule structurale; les compositions du béryl et de la solution ont été calculées en rapports *i/R*. Pour la solution, la somme des trois rapports *i/R* a été ramenée à 1, ce qui n'était pas toujours le cas (l'écart ne dépassant pas 10%): on peut penser en effet que la présence de faibles quantités de potassium ou de rubidium en solution sont susceptibles d'interférer dans les équilibres où nous n'avons pris en compte que les trois alcalins essentiels.

La lecture du Tableau 4 conduit à plusieurs conclusions. 1) Le total R des alcalins dans le béryl varie de 0,42 à 1,03 atome par formule structurale. L'augmentation de la proportion des alcalins montre une corrélation inverse avec la teneur en béryllium. 2) Tout exemple de béryl à forte concentration d'alcalins montre une grande richesse en lithium, environ 55% des alcalins, par rapport au sodium (28%) et au césium (17%), avec des proportions qui ne diffèrent pas de plus de 10% d'un échantillon à l'autre. Cependant, comme il a été rappelé et précisé dans le Tableau 2, il est possible de synthétiser du béryl ayant des proportions d'alcalins très différentes, mais on n'en trouve pas d'exemple dans la nature.

TABLEAU 3. COEFFICIENTS DE PARTAGE DES ALCALINS ENTRE BÉRYL ET SOLUTION HYDROTHERMALE

	nombre d'expériences utilisables	PLi	PNa	PCs
Béryl + LiCl	8	1.17	0.51	2.17
Béryl + NaCl	2	1.44	0.56	2.15
Béryl + CsCl	8	1.13	0.45	2.18
Béryl + 2 alcalins	3*	1.37	0.48	2.18
Béryl + 3 alcalins	4*	1.34	0.41	2.18
Coefficient de partage estimé		1.30	0.48	2.10
Erreur		±0.15	±0.05	±0.30

* Expériences non publiées réalisées par V.Manier-Glavinaz

TABLEAU 4. COMPOSITION DES ÉCHANTILLONS DE BÉRYL ET DES SOLUTIONS EN ÉQUILIBRE

Origine	Béryl				Fluide calculé		
	R	Li/R	Na/R	Cs/R	Li/R	Na/R	Cs/R
Toscane, Italie(1)	0.42	0.53	0.24	0.23	0.40	0.49	0.11
Bikita, Zimbabwe(2)	0.61	0.56	0.31	0.13	0.38	0.56	0.06
Tanco, Canada(3)	0.77	0.55	0.29	0.16	0.38	0.55	0.07
Minas Gerais, Brésil(4)	0.86	0.57	0.27	0.16	0.41	0.52	0.07
Mujane Mine, Zambèze(5)	0.94	0.54	0.29	0.17	0.38	0.55	0.07
Aracuaí M.G., Brésil(6)	1.03	0.57	0.26	0.17	0.42	0.51	0.07
Moyenne		0.55	0.28	0.17	0.40	0.53	0.07
Béryl calculé à 450°C		0.62	0.26	0.12			
Béryl calculé à 600°C		0.53	0.24	0.23			
Solution en équilibre avec Pétalite-Albite-Pollucite à 600°C					0.404	0.487	0.109

(1) et (5) données de Aurisicchio et al. (1988).

(2) collection ENS Paris, (3) collection P.Černý, (4) collection Ecole des Mines de Paris,

(6) collection Smithsonian (N°152241): analyses ENS, Paris par N.Catel.

Les solutions en équilibre, qui ont été calculées à partir des compositions du béryl et des coefficients de partage, sont, comme on pouvait le prévoir, très voisines les unes des autres. La composition moyenne des solutions, portée dans le Tableau 4, peut alors être comparée à la composition de la solution obtenue à 600°C par les expériences précédemment décrites, c'est-à-dire par l'assemblage pétalite – albite – pollucite. Il est tout à fait remarquable de noter la concordance entre ces deux compositions du fluide qui ont été obtenues par des expériences totalement indépendantes.

DISCUSSION ET CONCLUSIONS

Dans la mesure où les paramètres expérimentaux choisis, P et T, sont applicables aux conditions de genèse des pegmatites lithinifères à éléments rares, l'ensemble des expériences décrites nous renseigne sur la répartition des éléments alcalins entre les minéraux et le fluide présent lors de la cristallisation primaire. Les quatre minéraux contenant un alcalin comme élément majeur, albite, feldspath potassique, pétalite (ou spodumène) et pollucite, tamponnent la composition en alcalins du fluide. Dans un minéral tel que le béryl, les éléments alcalins qui ne sont pas nécessaires à la structure vont être piégés soit en remplacement d'autres éléments (Li \leftrightarrow Be), soit dans les canaux. Connaissant la composition du fluide tamponné et les coefficients de partage entre béryl et solution hydrothermale, on peut reconstituer la composition théorique du béryl qui doit cristalliser dans le milieu des pegmatites lithinifères. A 600°C, sous une pression de 1,5 kbar, il aura une composition en alcalins donnée par les rapports suivants: Li/R = 0,53, Na/R = 0,24, Cs/R = 0,23, quelle que soit la valeur de R (proportion d'alcalins par formule structurale). Si l'on admet qu'à 450°C les coefficients de partage entre béryl et solution sont du même ordre de grandeur qu'à 600°C, on obtient pour le béryl des rapports Li/R = 0,62, Na/R = 0,26, et Cs/R = 0,12.

La comparaison de ces valeurs avec les compositions

du béryl naturel (Tableau 4) montre qu'elles encadrent parfaitement les compositions représentatives de béryl riche en alcalins. On a alors *une explication des compositions remarquablement constantes du béryl lithocésique* (Černý 1975) qui, dans un environnement de pegmatite à éléments rares alcalins, sont fixées par la présence des trois silicates dans lesquels Li, Na et Cs sont respectivement des éléments majeurs constitutifs de la structure. Il paraît difficile de penser que ce résultat soit fortuit. Au contraire, il met en évidence l'équilibre réalisé entre tous les minéraux, grâce à un milieu qui permet les échanges entre les phases cristallisées ou en cours de cristallisation.

Ce travail n'apporte pas de réponse sur la nature même du véhicule qui permet les échanges, donc l'équilibre des phases. Ce peut être un fluide hydrothermal, comme dans les expériences présentées, mais également un magma fondu hydraté ou de faible viscosité. Les résultats de ces expériences confrontés avec les analyses chimiques effectuées sur les minéraux naturels montrent que l'équilibre chimique entre les phases est établi dans les pegmatites à éléments rares alcalins: les minéraux dans lesquels les alcalins sont le cation majeur fixent la composition du milieu et, par là même, déterminent la composition en alcalins des autres minéraux susceptibles de les retenir dans leur structure.

REMERCIEMENTS

Cet article est la synthèse de travaux expérimentaux qui ont fait l'objet des thèses de V. Manier-Glavinaz et de A. Sebastian. Ils ont été soutenus financièrement par l'Institut des Sciences de l'Univers (CNRS) dans son programme "Dynamique et bilan de la terre". Je tiens à remercier M. Boily et un lecteur anonyme qui m'ont permis d'améliorer la première version du manuscrit, ainsi que R.F. Martin pour le temps qu'il a consacré à la revue détaillée de l'article.

RÉFÉRENCES

- AURISICCHIO, C., FIORAVANTI, G., GRUBESSI, O. & ZANAZZI, P.F. (1988): Reappraisal of the crystal chemistry of beryl. *Am. Mineral.* **73**, 826-837.
- ČERNÝ, P. (1974): The present status of analcime – pollucite series. *Can. Mineral.* **12**, 334-341.
- _____. (1975): Alkali variations in pegmatitic beryl and their petrogenetic implications. *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* **123**, 198-212.
- _____, ed. (1982): Granitic Pegmatites in Science and Industry. *Mineral. Assoc. Can., Short-Course Handbook* **8**.
- _____, MEINTZER, R.E. & ANDERSON, A.J. (1985): Extreme fractionation in rare-element granitic pegmatites: selected examples of data and mechanisms. *Can. Mineral.* **23**, 381-421.
- _____ & SIMPSON, F.M. (1978): The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba. X. Pollucite. *Can. Mineral.* **16**, 325-333.
- DUJON, S.-C., LAGACHE, M. & SEBASTIAN, A. (1991): Experimental study of Li-rich granitic pegmatites. III. Thermodynamic implications of the experiments in the Na–Li–Cs system: consequences for the properties of solutes. *Am. Mineral.* **76**, 1614-1619.
- GHELIS, M. & LAGACHE, M. (1972): Etude de l'équilibre entre les solutions hydrothermales et les feldspaths de la série $KAlSi_3O_8$ – $RbAlSi_3O_8$, à 600°C sous une pression de 1000 bars. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **95**, 157-158.
- GLAVINAZ, V. & LAGACHE, M. (1988): Etude expérimentale, en milieu hydrothermal, de l'introduction des éléments alcalins dans la structure du béryl, à 600°C et 1,5 kbar. *C.R. Acad. Sci. Paris, sér. II*, **307**, 149-154.
- HAWTHORNE, F.C. & ČERNÝ, P. (1977): The alkali positions in Cs–Li beryl. *Can. Mineral.* **15**, 414-421.
- JAHNS, R.H. & BURNHAM, C.W. (1969): Experimental studies of pegmatite genesis. I. A model for the derivation and crystallization of pegmatites. *Econ. Geol.* **64**, 843-864.
- LAGACHE, M. & SABATIER, G. (1973): Distribution des éléments Na, K, Rb et Cs à l'état de trace entre feldspaths alcalins et solutions hydrothermales à 650°C, 1 kbar: données expérimentales et interprétation thermodynamique. *Geochim. Cosmochim. Acta* **37**, 2617-2640.
- _____ & SEBASTIAN, A. (1991): Experimental study of Li-rich granitic pegmatites. II. Spodumene + albite + quartz equilibrium. *Am. Mineral.* **76**, 611-616.
- _____ & WEISBROD, A. (1977): The system: two alkali feldspars – KCl – NaCl – H_2O at moderate to high temperatures and low pressures. *Contrib. Mineral. Petrol.* **62**, 77-101.
- LONDON, D. (1984): Experimental phase equilibria in the system $LiAlSiO_4$ – SiO_2 – H_2O : a petrogenetic grid for lithium-rich pegmatites. *Am. Mineral.* **69**, 995-1004.
- _____, MORGAN, G.B., VI & HERVIG, R.L. (1989): Vapor-undersaturated experiments with Macusani glass + H_2O at 200 MPa, and the internal differentiation of granitic pegmatites. *Contrib. Mineral. Petrol.* **102**, 1-17.
- MANIER-GLAVINAZ, V., COUTY, R. & LAGACHE, M. (1989a): The removal of alkalis from beryl: structural adjustments. *Can. Mineral.* **27**, 663-671.
- _____, D'ARCO, P. & LAGACHE, M. (1989b): Alkali partitioning between beryl and hydrothermal fluids: an experimental study at 600°C and 1,5 kbar. *Eur. J. Mineral.* **1**, 645-655.
- ORVILLE, P.M. (1963): Alkali ion exchange between vapor and feldspar phases. *Am. J. Sci.* **261**, 201-237.
- PICHAVANT, M. (1983): *Approche expérimentale des mécanismes de différenciation dans les systèmes magmatiques riches en silice. Influence des éléments volatils (B, Cl, F)*. Thèse Doct. ès Sciences naturelles, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.
- ŠČAVNIČAR, S. & SABATIER, G. (1957): Action du chlorure de lithium sur les feldspaths alcalins; données nouvelles sur le feldspath-Li, le spodumène-Fe et l' α -eucryptite. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **80**, 308-317.
- SEBASTIAN, A. & LAGACHE, M. (1990): Experimental study of the equilibrium between pollucite, albite, and hydrothermal fluid in pegmatitic systems. *Mineral. Mag.* **54**, 447-454.
- _____ & _____. (1991): Experimental study of lithium-rich granitic pegmatites. I. Petalite + albite + quartz equilibrium. *Am. Mineral.* **76**, 205-210.
- SOURIRAJAN, S. & KENNEDY, G.C. (1962): The system H_2O – NaCl at elevated temperatures and pressures. *Am. J. Sci.* **260**, 115-141.
- STEWART, D.B. (1978): Petrogenesis of lithium-rich pegmatites. *Am. Mineral.* **63**, 970-980.

Reçu le 14 octobre 1990, manuscrit révisé accepté le 28 février 1991.