



Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

C. R. Geoscience 336 (2004) 117–124



Géochimie

Contrôle structural du partage de Rb entre fluide et micas potassiques dans les pegmatites du Brésil

Joël Quéméneur^a, Marcel Volfinger^{b,*}, Luciana Azevedo^c

^a CPMTIC, IGC, UFMG, Belo Horizonte, Brésil

^b ISTO, CNRS, université d'Orléans, 1A, rue de la Férollerie, 45071 Orléans, France

^c IGC, UFMG, Belo Horizonte, Brésil

Reçu le 22 avril 2003 ; accepté le 7 octobre 2003

Présenté par Jacques Angelier

Résumé

L'étude géochimique des micas de pegmatites de l'état de Minas Gerais au Brésil a été effectuée à la microsonde électronique, afin de préciser les variations de teneurs de Rb, K, Al et F. Les résultats indiquent qu'il existe une relation linéaire décroissante entre les rapports [Rb/K] des micas et leurs teneurs en Al^{VI}. L'interprétation est fondée sur l'hypothèse que le coefficient de partage $C_{\text{Rb/K}}^{\text{mica/fl}}$ entre fluide et minéral ne varie pratiquement pas avec la température et la pression dans les conditions étroites de cristallisation des pegmatites. On montre que la relation obtenue, $C_{\text{Rb/K}}^{\text{mica/fl}} = 0,55 \times (5 - [\text{Al}^{\text{VI}}])$, est d'ordre cristallochimique. Les micas à faibles teneurs en Al admettent de plus grandes teneurs en Rb, car les sites potassiques d'accueil de Rb sont plus grands. Cette relation fournit un autre moyen de calculer les valeurs [Rb/K] des fluides, connaissant Rb, K, Al et Si des micas. Cette cristallochimie permet aussi de prévoir une corrélation directe entre Rb et F dans les micas pegmatitiques. **Pour citer cet article :** J. Quéméneur et al., C. R. Geoscience 336 (2004).

© 2003 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Structural control of the Rb distribution between K-micas and fluid in Brazil pegmatites. A geochemical study of pegmatitic micas from Minas Gerais State in Brazil was performed with an electron microprobe, in order to examine the variations of Rb, K, Al and F contents. It is observed a linear decreasing relationship between the [Rb/K] ratio of the micas and their contents in Al^{VI}. The interpretation is based on the hypothesis that the partition coefficient $C_{\text{Rb/K}}^{\text{mica/fl}}$ between fluid and mineral does not vary significantly as a function of temperature and pressure in the narrow conditions of crystallization of pegmatites. It is suggested that the relation: $C_{\text{Rb/K}}^{\text{mica/fl}} = 0.55 \times (5 - [\text{Al}^{\text{VI}}])$ is of crystallochemical order. Micas with low contents in Al take higher contents in Rb because the potassic sites where Rb enters are larger. This relation gives another way of calculating the values [Rb/K] of the fluids knowing Rb, K, Al and Si in the micas. This crystallochemistry also allows us to foresee a direct correlation between Rb and F in the pegmatitic micas. **To cite this article:** J. Quéméneur et al., C. R. Geoscience 336 (2004).

© 2003 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : volfinge@cnrs-orleans.fr (M. Volfinger).

Mots-clés : rubidium ; coefficient de partage ; mica ; cristalochimie ; pegmatites

Keywords: rubidium; partition coefficient; mica; crystallochemistry; pegmatites

Abridged English version

Rb, K, Al and F contents of the micas and feldspars from fifteen pegmatites from Brazil were analysed by electron microprobe. The pegmatites of the Minas Gerais State [8] belong to two pegmatitic provinces of different ages: Lower Proterozoic and Cambrian.

- The *Proterozoic Province*, in connection with a granite of about 2000 Ma [11], is characterized by pegmatites of the type ‘albite and spodumene’ [2, 5], rich in Rb, Li, Ta and Sn, and comparable to the Greenbushes Pegmatites of Australia.
- The *Cambrian Pegmatites* are part of the rich Eastern Pegmatitic Province of Brazil. They are lithian pegmatites of ‘lepidolite and petalite complex’ type according to Cerny [2].

The analyses were performed on about 100 samples at the CAMECA microprobe of the Petrology Laboratory of the ‘Pierre-et-Marie-Curie’ University, Paris-6. The results show a large variation, both intrasite and intersite, but also at thin section level, of the Rb contents in the micas.

- The Proterozoic Pegmatites are globally richer in Rb. Their micas have contents varying between 1.5 and 6% of Rb₂O, while those of the Eastern Province vary from 0.2 to 3%.
- In each pegmatitic body, the micas are statistically richer in Rb in the most internal zones or of recent crystallization [10]. This is less visible in the Volta Grande Proterozoic pegmatites, their zonation being atypical (Table 1).
- The most unexpected fact is that important variations are observed at the thin-section level in all the zones of each pegmatite and more particularly in the central zones (Table 3). By comparison, the [Rb/K] ratios of the potassic feldspars only vary a little at the thin section scale, while increasing gradually towards the pegmatite centre (Table 2).

These observations have led us to suppose that the [Rb/K] variations in the micas do not depend only on

the [Rb/K] value of the fluid, but also on the mineralogical features of the micas. The study of [Rb/K] according to Al₂O₃ of the micas showed a decreasing trend: greater Al contents with less Rb. To give prominence to the crystallochemical control, the evolution of the [Rb/K] ratios of the micas was drawn according to the number of atoms by unit cell [Al^{VI}] in octahedral sites. The diagrams show then a net linear decreasing relation. The points representing the function are along lines which intersect the X-axis at a P point of abscissa $A = 5 \pm 0.15$ (Table 4).

It means that, for every sample, the value [Rb/K] in micas can be written as:

$$[\text{Rb/K}]_{\text{mica}} = a \times (A - [\text{Al}^{\text{VI}}])$$

where a is the line slope, then $[\text{Rb/K}]^{\text{mica}} = a \times (5 - [\text{Al}^{\text{VI}}])$.

In the particular case of muscovite where $[\text{Al}^{\text{VI}}] = 4$, we obtain $[\text{Rb/K}]^{\text{mus}} = a$. Substituting a by $[\text{Rb/K}]^{\text{mus}}$, then dividing by $[\text{Rb/K}]^{\text{fluid}}$, one finds the relation between the partition coefficients: $C_{\text{Rb/K}}^{\text{mica/fl}} = (5 - [\text{Al}^{\text{VI}}]) \times C_{\text{Rb/K}}^{\text{mus/fl}}$.

The value of $C_{\text{Rb/K}}^{\text{mus/fl}}$ has been previously determined experimentally as being equal to 0.55 [13,14]; then we obtain: $C_{\text{Rb/K}}^{\text{mica/fl}} = 0.55 \times (5 - [\text{Al}^{\text{VI}}])$.

We were able also to calculate this relation by estimating [Rb/K] of the fluid using the K-feldspars compositions (Table 1), because the partition coefficient of Rb between feldspar and fluid has been also experimentally determined [3,4]. The result gives the same line intersecting at the P point (Fig. 2), and the resulting equation is very close to that obtained by using the partition coefficient of muscovite: $C_{\text{Rb/K}}^{\text{mica/fl}} = (0.505 \pm 0.055) \times (5.07 - [\text{Al}^{\text{VI}}])$.

The inverse proportionality of $C_{\text{Rb/K}}^{\text{mica/fl}}$ to $[\text{Al}^{\text{VI}}]$ is directly linked to the trioctahedrality of mica, as it is the case for fluorine. The replacement of Al^{VI} by divalent or monovalent ions causes the geometrical variation of the octahedral layer, which must fit to its coordinated tetrahedral space. That propagates in the interlayer space due to the enlargement of potassic sites (bigger average bond length O–K), which favours

the replacement of K^+ by larger ions, such as Rb^+ (or Cs^+) [15]. Crystallochemistry also allows us to foresee a direct proportionality between Rb and F in these pegmatitic micas, because F substitution to OH is favoured also by the replacement of Al in the structure [12].

1. Introduction

La région de Minas Gerais contient de nombreux minerais et métaux « rares » ; des sites et environnements variés, souvent pegmatitiques, sont très enrichis en éléments tels que Li, Rb, Cs, Be, Nb ou Ta.

L'étude minéralogique et géochimique de 15 pegmatites de Minas Gerais, entreprise depuis 1992 [9], s'est plus particulièrement intéressée aux micas et aux feldspaths. Les échantillons, sous forme de lames minces polies, ont été analysés aux microsondes électroniques du laboratoire de pétrologie de l'université Pierre-et-Marie-Curie (Paris-6). L'accent a été mis sur le dosage des éléments Rb, Cs, K et F qui enrichissent ce type de pegmatites. La tension d'accélération des électrons était fixée à 15 kV et les durées de comptages ont été de 10 s pour F, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, et de 20 s pour Rb et Cs. Environ 1100 points d'analyse ont été relevés pour les 115 lames minces étudiées. La justesse des analyses est assurée par la comparaison directe avec les témoins silicatés analogues utilisés comme étalons. Dans les feldspaths, la somme des oxydes mesurés reste dans un domaine de 2% autour de la valeur 100%. Dans les micas, les éléments H et Li n'étant pas dosables, la somme des oxydes mesurés est de $95 \pm 1\%$ pour les muscovites et de $92 \pm 1\%$ pour les lépidolites. Concernant les précisions sur les plus faibles teneurs en Rb_2O rencontrées, les conditions de durées ci-dessus permettent d'atteindre, pour un mica à 3000 ppm de Rb par exemple, une incertitude relative de 5,7% à 1σ sur la moyenne de 3 comptages répétés d'un point d'analyse. La précision relative sur la teneur en K est meilleure (0,6%), puisque c'est un élément majeur des minéraux concernés. Les résultats de mesure des rapports Rb/K obtenus dans ces conditions analytiques sont donc significatifs.

Ces analyses ont ainsi permis de noter l'extrême variabilité des teneurs en Rb d'un mica à l'autre à l'échelle de l'échantillon. Cette situation ne peut pas

être expliquée uniquement par des variations locales du rapport [Rb/K] des fluides pegmatitiques, puisque les teneurs des feldspaths potassiques coexistants ne présentent pas de variations significatives. Une explication a donc été recherchée dans les propriétés cristallographiques des micas concernés.

2. Les pegmatites

Les pegmatites étudiées appartiennent à deux provinces pegmatitiques situées dans l'État de Minas Gerais au Brésil [8] : (1) dans la région de São João del Rei, dans le Sud de l'État, où les pegmatites sont associées à des granites d'environ 2000 Ma [11], qui correspondent à la province 'transamazonienne' de Minas Gerais, et (2) la province pegmatitique orientale de Minas Gerais, d'âge Cambrien à Éocambrien.

Les *pegmatites protérozoïques transamazoniennes* constituent une petite province, composée de deux champs principaux : celui de Cristiano Ottoni et celui de Volta Grande. Les pegmatites analysées appartiennent au champ de Volta Grande, formé de corps de grandes dimensions. Ces pegmatites peuvent être classées dans le type « à albite et spodumène » [2, 5]. De composition minéralogique relativement homogène, elles sont constituées de quartz (30–35%), d'albite (35–40%), de microcline (15–20%), de spodumène (8–12%), de muscovite (3–5%) et de lépidolite, en proportions très variables (2 à 5%). Les principaux minéraux accessoires sont l'apatite, la cassitérite, la tantalite, la microlite et le grenat. Les pegmatites de Volta Grande sont chimiquement caractérisées par leur forte teneur en lithium (1,5 à 2% Li_2O) et surtout en rubidium, avec 0,75 à 0,9% de Rb. Les micas et feldspaths potassiques y sont exceptionnellement riches en Rb : 2 et 6% Rb_2O .

Les *pegmatites cambriennes de la « Province orientale »* sont associées à un arc magmatique granitique, qui s'est formé entre 590 et 500 Ma [1,7]. Les pegmatites étudiées proviennent des champs de Araçuaí, São José da Safira et de Divino das Laranjeiras ; elles correspondent à des granites tardi- à syntectoniques mis en place autour de 582 Ma. Les pegmatites choisies dans ces trois champs sont du type « complexe à lépidolite et pétalite » de Cerny [2] et présentent généralement une zonation classique bien marquée. Toutefois, les pegmatites d'Araçuaí ne montrent pas de

zone murale claire à cause de leur faible teneur en K, le feldspath de cette zone étant l'albite. Toutes ces pegmatites cambriennes présentent une nette zonation des teneurs en Li et Rb [10]. Elles sont, dans leur ensemble, beaucoup moins riches en Rb que celles de Volta Grande, avec 0,5 à 2% de Rb₂O pour les micas.

3. Résultats

3.1. Évolution de [Rb/K] dans les feldspaths

Les teneurs en Rb des microclines varient beaucoup moins que celles des micas. Elles suivent une évolution différente dans chacun des deux groupes de pegmatites étudiées.

Dans les *pegmatites de Volta Grande*, dont la zonation minéralogique est atypique, les teneurs en Rb₂O ne présentent que de faibles variations à l'intérieur d'un même corps. Par exemple, dans les microclines du corps A, elles varient entre 2,5 et 3,1% (Tableau 1). Elles sont encore plus restreintes pour des échantillons provenant d'une même zone minéralogique : par exemple, à la cote 2 m du sondage, la variation en Rb₂O reste comprise entre 2,9 et 3,1%. Si l'on considère que le coefficient de partage entre feldspath et fluide $C_{Rb/K}^{fk/fl}$ est quasi constant ($\sim 0,45$), cela signifie que les feldspaths ont cristallisé dans un magma dont le rapport [Rb/K] n'a pratiquement pas varié dans l'espace et dans le temps.

Dans les *pegmatites de la « Province orientale »*, telles que la pegmatite Urubu, les teneurs en Rb₂O des feldspaths potassiques varient considérablement en fonction de leur localisation (Tableau 2). Les feldspaths situés en bordure contiennent entre 0,3 et 0,4% Rb₂O, ceux du côté externe de la zone intermédiaire de 0,5 à 0,6%, et ceux du côté interne en contact avec les corps de substitution atteignent 0,8 à 1%. Ceci traduit un fait bien connu dans les pegmatites zonées : l'enrichissement progressif en Rb de la bordure vers le centre. Cependant, les variations restent faibles à l'intérieur de chaque zone.

Il ne semble donc pas exister de variations importantes des teneurs en Rb des fluides à l'échelle de la lame mince pour l'ensemble des pegmatites étudiées.

3.2. Évolution de [Rb/K] dans les micas

Les teneurs en Rb varient considérablement d'une pegmatite à une autre dans un même champ, de même d'un échantillon à l'autre dans la même pegmatite et, enfin, à l'intérieur d'un même échantillon (Tableau 3). Par exemple, les teneurs en Rb₂O des micas de la pegmatite cambrienne Urubu varient entre 0,25 et 2,85% ; dans les pegmatites de Volta Grande, qui sont pourtant homogènes, les valeurs varient entre 2 et 6% Rb₂O. On peut distinguer trois types de variations :

- (1) variation en fonction de la localisation dans la pegmatite ;
- (2) variation en fonction de la composition du mica ;
- (3) variation non liée à la composition du mica.

1. Les micas les plus riches en Rb se trouvent statistiquement dans les zones centrales, associés aux produits de cristallisation tardive ; tels peuvent être considérés les micas des lentilles à lépidolite des corps B et F de Volta Grande, dont certains contiennent plus de 6% Rb₂O. Les plus pauvres correspondent aux muscovites des zones marginales des corps zonés. Ceci s'observe aussi avec les feldspaths.

2. Dans chaque zone d'une pegmatite, et même dans chaque échantillon de quelques centimètres cubes, peuvent coexister différents types de micas dont la composition peut aller de la muscovite à la lépidolite (dioctaédrique à trioctaédrique). Ils contiennent des quantités différentes de Rb.

3. D'autres échantillons contiennent des micas de teneur en Al constante, mais dont les teneurs en Rb varient fortement. Ce sont en particulier ceux de l'auréole de métamorphisme de contact. Ce fait traduirait les variations du rapport [Rb/K] du fluide où ces micas ont cristallisé.

3.3. Relation entre Al^{VI} et [Rb/K] des micas

Les principales variétés de micas rencontrées dans les pegmatites étudiées sont les suivantes :

- muscovite (K,Rb,Cs,Na)₂(Al,Fe,Mg,Ti)₄Si₆Al₂O₂₀(OH)₄,
- trillithionite (K,Rb,Cs)₂(Al,Mn,Fe)₃Li₃(Si,Al)₈O₂₀(OH,F)₄,
- polyolithionite (K,Rb,Cs)₂Al₂Li₄Si₈O₂₀(F₃OH).

Tableau 1

Teneurs pondérales (%) en Rb₂O et rapports atomiques Rb/K de quelques feldspaths potassiques de Volta Grande provenant des corps A (cote 2 m, 46 m et 28 m du sondage n° 1), Minas Brasil (MB), C (Ech. V109) et F (Ech. V321)

Table 1

Rb₂O weight contents and Rb/K atomic ratios in potassic feldspars from the bodies: A (2-m, 46-m and 28-m levels in borehole No. 1), MB (Minas Brasil), C (sample V109) and F (sample V321)

corps A	2 m	2 m	2 m	2 m	2 m	2 m	46 m	46 m	46 m	46 m	28 m	28 m	28 m
	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-1	-2	-3	-4	-1	-2	-3
Rb ₂ O	3,059	3,056	3,136	3,103	2,919	3,110	2,840	2,620	2,949	2,715	2,167	2,240	2,107
Rb/K	0,106	0,108	0,112	0,109	0,105	0,109	0,101	0,093	0,102	0,094	0,075	0,080	0,072
corps MB	Pt 1	Pt 2	Pt 3	Pt 4	Pt	Pt 6	corps C	V 109	V109	V109			
								1	2	3			
Rb ₂ O	2,768	2,830	2,892	2,872	2,874	3,116		2,921	2,405	2,935			
Rb/K	0,098	0,099	0,104	0,097	0,103	0,111		0,102	0,086	0,102			
corps F	V321	V321	V321	V321	V321	V321	V321						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Rb ₂ O	2,504	2,594	2,853	2,574	3,202	2,926	2,531	2,512	2,504	2,374	2,251	2,688	3,097
Rb/K	0,087	0,090	0,098	0,086	0,113	0,101	0,091	0,091	0,087	0,085	0,081	0,096	0,107

Tableau 2

Teneurs pondérales (%) en Rb₂O et rapports atomiques Rb/K de microclines des pegmatites Urubu (U155, U75, U74 et U73) et José de Linto (L15), avec des échantillons de la zone murale (U155, U75 et L15), de la zone intermédiaire (U74) et de la zone de substitution (U73)

Table 2

Rb₂O weight contents (%) and Rb/K atomic ratios in microclines from the Urubu (U155, U75, U74 and U73) and José de Linto (L15) pegmatites, with samples from wall zone (U155, U75, L15), from intermediate zone (U74), and from substitution zone (U73)

U155	1	2	3	4	5	6	8	U75	1	2	3	4	5	6
Rb ₂ O	0,290	0,321	0,237	0,268	0,362	0,352	0,251	0,378	0,444	0,329	0,295	0,388	0,346	0,346
Rb/K	0,0099	0,0108	0,0091	0,0094	0,0120	0,0116	0,0088	0,0126	0,0148	0,0115	0,100	0,0152	0,0115	0,0115
U74	1	2	3	4	5	6	L15	1	2	3	4	5	6	7
Rb ₂ O	0,580	0,543	0,633	0,561	0,675	0,651	0,255	0,221	0,338	0,220	0,245	0,495	0,512	0,512
Rb/K	0,0195	0,0178	0,0206	0,0190	0,0224	0,0217	0,0085	0,0071	0,0115	0,073	0,0077	0,0155	0,160	0,160
U73	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Rb ₂ O	0,883	0,859	0,987	0,854	0,911	0,875	0,859	0,829	0,913	0,880	1,011	1,274	1,099	
Rb/K	0,0310	0,0288	0,0319	0,0301	0,0311	0,0301	0,0271	0,0280	0,0325	0,0309	0,0331	0,0412	0,0364	

Le calcul de Al^{VI} dans les micas est fait en nombre d'atomes dans la formule structurale, de la manière suivante :

$$[Al^{VI}] = [Al^{tot}] - [Al^{IV}]$$

avec $[Al^{IV}] = 8 - [Si]$ on a $[Al^{VI}] = [Al^{tot}] + [Si] - 8$.

Les résultats analytiques obtenus sur les micas d'un même échantillon montrent une proportionnalité inverse entre les teneurs en Rb et Al₂O₃. Une nette relation linéaire apparaît lorsque l'on considère uniquement le contenu en Al de la couche octaédrique de la structure du mica, notée Al^{VI}. La Fig. 1 rassemble les

fonctions linéaires décroissantes observées dans chacune des pegmatites étudiées : $[Rb/K] = f([Al^{VI}])$.

Les prolongements des droites obtenues coupent l'axe des abscisses $[Al^{VI}]$ en un point P dont la position varie peu, quel que soit l'échantillon ou la pegmatite. Ce point a pour abscisse $A = 5 \pm 0,15$ (Tableau 4). L'équation de la droite de régression $[Rb/K] = f([Al^{VI}])$ des micas s'écrit alors :

$$[Rb/K]^{mica} = a \times (A - [Al^{VI}]) \\ = a \times (5 - [Al^{VI}]),$$

où a est la pente de la droite.

Tableau 3

Teneurs en Al_2O_3 , Al^{VI} , Rb_2O en pourcentages pondéraux, et rapports atomiques Rb/K dans les micas de quatre pegmatites : corps F de Volta Grande (V310), José de Linto. (JL), partie supérieure de Cachoeira (Ca1) et zone intermédiaire de Urubu (U93)

Table 3

Al_2O_3 and Rb_2O weight contents (%), Al^{VI} atoms number in the octahedral layer and atomic ratios (Rb/K) in micas from four pegmatites: F body of Volta Grande (V310), José de Linto (JL), upper part of Cachoeira (Ca1) and intermediate zone of Urubu (U93)

V310	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Al_2O_3	37,2	35,4	35,2	31,4	28,9	28,5	27,9	26,3	26,0	23,8	23,8
Al^{VI}	4,00	3,84	3,61	3,35	3,12	3,00	2,98	2,78	2,69	2,62	2,48
Rb_2O	2,55	2,80	3,14	3,69	4,28	4,48	4,61	4,89	4,86	4,98	5,14
Rb/K	0,143	0,155	0,170	2,08	2,41	0,260	0,272	0,292	0,300	0,303	0,311
JL	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Al_2O_3	33,3	32,7	31,3	30,9	29,4	28,8	28,7	28,7	28,4	27,7	26,1
Al^{VI}	3,47	3,30	3,20	3,17	3,10	3,05	3,04	3,02	2,99	2,98	2,71
Rb_2O	0,95	0,89	1,06	1,11	1,19	1,20	1,17	1,15	1,29	1,19	1,37
Rb/K	0,046	0,042	0,050	0,053	0,056	0,060	0,056	0,056	0,062	0,054	0,067
Ca1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Al_2O_3	34,2	35,2	30,7	30,4	28,8	26,2	26,9	26,2	23,00	22,5	21,4
Al^{VI}	3,76	3,66	3,36	3,14	3,02	2,99	2,98	2,73	2,63	2,52	2,43
Rb_2O	1,62	1,66	2,03	2,27	2,35	2,39	2,55	2,85	2,52	2,82	3,03
Rb/K	0,092	0,086	0,112	0,124	0,133	0,142	0,147	0,164	0,158	0,167	0,180
U93	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Al_2O_3	36,4	34,43	33,8	31,1	29,8	30,4	29,5	28,9	27,4	22,8	
Al^{VI}	3,83	3,72	3,65	3,34	3,24	3,21	3,18	3,02	2,90	2,50	
Rb_2O	0,86	1,13	1,02	1,32	1,43	1,44	1,54	1,63	1,72	1,81	
Rb/K	0,043	0,057	0,050	0,068	0,072	0,073	0,077	0,083	0,087	0,095	

Tableau 4

Position de l'abscisse A du point P, calculée à partir des droites de régression

Table 4

Values of A, the P point abscissa, calculated from the regression lines

Échantillon	U93	U25–26	L13	Ca01	Pd2	VA2	VA46,6	V310
A =	5,10	5,12	4,91	4,87	5,05	5,06	4,80	4,99

Dans le cas particulier de la muscovite $[\text{Al}^{\text{VI}}] = 4$, d'où $[\text{Rb}/\text{K}]^{\text{mus}} = a$; par substitution il vient alors :

$$[\text{Rb}/\text{K}]^{\text{mica}} = (5 - [\text{Al}^{\text{VI}}]) \times [\text{Rb}/\text{K}]^{\text{mus}}$$

En divisant les deux membres de l'égalité par $[\text{Rb}/\text{K}]^{\text{fl}}$ du fluide on obtient la relation entre les coefficients de partage :

$$C_{\text{Rb}/\text{K}}^{\text{mica/fl}} = (5 - [\text{Al}^{\text{VI}}]) \times C_{\text{Rb}/\text{K}}^{\text{mus/fl}}$$

4. Interprétation

Le coefficient de partage de Rb entre muscovite et fluide $C_{\text{Rb}/\text{K}}^{\text{mus/fl}}$ a fait l'objet de mesures expérimentales

[13–15]. Elles montrent d'abord que ce coefficient varie très peu avec la température et la pression dans le domaine de cristallisation des pegmatites : T entre 500 et 650 °C et P entre 1 et 2 kbar. Elles montrent ensuite qu'il est indépendant de la concentration en Rb du milieu, donc du rapport $[\text{Rb}/\text{K}]$. La valeur retenue est : $C_{\text{Rb}/\text{K}}^{\text{mus/fl}} \approx 0,55$.

On en tire : $C_{\text{Rb}/\text{K}}^{\text{mica/fl}} = 0,55 \times (5 - \text{Al}^{\text{VI}})$.

Il est possible de calculer cette relation en estimant $[\text{Rb}/\text{K}]$ du fluide à l'aide des compositions des feldspaths potassiques, puisque le coefficient de partage de Rb entre feldspath et fluide a aussi été déterminé expérimentalement [3,4]. Le calcul a été mené pour les échantillons où feldspaths et micas coexistent

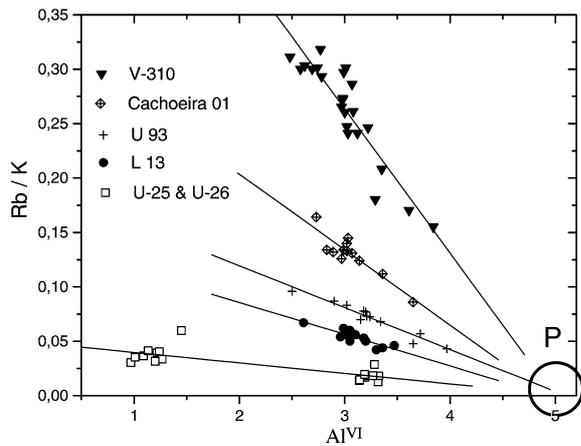


Fig. 1. Diagrammes [Rb/K]–[Al^{VI}] pour les micas des pegmatites : **V310**, Volta Grande ; **C01**, Cachoeira 01 ; **U93**, Urubu, zone de contact ; **L13**, José de Linto ; **U25** et **U26**, Urubu. Les droites de régression convergent vers le point P d'abscisse [Al^{VI}] = 5.

Fig. 1. [Rb/K] versus [Al^{VI}] for micas from the pegmatites. **V310**, Volta Grande ; **C01**, Cachoeira 01 ; **U93**, Urubu, zone de contact ; **L13**, José de Linto ; **U25** and **U26**, Urubu. The regression lines converge to the P point abscissa [Al^{VI}] = 5.

dans les lames minces : pegmatites de Volta Grande (Tableau 1). Considérant égal à 0,45 le coefficient de partage de Rb entre feldspath potassique et fluide, on obtient $C_{Rb/K}^{mica/fl} = (Rb/K)^{mica} / (Rb/K)^{fl} = 0,45 \times (Rb/K)^{mica} / (Rb/K)^{fK}$. Portant les valeurs ainsi calculées en fonction de [Al^{VI}], on obtient de nouveau une droite passant par le point P d'intersection avec l'axe des abscisses (Fig. 2). Son équation est très proche de celle qu'on obtient directement à l'aide du coefficient de partage de la muscovite :

$$C_{Rb/K}^{mica/fl} = (0,505 \pm 0,055) \times (5,07 - [Al^{VI}]).$$

La proportionnalité inverse entre $C_{Rb/K}^{mica/fl}$ et [Al^{VI}] est en relation directe avec la trioctaédricité du mica, comme c'est le cas pour le fluor. Robert et al. [12] ont montré que la possibilité de substitution de OH par F dans les micas est étroitement liée à l'absence de lacunes en sites octaédriques, ces lacunes étant dues à la présence d'ions fortement chargés tels que Al⁺⁺⁺ dans la couche octaédrique. La substitution de Al^{VI} par des ions divalents ou monovalents provoque la variation géométrique de la couche octaédrique qui interagit avec l'espace tétraédrique coordonné. La disposition des anneaux de tétraédres devient plus régulière par rapport à un mica dioctaédrique tel que

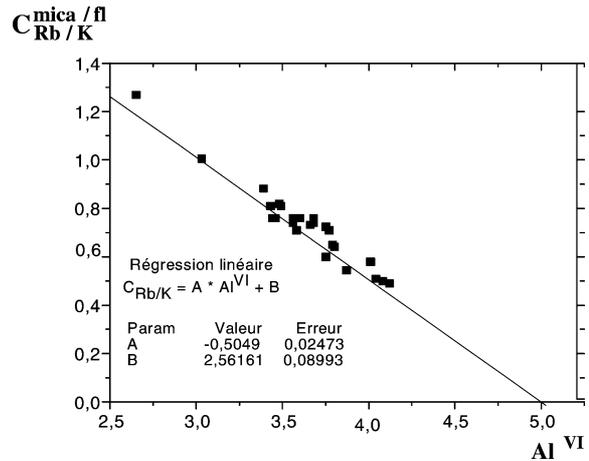


Fig. 2. $C_{Rb/K}^{mica/fl}$ en fonction de [Al^{VI}] pour les micas des pegmatites de Volta Grande. Les points ont été obtenus en utilisant les valeurs mesurées [Rb/K] des feldspaths potassiques associés aux micas, connaissant le coefficient de partage expérimental de Rb entre feldspath et fluide.

Fig. 2. [Rb/K] versus [Al^{VI}] for micas from the Volta Grande pegmatites. Points were obtained using the [Rb/K] measured values of potash feldspars associated to micas, knowing the experimental partition coefficient of Rb between feldspar and fluid.

la muscovite. Elle définit ainsi des sites potassiques de distances réticulaires moyennes O–K plus grandes, qui favorisent la substitution à K⁺ d'ions plus gros tels que Rb⁺ ou Cs⁺ [15].

5. Conclusion

Les résultats présentés proviennent d'échantillons naturels dans des pegmatites dont les températures et pressions de cristallisation sont estimées à partir de données bibliographiques [6] : $500 < T < 700$ °C et $1 < P < 2$ kbar. Ces conditions sont aussi celles qui ont fourni les données disponibles en pétrologie expérimentale. Soulignons cependant que le milieu naturel étudié contient une suite presque continue de micas entre les pôles di- et trioctaédriques, qu'il serait difficile de reproduire en laboratoire. C'est la combinaison des données de pétrologie expérimentale et naturelles qui a permis de formuler le contrôle cristalochimique de la distribution de Rb par le calcul d'une relation simple entre les teneurs en Rb et Al des micas. La relation linéaire décroissante trouvée pour $[Rb] = f(Al^{VI})$ s'explique par les variations des

paramètres structuraux des micas, dues aux variations de composition chimique des couches octaédriques, tétradiques et interfoliaires.

En conséquence, on peut penser que les variations des paramètres structuraux des micas, provoquées par l'appauvrissement en Al^{VI} de la couche octaédrique, devraient se traduire par une corrélation linéaire directe entre Rb et F, puisqu'elles favorisent parallèlement les substitutions de K par Rb et d'OH par F.

Enfin, l'expression trouvée : $C_{Rb/K}^{mica/fl} = 0,55 \times (5 - [Al^{VI}])$ donne un moyen supplémentaire d'estimer le rapport $r^f = [Rb/K]^{fl}$ du fluide pegmatitique à partir de la valeur $[Rb/K]^{mica}$ de n'importe quel mica dont on connaît les teneurs en Al et Si.

Références

- [1] E. Bilal, A.H. Horn, H.A. Nalini Jr., J.M. Correia-Neves, F.M. Mello, Evolução magmática dos granitóides proterozóicos do setor setentrional da província estrutural Mantiqueira, Minas Gerais, Espírito Santo, Brasil. *Geonomos* 8 (1) (2000) 77–86.
- [2] P. Cerný, Rare-element granitic pegmatites. I. Anatomy and internal evolution of pegmatite deposits, *Geosci. Can.* 18 (1991) 49–67.
- [3] M. Lagache, Étude expérimentale de la répartition des éléments en traces entre la leucite, l'orthose et des solutions hydrothermales. Le rubidium à 600 °C, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. D* 268 (1968) 1241–1243.
- [4] M. Lagache, G. Sabatier, Distribution des éléments Na, K, Rb et Cs entre feldspaths alcalins et solutions hydrothermales à 650 °C, 1 kbar : données expérimentales et interprétation thermodynamique, *Geochim. Cosmochim. Acta* 37 (1973) 2617–2640.
- [5] M. Lagache, J. Quéméneur, The Volta Grande pegmatites, Minas Gerais, Brazil: an example of rare-element granitic pegmatites exceptionally enriched in lithium and rubidium, *Can. Mineral.* 35 (1997) 153–165.
- [6] D. London, The application of experimental petrology to the genesis and crystallization of granitic pegmatites, *Can. Mineral.* 30 (1992) 499–540.
- [7] C.P. Pinto, Projeto Leste-MG. Relatório integrado, CPRM, CD, 1997.
- [8] H. Putzer, *Metallogenetische Provinzen in Sudamerika*, E. Schweitzerbart'sche Verlagbuchhandlung, Stuttgart, 1976, 318 p.
- [9] J. Quéméneur, M. Lagache, J.M. Correia-Neves, La pegmatite Urubu, Araçuaí, Minas Gerais, Brésil, exemple de pegmatite complexe à pétalite : zonalité minéralogique et géochimie des micas et tourmalines, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. II* 317 (1993) 1425–1431.
- [10] J. Quéméneur, M. Lagache, Comparative study of two pegmatite fields from Minas Gerais, Brazil, using the Rb and Cs contents of the micas and feldspars, *Rev. Bras. Geoci.* 29 (1999) 27–32.
- [11] J. Quéméneur, C.M. Noce, Geochemistry and petrology of felsic and mafic suites related to the Transamazonian orogeny in Minas Gerais, *Rev. Bras. Geoci.* 30 (1) (2000) 87–90.
- [12] J.-L. Robert, M. Beny, G. Della Ventura, M. Hardy, Fluorine in micas: crystal-chemical control of the OH–F distribution between trioctahedral and dioctahedral sites, *Eur. J. Mineral.* 5 (1993) 7–18.
- [13] M. Volfinger, Effet de la composition des micas trioctédriques sur les distributions de Rb et Cs à l'état de traces, *Earth Planet. Sci. Lett.* 24 (1974) 299–304.
- [14] M. Volfinger, Effet de la température sur les distributions de Na, Rb et Cs entre la sanidine, la muscovite, la phlogopite et une solution hydrothermale sous une pression de 1 kbar, *Geochim. Cosmochim. Acta* 40 (1976) 267–282.
- [15] M. Volfinger, J.-L. Robert, Structural control of the distribution of trace elements between silicates and hydrothermal solutions, *Geochim. Cosmochim. Acta* 44 (1980) 1455–1461.