

# L'ÉQUILIBRE DES FELDSPATHS ET DES FELDSPATHOÏDES EN PRESENCE DE SOLUTIONS SODI-POTASSIQUES

par

J. WYART et G. SABATIER

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne, Paris

Le problème de la genèse des roches peut être mieux résolu par des études physico-chimiques au laboratoire. A la fin du siècle dernier, F. Fouqué et A. Michel-Lévy ouvraient la voie de la Pétrographie expérimentale en reproduisant, par cristallisation de « magmas » silicatés, diverses roches basiques. L'Ecole Américaine a ensuite établi de nombreux diagrammes d'équilibre, correspondant à des « séries réactionnelles » qui expliquent les associations minéralogiques de nombreuses roches éruptives. La plupart de ces résultats se trouvent condensés dans le livre de Bowen « Evolution of igneous rocks ».

Mais cette pétrographie expérimentale par voie sèche laisse dans l'ombre un grand nombre de problèmes qui se rapportent aux roches plus acides comme les granites et aux roches métamorphiques. Il est clair maintenant que l'eau, à température et pression élevées, joue alors un rôle essentiel. Nous nous proposons ici l'étude des réactions post-magmatiques entre solides et solutions par un mécanisme particulièrement simple qui est celui d'un échange d'ions. Ainsi l'albite  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  en présence de solutions potassiques se transforme en orthose et des ions  $\text{Na}^+$  apparaissent dans la solution.

On peut présumer que les solutions renfermant les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  interviennent dans la genèse de certaines roches, et nous voulons ici donner une vue d'ensemble de réactions d'échange d'ions mettant en jeu le sodium et le potassium dans les feldspaths et les feldspathoïdes pour en tirer quelques applications pétrographiques.

Puisqu'il s'agit de définir les équilibres thermodynamiques entre

ces silicates et les solutions sodi-potassiques, la règle des phases peut nous guider pour classer les différentes réactions. Celles-ci se ramènent à 3 types.

### Type I.

*Au cours de la réaction le solide forme une phase unique*

Nous pouvons prendre comme exemple l'équilibre des feldspaths alcalins en présence de solutions des chlorures alcalins à 700°C sous 2000 bars étudié par P. M. Orville (1960).

Le nombre des constituants indépendants est 4 : l'eau,  $\text{Na}^+$  (ou  $\text{NaCl}$ ), l'albite et l'orthose ; on a 2 phases en équilibre (la solution et le solide). La variance du système est donc 4 ; de sorte qu'à une température et une pression données, le système est défini par 2 variables, par exemple les concentrations des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  que l'on peut fixer à l'avance dans la solution. La composition du solide  $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$  est, du coup, déterminée. Si l'on porte en abscisse le rapport  $\text{Na}/\text{Na} + \text{K}$  dans la solution, on en déduit le rapport  $\text{Na}/\text{Na} + \text{K}$  de la solution solide qui passe d'une manière continue de l'orthose à l'albite.

Cependant la réaction d'échange :

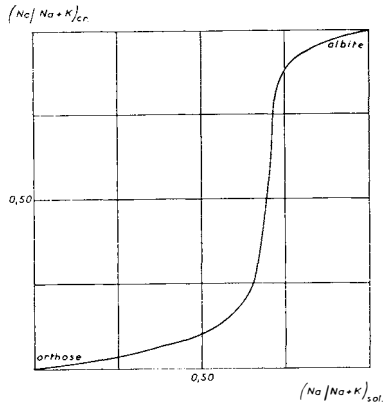
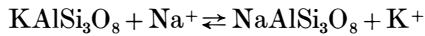


Figure 1. Composition des feldspaths alcalins en fonction de la composition des solutions sodi-potassiques avec lesquelles ils sont en équilibre à 700 °C – 2000<sup>b</sup>. (D'après P. M. Orville).

fait intervenir, pour un cristal mixte de composition donnée, les activités des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  dans la solution. L'expérience montre que la courbe d'équilibre, à une température et à une pression données, reste la même quand on fait varier les concentrations absolues des chlorures alcalins dans d'assez larges limites, ce qui prouve que les coefficients d'activité des deux ions alcalins demeurent égaux. C'est ce que nous avons vérifié dans les expériences que nous décrivons dans la suite de cet exposé.

### Type II.

*Deux phases solides, ne différant que par leur teneur en  $\text{Na}^+$  et en  $\text{K}^+$ , sont en équilibre avec la solution.*

1°) Envisageons d'abord le cas des *feldspaths alcalins* en équilibre avec des solutions des chlorures de sodium et de potassium à  $500^\circ$  sous une pression de 650 bars. Cet équilibre a été étudié par J. Wyart et G. Sabatier (1956, 1958) en partant soit de l'albite  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , soit de l'orthose  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ; les concentrations ont varié depuis quelques centaines de milligramme à 20 gr par litre. Dans tous les cas on retrouve la même courbe (fig. 2). Le long de  $AB$  et de  $CD$  le solide forme une phase unique, orthose selon  $AB$  et albite selon  $CD$ , dont les compositions varient régulièrement en fonction de la composition de la solution. Mais, entre  $B$  et  $C$ , pour une solution où le rapport  $\text{Na}/\text{Na} + \text{K}$

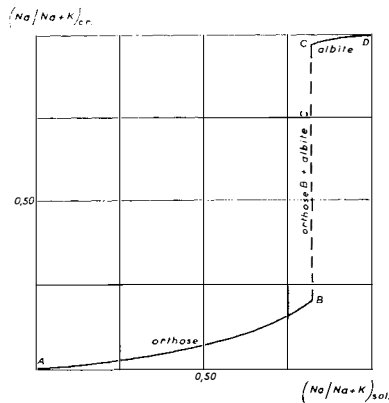


Figure 2. Composition des feldspaths alcalins en fonction de la composition des solutions sodi-potassiques avec lesquelles ils sont en équilibre à  $500^\circ\text{C} - 650^b$ .

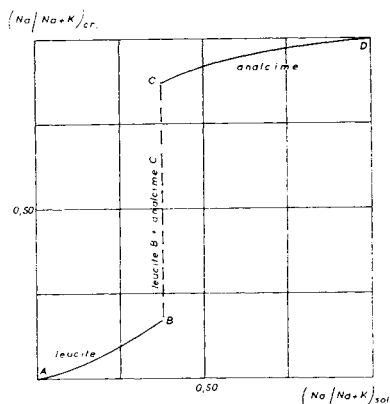


Figure 3. Composition des cristaux du système leucite-analcime en fonction de la composition des solutions sodi-potassiques avec lesquelles ils sont en équilibre à 300 °C (pression de vapeur saturante environ 90<sup>b</sup>).

= 0,82, le solide est un mélange intime d'une orthose dont la composition est donnée par le point *B* et d'une albite *C*.

Nous avons le même nombre de constituants indépendants que dans le cas précédent, mais une phase de plus ; la variance est donc 3 ; 2 degrés de liberté sont consommés par la pression et la température fixées à l'avance ; 1 degré de liberté peut être utilisé pour fixer par exemple la concentration du sodium dans la solution, ce qui détermine la concentration du potassium dans la solution, donc le rapport  $\text{Na}/\text{Na}+\text{K}$ , ainsi que les compositions chimiques des deux phases orthose et albite.

2°) L'échange d'ions dans le système *leucite-analcime* est un autre exemple de ce type de réaction ; l'étude de R. M. Barrer et L. Hinds (1953) a été reprise récemment par Mme Debron au laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne ; la figure 3 donne la courbe d'équilibre à 300° sous la pression de vapeur saturante qui est voisine de 90 bars.

3°) De même l'équilibre *kalsilite-néphéline*, à 500° sous une pression de 650 bars, se traduit par la figure 4, (Debron et al (1961)).

Nous pouvons déjà faire quelques commentaires sur ce type de réaction.

Les expériences précédentes permettent d'expliquer la formation des perthites par une voie différente du mécanisme classique d'exsolution d'une phase solide homogène formée à température élevée. Nous

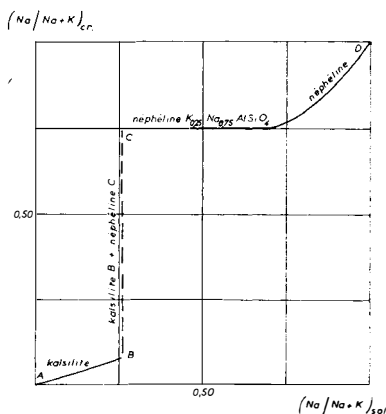


Figure 4. Composition des cristaux du système kalsilite-néphéline en fonction de la composition des solutions sodi-potassiques avec lesquelles ils sont en équilibre à 500 °C – 650°.

avons vérifié que l’orthose *B* et l’albite *C* (fig. 2) sont orientées l’une par rapport à l’autre comme on l’observe dans les perthites naturelles.

D’autre part les exemples précédents montrent la tendance du potassium à se fixer dans le solide plutôt que dans le liquide dans le feldspath alcalin puisque c’est la phase orthose qui reste stable en présence de solutions même fortement sodiques, tant que le rapport  $Na/Na + K$  reste inférieur à 0,82. C’est l’inverse qui se produit pour les feldspathoïdes de la série néphéline-kalsilite. La figure 4 montre que la néphéline reste stable en présence de solutions fortement potassiques, la limite étant marquée par la valeur 0,26 du rapport  $Na/Na + K$ . Elle montre aussi que la composition chimique  $K_{0,25}Na_{0,75} AlSi_4 O_4$ , qui est celle des néphélines naturelles, se retrouve dans des solutions où les concentrations mutuelles du sodium et du potassium varient dans de larges limites.

On peut ainsi mieux comprendre la prédominance dans les roches de l’orthose sur l’albite d’une part, de la néphéline sur la kalsilite d’autre part.

### Type III.

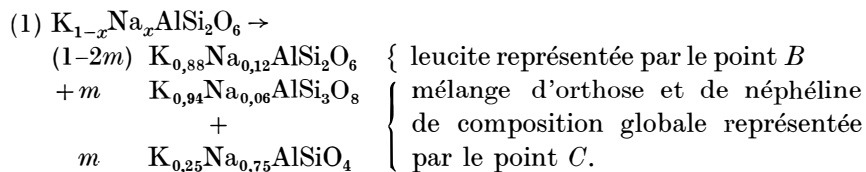
*Il apparaît dans le solide, au cours de la réaction, plusieurs phases dont les compositions chimiques diffèrent par les teneurs en Na, K, Si et Al.*

1°) *Réaction de la leucite avec NaCl à 600° C et 950 bars.*

Cet exemple est tiré d'une étude que poursuit Mme Debron sur le système leucite-analcime. On a utilisé la leucite naturelle, réduite en cristaux de 10 à 20 microns ; dans ces conditions l'équilibre est atteint en 48 heures.

Les résultats sont traduits dans la figure 5 avec, comme précédemment, pour coordonnées les rapports  $\text{Na}/\text{Na} + \text{K}$  dans la solution et dans les phases cristallisées.

Le long de  $AB$  on n'observe qu'une phase solide à structure de leucite et le système est tétravariant. Pour la température (600°) et la pression (950 bars) fixées, la teneur en sodium de la leucite croît régulièrement avec celle de la solution ; mais elle ne peut dépasser celle exprimée par le point  $B$ . Sa composition est alors  $\text{K}_{0,88}\text{Na}_{0,12}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ . A cette température, la leucite ne peut avoir une teneur en sodium plus élevée ; sinon elle se décompose en un mélange d'orthose et de néphéline dont la composition globale en Na et en K est fournie par le point  $C$  où le rapport  $\text{Na}/\text{Na} + \text{K}$  a la valeur 0,40. La réaction peut s'écrire :



Ces trois phases solides ne coexistent que le long de  $BC$ , correspondant à des solutions pour lesquelles le rapport des concentrations en Na et K est bien déterminé par le point  $B$  ; ce qui est conforme à la règle des phases. Le nombre des constituants indépendants est 5 : l'eau, Na (NaCl), K (KCl), la néphéline, l'orthose ; la leucite n'intervient pas puisqu'elle peut être formée à partir d'un mélange de néphéline et d'orthose.

Le nombre des phases est 4 : la solution, la leucite, la néphéline et l'orthose. La variance est donc 3. Deux degrés de liberté sont fixés par la température et la pression supposées fixes ; il reste alors un degré de liberté qui peut être la concentration du sodium dans la solution ; cette concentration détermine celle du potassium, donc le rapport  $\text{Na}/\text{Na} + \text{K}$ , et la composition de chacune des phases solides du mélange.

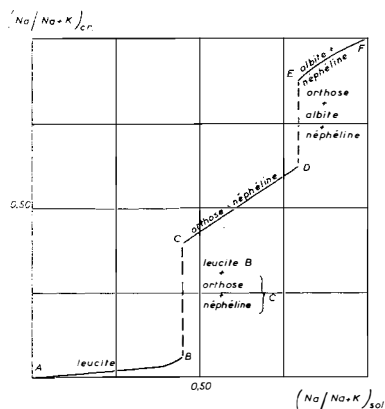


Figure 5. Composition des cristaux de leucite (ou de l'assemblage de phases équivalent) en fonction de la composition des solutions sodi-potassiques avec lesquelles ils sont en équilibre à 600 °C – 1000<sup>b</sup>.

Au delà du point *C* l'orthose et la néphéline coexistent jusqu'au point *D* ; leur composition varie indépendamment suivant une loi exprimée par les figures 2 et 4.

Quand la concentration en Na correspond au point *D* (fig. 5) 3 phases solides, orthose, albite et néphéline, sont en équilibre avec la solution ; pour des solutions plus riches en sodium, seules l'albite et la néphéline sont stables. Ainsi toute la partie du diagramme *C D E F* peut être reconstituée à partir des résultats tels que ceux des figures 2 et 4. Ce qui montre, en particulier, que l'équilibre, dans les conditions de l'expérience, a bien été atteint.

Cette étude de l'action de solutions de chlorure de sodium sur la leucite est intéressante par les conclusions que l'on peut en tirer du point de vue pétrographique. Il n'y a plus ici un simple échange des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  ; on observe aussi un mouvement des siliciums et des aluminiums quand les solutions deviennent plus riches en sodium, avec la formation d'orthose, de néphéline, puis d'albite.

On peut ainsi expliquer la formation des pseudo-leucites par une voie différente de la réaction classique de Bowen. Ces pseudo-leucites qui sont des associations de leucite, d'orthose et de néphéline peuvent résulter de l'action de solutions sodiques sur la leucite. Nous avons examiné aux rayons X, par la méthode du cristal tournant, le mélange solide d'orthose et de néphéline provenant d'un petit cristal de leucite

sur lequel avait agi une solution de chlorure de sodium. La cristal a conservé sa forme et sa solidité ; l'orthose et la néphéline sont orientées, comme dans une perthite, sur la leucite primitive. Le diagramme de rayons X est celui d'une association des deux cristaux et non celui d'un diagramme de poudre.

2°) *Réaction des plagioclases avec une solution de KCl*

Nous avons entrepris une étude systématique de cette réaction à des températures et des pressions différentes. On utilise des plagioclases naturels ou synthétiques et des solutions de KCl assez diluées pour que la réaction d'échange d'ions ne modifie pas de façon sensible la composition du plagioclase. Si la température est suffisamment élevée, une partie du sodium du plagioclase  $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{3-x}\text{O}_8$  est remplacée par du potassium ; mais le plagioclase potassique ainsi formé :  $(\text{Na},\text{K})_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{3-x}\text{O}_8$  est instable, si l'on néglige une très faible teneur en potassium possible. Il se décompose en un mélange d'orthose  $(\text{K},\text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$  et d'un plagioclase plus riche en calcium ; de sorte qu'à l'équilibre se trouvent en présence une solution sodi-potassique, un plagioclase et de l'orthose. Cet équilibre met longtemps à s'établir, au moins 10 jours avec des cristaux de 1 micron, et à 500°.

A une pression et à une température fixées, les compositions des deux phases solides sont bien déterminées pour une solution sodi-potassique donnée. En effet nous avons 5 constituants indépendants : l'eau, Na (NaCl), K (KCl), l'albite, l'anorthite ; et 3 phases : la solution, une orthose et un plagioclase ; la variance est donc  $v = 5 + 2 - 3 = 4$ . Deux degrés de liberté sont consommés par les valeurs arbitrairement fixées de la température et de la pression. Il reste deux degrés de liberté qui peuvent être les concentrations de Na et de K dans la solution. Les compositions des phases solides sont alors bien déterminées pour chaque valeur du rapport  $\text{Na}/\text{Na} + \text{K}$ .

La figure 6 représente la composition du plagioclase, exprimée en ordonnée par le rapport atomique  $\text{Na}/\text{Na} + \text{Ca}$ , en équilibre à 500° et 650 bars avec une orthose et une solution sodi-potassique dont la composition est exprimée par le rapport  $\text{Na}/\text{Na} + \text{K}$ . Le diagramme montre que le plagioclase décrit la suite des compositions allant de l'anorthite au labrador quand, dans la solution, le rapport  $\text{Na}/\text{Na} + \text{K}$  passe de 0 à 0,82. Au delà, un petit accroissement de ce rapport fait passer le plagioclase du labrador à l'albite. Quand le plagioclase atteint



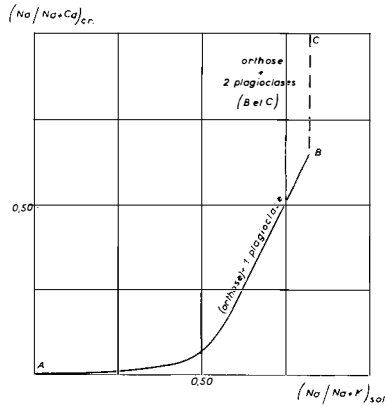


Figure 6. Composition des plagioclases en fonction de la composition des solutions sodi-potassiques avec lesquelles ils sont en équilibre à 500°C–650<sup>b</sup>, en présence d'orthose.

une composition correspondant à une andésine, le passage à l'albite se fait avec, dans la solution, un rapport Na/Na + K constant et égal à 0,82.

Ceci implique que la variance du système a diminué d'une unité et qu'il est apparu une phase solide supplémentaire. Malheureusement il est difficile de le confirmer avec les rayons X car les diagrammes de poudre des différents plagioclases sont extrêmement voisins et ne permettent pas d'affirmer qu'il existe, à côté de l'orthose, 1 ou 2 plagioclases.

L'explication la plus vraisemblable est cependant de supposer l'existence, dans ce domaine, avec l'orthose de deux plagioclases dont l'un, représenté par le point B a une composition :  $\text{Na}_{0,65}\text{Ca}_{0,35}\text{Al}_{1,35}\text{Si}_{2,65}\text{O}_8$  et l'autre, représenté par C, a une composition très proche ou identique à celle de l'albite. Ces deux plagioclases seraient associés à la façon d'une péristérite.

Cette interprétation n'est pas contredite par les études des structures atomiques des plagioclases de l'École de Cambridge, animée par W. H. Taylor [1] et par celles de F. Laves et J. R. Goldsmith (1954). Elles ont montré l'existence d'un plagioclase hétérogène à deux phases dans le domaine de l'oligoclase et, de l'andésine à l'anorthite, une phase homogène.

[1] (Taylor and Chao (1940); Cole, Sørum and Taylor (1951); Gay and Taylor (1953)).

L'explication que nous venons de fournir s'accorde avec le fait que le rapport constant  $\text{Na}/\text{Na} + \text{K}$  est justement celui des solutions qui, à  $650^\circ$  sous 650 bars, sont en équilibre avec un mélange d'orthose et d'albite, comme le montre la figure 2.

Il résulte de ces expériences et de l'interprétation que nous leur avons donnée, qu'à cette température l'albite n'admet en solution solide que des quantités extrêmement faibles d'anorthite.

### Conclusions

Si nous avons tiré quelques conséquences, d'intérêt pétrographique, à la suite de la description des équilibres précédents, il n'en reste pas moins que l'application la plus importante et la plus générale résulte du principe suivant :

Soit une phase ou un assemblage de phases en équilibre avec une solution sodi-potassique ; et soit une autre phase ou un autre assemblage de phases en équilibre avec la même solution aux mêmes températures et pressions. Il en résulte que ces deux phases ou assemblages de phases sont en équilibre à cette pression et à cette température.

En vertu de ce principe il est possible de prévoir, par la juxtaposition de diagrammes tels que ceux qui ont été décrits, les associations possibles des feldspaths et des feldspathoïdes stables à une température et à une pression données.

Il peut bien exister, en solution, des ions ou molécules autres que  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ , pourvu qu'ils ne réagissent pas chimiquement avec les phases cristallisées. Par exemple un feldspathoïde n'est pas stable si la solution est trop concentrée en silice. S'il en est bien ainsi, les équilibres ne dépendent que des rapports des concentrations  $\text{Na}/\text{Na} + \text{K}$  dans la mesure où les coefficients d'activité de ces ions demeurent égaux ; cette condition est vérifiée si la concentration des solutions reste faible.

De même le principe de la superposition des diagrammes n'est valable que si les phases que cette superposition permet d'associer peuvent effectivement coexister sans réagir chimiquement. Donnons deux exemples.

#### *A. Superposition des diagrammes des systèmes kalsilite-néphéline et feldspaths alcalins à $500^\circ\text{C}$ et 650 bars*

Si nous superposons les diagrammes des figures 2 et 4 nous obtenons

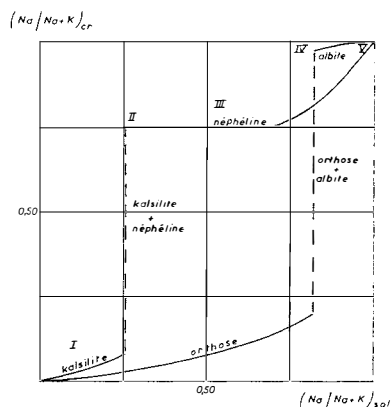


Figure 7. Superposition des diagrammes représentés dans les figures 2 et 4 permettant la prévision des assemblages de phases stables à 500 °C – 650<sup>b</sup> dans le système kalsilite — néphéline — orthose — albite.

la figure 7. Quand la teneur en sodium croît dans la solution de sorte que le rapport  $\text{Na}/\text{Na} + \text{K}$  varie de 0 à 0,26, on observe le domaine I formé d'une association de kalsilite et d'orthose. En réalité ces deux minéraux, dans ces conditions de température et de pression, se combinent pour former la leucite, dont l'équilibre est traduit sensiblement dans la figure 5 car la température et la pression sont supérieures, suivant la réaction :



De sorte que, dans le domaine I, on peut observer une association :

1°) de kalsilite et d'orthose dont les compositions se déduisent, comme il est indiqué dans la figure 7, des concentrations en  $\text{Na}^+$  et en  $\text{K}^+$  des solutions. Cette association serait métastable.

2°) de kalsilite et de leucite, si la kalsilite est en excès par rapport à la réaction (2).

3°) d'orthose et de leucite si c'est l'orthose qui est en excès par rapport à (2).

Ce sont ces deux derniers assemblages qui sont thermodynamiquement stables.

Quand le rapport  $\text{Na}/\text{Na} + \text{K}$  atteint la valeur 0,26 (domaine II), on observe avec l'orthose une perthite, kalsilite et néphéline avec la réserve précédente provenant de la réaction (2).

De 0,26 à 0,82 (domaine III) on a une association d'orthose et de néphéline. Pour 0,82 une perthite orthose — albite avec la néphéline (domaine IV). Au delà (domaine V) il ne coexiste que l'albite et la néphéline.

*B. Superposition des diagrammes des systèmes feldspaths alcalins et plagioclases à 500°C sous 650 bars*

Si nous superposons les figures 2 et 6, nous obtenons la figure 8. Quand, dans la solution, le rapport  $\text{Na}/\text{Na} + \text{K}$  varie de 0 à 0,82 (domaine I), il coexiste un plagioclase dont la composition varie depuis  $\text{An}_{100}\text{Ab}_0$  à  $\text{An}_{35}\text{Ab}_{65}$  et une orthose dont la composition va depuis  $\text{Or}_{100}\text{Ab}_0$  à  $\text{Or}_{80}\text{Ab}_{20}$ . Pour  $\text{Na}/\text{Na} + \text{K} = 0,82$  (domaine II) on trouve associés les minéraux suivants :

- 1 plagioclase  $\text{An}_{35}\text{Ab}_{65}$
- 1 plagioclase très voisin de l'albite
- 1 orthose  $\text{Or}_{80}\text{Ab}_{20}$

Pour des solutions plus sodiques, seule l'albite subsiste.

Ainsi un tel diagramme résoud, pour la température de 500° et la pression de 650 bars, (il faut noter que les variations de pression agissent peu sur le système), le problème étudié par le professeur Barth (1951) de la distribution du sodium dans les feldspaths alcalins

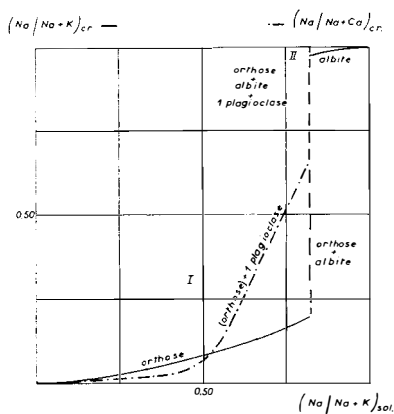


Figure 8. Superposition des diagrammes représentés dans les figures 2 et 6 permettant la prévision des assemblages de phases stables à 500 °C — 650<sup>b</sup> dans le système plagioclases — orthose.

coexistant avec les plagioclases. Nous observerons que, à une grande variation de la composition du plagioclase, il ne correspond qu'une faible variation de la composition du feldspath alcalin, puisque lorsqu'on passe de la bytownite à l'albite, le feldspath alcalin passe de  $Or_{90}Ab_{10}$  à  $Or_{80}Ab_{20}$ .

De tels diagrammes permettent de prévoir les conditions de cristallisation des roches quand l'eau intervient. En particulier si l'orthose coexiste avec un ou deux plagioclases (l'un étant nécessairement l'albite), sa teneur en sodium (point *B* de la figure 2) détermine la température, la pression, le rapport des concentrations en  $Na^+$  et  $K^+$  de la solution ; ceci suppose évidemment que la composition n'a pas changé ultérieurement.

## REFERENCES

- BARRER, R. M., and HINDS, L. (1953): Ion exchange in crystals of Analcite and Leucite. *Jour.Amer.Chem.Soc.*, vol. 75 (1953) pp. 1879.
- BARTH, T. F.W. (1951): The feldspar Geologic thermometers. *Neues Jahrb.Mineral. etc.*, vol. 82 (1951) pp. 143.
- COLE, W. F., SORUM, H., TAYLOR, W. H. (1951): The structure of the plagioclase feldspars. *Acta Cryst.*, 4 (1951) pp. 20.
- DEBRON, G. et al. (1961): Réaction d'échange des ions sodium par les ions potassium dans la néphéline. Application à l'étude du système néphéline — kalsilite. *Compt. Rend. Acad. Sci. France*, vol. 252 (1961) pp. 1255.
- GAY, P., TAYLOR, W. H. (1953): The structures of the plagioclase feldspars. IV Variations in the anorthite structure. *Acta Cryst.*, vol. 6 (1953) pp. 647.
- LAVES, F., GOLDSMITH, J. R. (1954): Discussion on the anorthite superstructure. *Acta Cryst.*, vol. 7 (1954) pp. 131.
- ORVILLE, P. M. (1959–1960): Alkali feldspar–alkali chlorite hydrothermal ion exchange Annual Report, Director Carnegie Inst.Wash., 59, pp. 104.
- TAYLOR, W. H., CHAO S. H. (1940): Isomorphous replacement and superlattice structures in the plagioclase feldspars. *Proc.Roy.Soc. (London) Series A.*, 176, pp. 76.
- WYART, J., et SABATIER, G. (1956): Mobilité des ions alcalins et alcalino-terreux dans les feldspaths. *Bull.Soc.franç.Minér.Crist.*, vol. 79 (1956) pp. 444.
- et SABATIER, G. (1956): Transformations mutuelles des feldspaths alcalins. Reproduction du microcline et de l'albite. *Bull.Soc.franç.Minér.Crist.*, vol. 79 (1956) pp. 574.
- et SABATIER, G. (1958): Mobilité des ions silicium et aluminium dans les cristaux de feldspath. *Bull.Soc.franç.Minér.Crist.*, vol. 81 (1958) pp. 223.