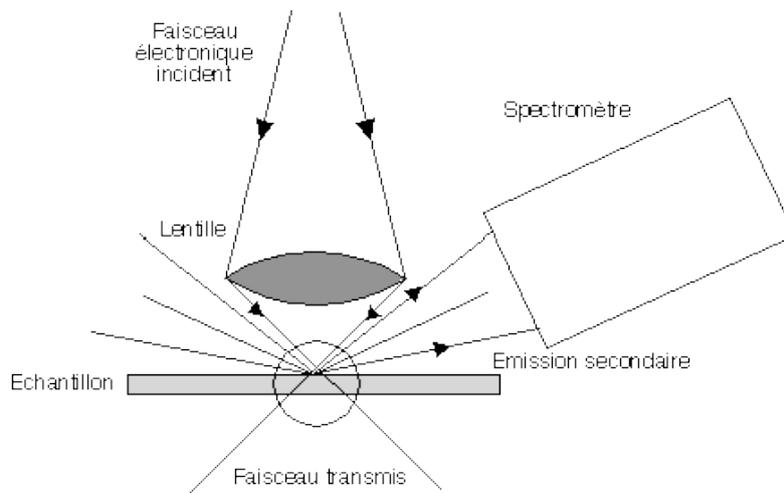


Département de Géologie



Filière STU – S6

Module Géochimie approfondie

**GEOCHIMIE DES ELEMENTS MAJEURS ET EN TRACES
DANS LES PROCESSUS PETROGENETIQUES**

(Ce document ne concerne que la partie géochimie des éléments majeurs et en traces dans les processus pétrogénétique. Il ne constitue qu'un simple support du cours ; l'essentiel, accompagné des figures d'illustrations est donné pendant les séances de cours)

AU : 2018/ 2019

Sommaire

Chapitre I - Généralités

- 1- processus pétrogénétiques : Fusion partielle & Cristallisation fractionnée
- 2- Les réservoirs géochimiques
- 3- Tableau périodique
- 4- Echantillonnage et traitement des échantillons
- 5- Méthodes d'analyse des roches
- 6- Rappel sur l'utilisation des éléments majeurs
- 6-1- Utilisation des éléments majeurs dans la classification des roches magmatiques
- 6-2- Utilisation des éléments majeurs dans les processus pétrogénétiques des roches magmatique

CHAPITRE II : ELEMENTS EN TRACES ET MODELS PETROGENETIQUES

- I- Généralité sur les éléments en traces
 - 1- Classification
 - 2- Quelques remarques
- II- Notion de coefficient de partage
 - 1- Définition
 - 2- Eléments compatibles /incompatibles
 - 3- Détermination de coefficient de partage D
 - 4- Facteurs influents sur le coefficient de partage D
- III – Modèles de fusion partielle
 - 1- Fusion à l'équilibre (Batch melting)
 - a- Principe
 - b- Équation de la fusion à l'équilibre (Shaw, 1970)
 - c- Comportement des éléments en traces selon le coefficient de partage D
 - 2- Fusion fractionnée (Fractional Melting)
 - a- Principe
 - b- Equations
 - 3- Modèles plus complexes
- IV- Modèles de cristallisation fractionnée
 - 1- Cristallisation fractionnée simple
 - a- Principe
 - b- Equations
 - c : Limites
 - d - Comportement des éléments en traces selon le coefficient de partage D
 - 2- Cristallisation fractionnée à l'équilibre
 - 3- Modèles plus complexes : mélange et contamination des magmas

CHAPITRE III : PARAMETRES DE DISTRIBUTION DES ELEMENTS EN TRACES DANS LES DIFFERENTES PHASES DES SYSTEMES MAGMATIQUES

- I- Facteurs classiques : facteurs géométriques et électrostatiques
 - 1- Règles de Goldschmidt
 - 2- Facteurs géométriques
 - 3- Facteurs électrostatiques

4- Quelques exemples d'application des règles de Goldschmidt : leurs limites

II- Influence du champ cristallin

1- La théorie du champ cristallin

2- Application de la théorie du champ cristallin : coefficient de partage des éléments de la 1^{ère} série de transition

3- Les éléments de la 2^{ème} et 3^{ème} série de transition

CHAPITRE IV : LES ELEMENTS DE TRANSITION ET IDENTIFICATION DES PROCESSUS MAGMATIQUES

I- Normalisation aux chondrites

II- Les éléments à fort coefficient de partage D

1- Fusion partielle

2- Cristallisation fractionnée

III- Elément à faible coefficient de partage D

1- REE et autres éléments incompatibles

2- Notion d'hétérogénéité du manteau : nature des sources mantelliques

a- Nature chondritique du manteau

b- mise en évidence de l'apparition de l'hétérogénéité dans le manteau

c- Fusion partielle

d- Cristallisation fractionnée

Chapitre I

Généralités

? But de la chimie de la terre ?

- Savoir mesurer les compositions des réservoirs ;
- Obtenir des données chiffrées = compositions chimiques ;
- Comprendre et quantifier les processus à l'origine des hétérogénéités ;
- Etablir des lois théoriques de comportements des éléments chimiques dans les divers processus pétrogénétiques : Processus qui font passer la terre de l'état homogène à l'état hétérogène. Il existe 2 processus essentiels : la FP (genèse des magmas) & la CF (évolution des magmas).

1- Processus pétrogénétiques (*figure*)

a- Fusion partielle = genèse des magmas dans des sites géodynamiques variés. La nature des magmas engendrés par la fusion partielle est directement liée au site géotectoniques de mise en place. Le moteur de la fusion partielle correspond à des variations de pression, de température et / ou apport de l'eau.

b - Cristallisation fractionnée (*figure*)

Les travaux expérimentaux de Bowen (1928) ont permis de déterminer l'ordre d'apparition des minéraux lors du refroidissement d'un magma.

2- Les réservoirs géochimiques (*tableau*)

- a- La croûte : rôle prédominant joué par le Si et O
- b- Le manteau : analyse des péridotites remontées par les basaltes
- c- Le noyau : analyse des météorites tombées du ciel.

3- Tableau périodique (*tableau*)

On distingue donc :

Eléments majeurs SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO , MnO , K_2O , Na_2O , CaO , TiO_2 , P_2O_5
 !! TiO_2 P_2O_5 MnO sont parfois appelés éléments mineurs.

H_2O^- : traduit les degrés d'altération de la roche

H_2O^+ : fait partie de la structure cristalline des minéraux hydratés ou hydroxylés :

→ On les exprime en pourcentage pondéral d'oxydes, ils doivent sommer à 100%.

Elément en traces : teneur dans la roche < 0,1%, on les exprime en ppm. Ce sont les plus importants en géochimie.

4- Echantillonnage et traitement des échantillons

a- Echantillonnage

Echantillonner suffisamment de roche en fonction de la taille des minéraux, choisir plutôt des roches fraîches les moins altérées possibles.

b- Préparation des échantillons

- Poudre :

Concassage (broyeur à mâchoires) puis Broyage (broyeur à mâchoire plus serré) et en fin, pulvérisateur (mortier mécanique métallique ou à agate en fonction des éléments à doser).

- Minéraux :

- Lame mince épaisse: polissage puis métallisation
- Séparation des minéraux : concassage puis séparation : densimétrie, séparateur magnétique.

5- Méthodes d'analyse des roches

a- Fluorescence X (X-Ray)

Méthode largement utilisée dans l'analyse des éléments majeurs et en traces (>80 élément). Elle est très rapide, cependant ne permet pas d'analyser les éléments légers (numéro atomique < 11 (Na)). La méthode s'effectue sur des poudres préalablement pastillée. Elle est basée sur l'excitation de l'élément par les RX. L'intensité des rayons secondaires émis par l'échantillon permet de déterminer la composition des éléments par rapport à un élément standard.

b- ICP : Inductively Coupled Plasma emission spectrometry

Permet d'analyser tout les éléments pratiquement. C'est la méthode la plus précise et la plus délicate. Ici on utilise l'échantillon dissout en solution. Celle-ci passe dans un plasma à Argon chauffé. L'ionisation on de l'échantillon et envoyé vers un détecteur donne des lignes spectrales. L'intensité des spectres est convertie en concentration.

c- Microsonde électronique = EPMA (Electro Prob Micro Analyses)

Méthode non destructive, réalisée sur lames minces épaisses. Elle permet d'analyser tous les éléments à partir du Béryllium. Comme XRF, sauf que l'excitation de l'échantillon est produite par un faisceau d'électron et non par des RX. Elle analyse les RX produits par l'interaction entre des électrons incidents et les éléments constituant le matériau à analyser. Les rayons secondaires émis par la substance sont envoyés vers un spectromètre permettant de déduire les concentrations.

d - Absorption atomique : Rb, Ba, Sr et 1^{ère} série de transition

e - Activation électronique : REE, Ta, Th, U.

6- Rappel sur l'utilisation des éléments majeurs

Utilisés sous forme de pourcentage pondéral d'oxyde ou alors sous forme de pourcentage cationique.

6-1- Utilisation des éléments majeurs dans la classification des roches magmatiques

a- Diagramme TAS (Total Alkali - Silica)

En 1979, Cox et al. à montré que l'utilisation de la silice et des alcalin peut conduire à une classification de l'ensemble des roche volcaniques. Wilson et al. en 1989, à adapté ce diagramme pour inclure les roches plutoniques. Il permet en outre de distinguer les roches alcalines des roches subalcalines.

!! Ne pas utiliser pour les roches fortement potassiques ou fortement magnésiennes ou fortement altérées (alcalins très mobiles).

b- Diagramme de streckeisen (*figure*)

- Roche plutonique : on utilise le pourcentage des minéraux blancs. Ce dernier est déterminé au microscope par la méthode de comptage de points.

- Roches volcaniques : Dans le cas des roches volcaniques, le comptage de points ne peut se faire puisqu'une partie de la roche n'est pas cristallisée. On établit alors une norme, c'est-à-dire qu'à partir de la composition chimique de la roche, on établit une minéralogie virtuelle qui serait celle de la roche, si celle-ci avait cristallisée entièrement (Minéraux normatifs).

d- Classification des roches ultrabasiques (voir figure)

Les roches ultrabasiques sont classées selon leurs teneurs en olivine et pyroxène (OPX et CPX). (*Figure*)

6-2- Utilisation des éléments majeurs dans les processus pétrogénétiques des roches magmatique

a- Les Diagrammes binaire (Harker, 1909 ; *figure*)

Les Diagrammes binaire (x- y) ont été utilisés par Alfred Harker depuis 1909, ils permettent de montrer l'évolution des magmas lors de la cristallisation fractionnée.

Dans une suite de roche, les éléments sont projetés en fonction d'un indice de différenciation (SiO₂, MgO, mgi ...). Lorsqu'un trend d'une suite de roches montre une dispersion, la contamination ou l'altération sont à soupçonnées.

b- Diagramme TAS (*figure*) : permet de distinguer en particulier les séries alcalines des séries subalcalines.

c- Diagramme AFM : permet de distinguer la série tholéiitique de la série calco-alcaline. (*Figure*)

CHAPITRE II

ELEMENTS EN TRACES ET MODELS PETROGENETIQUES

Il s'agit de mettre en équation le comportement des éléments en traces lors des processus pétrogénétiques.

I- Généralité sur les éléments en traces

1- Classifications

1^{ère} Classification des éléments en traces

Goldschmidt a donné une classification des éléments en traces selon leur affinité à s'associer avec d'autres éléments :

- Atmosphiles : : H, He ; Ne, Li, Kr ; Xe (inertes)
- Chalcophiles (khalkos =Cu): Cu, Zn, Cd, Hg....
- Sidérophiles (sidéros = fer) : Au, Ni, Cr, Co ...

2^{ème} Classification des éléments en traces

Elle est basée sur la structure électronique des éléments (*tableau et figure*).

Pour les éléments de transition, la couche d, dans le cas des métaux de transition, et la couche f, dans le cas des lanthanides et les actinides, sont partiellement remplies.

1^{ère} série de transition : Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn couche **d**

2^{ème} série de transition: Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd couche **d**

3^{ème} série de transition: **La** Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg couche **f**

4^{ème} série de transition: actinides (Th + U - les plus importants) couche **f**

3^{ème} classification des éléments en traces

2- Quelques remarques

- Ni**, de rayon ionique proche de celui du Mg et de valence 2, se substitue aisément à celui-ci dans l'**olivine**. La cristallisation de l'olivine est donc marquée par un appauvrissement du liquide en Ni.
- Cr**, trivalent, ne peut entrer dans l'olivine. Par contre il entre aisément dans le réseau du **clinopyroxène**, capable de substitutions **Al³⁺** et **Fe³⁺**

Si l'olivine est seule présente au liquidus, le liquide s'enrichira en Cr, puis lorsque le Cpx commencera à cristalliser, la teneur en Cr du liquide commencera à chuter.

- Eu²⁺** entre aisément avec le **Sr** dans le réseau de **plagioclase** en remplacement du **Ca**.

- ❑ **Y**, comme les Terres Rares lourdes, entre facilement dans le réseau de l'**apatite**.
- ❑ **Nb** et **V**, **Cr** ont une forte affinité pour les oxydes de fer, la **magnétite** ou l'**ilménite**.

Ces éléments sont donc compatibles avec le solide

- ❑ **Zr** n'a qu'une faible affinité pour toutes ces phases minérales hôtes. Dans le liquide, la concentration en **Zr** croît jusqu'à apparition d'une phase particulière, le zircon ($Zr[SiO_4]$).
- ❑ **Nb** peut lui aussi être considéré comme tel si la magnétite n'est pas fortement cumulée, Il attendra alors la cristallisation de la **biotite**.

Ces éléments sont incompatibles (avec les solides formés) **ou hygromagmatophiles** (qui aime les volatils et le magma).

On distingue des minéraux compatibles et d'autre incompatibles ou *hygromagmatophiles* et restent donc dans le liquide. Le comportement général des éléments incompatibles est lié soit à :

- leur très grosse taille (LILE= *large ion lithophile element*) ;
- leur charge élevée (HFSE= *high field strength element*);
- forte tendance à constituer des anions complexes dans le liquide, qui ne peuvent être intégrés dans les structures silicatées (U, Th, K).

II- Notion de coefficient de partage

1- Définition

Système magmatique = phase liquide (*magma*) + phase solide (*minéraux*).

Si on admet que ces deux phases sont en équilibre, on peut écrire :

$$a_i = \gamma_i C_i$$

$$a_l = \gamma_l C_l$$

Avec C = concentration de l'élément considéré dans solide i ou liquide l

a = activité de l'élément considéré dans le solide i ou le liquide l

γ = coefficient d'activité de l'élément dans le solide i ou dans le liquide l

Le coefficient de partage $D_i = a_i / a_l$

$$= \gamma_i C_i / \gamma_l C_l$$

Si on s'adresse à un élément en trace ($cc < 0.1\%$) qui suit la loi des grandes dilutions (loi de Henry).

$$\gamma_i = \gamma_l$$

donc $D_i = C_i / C_l$

Avec : C_i = concentration de l'élément dans le minéral i

C_l = concentration de l'élément dans le liquide l

Notation

$$D^{Ni}_{ol/liq} ; D^{REE}_{pl/liq}$$

2- Eléments compatibles /incompatibles

- $D_i > 1$: **compatible** ; préférence pour le **minéral**
- $D_i < 1$: **incompatible** ; préférence pour le **liquide**

Exemple

Dans une roche basique, la teneur en Sr dans le plagioclase est de 500ppm et dans la matrice est de 125ppm. Le Sr est donc 4 fois plus riche dans le solide (plagioclase) que dans le liquide (matrice). Il est dans ce cas compatible par rapport au plagioclase.

3- Détermination de D (tableaux)**Systeme naturel**

Consiste à séparer les phénocristaux de la mésostase dans un basalte par exemple et les analyser séparément (Philpotts & schneitzler , 1970).

- Broyer la roche et séparer les phénocristaux de la mésostase (magnétisme, densité);
- Analyser séparément la mésostase et les minéraux.
- déterminer le CC des éléments dans les minéraux C_i
- déterminer le CC des éléments dans la mésostase C_l
- Calculer $D = C_i / C_l$

Systeme expérimental

Ici on fait fondre une roche dont la composition est connue. Après refroidissement et solidification, on sépare minéraux et mésostase. On mesure la concentration de l'élément i dans le minéral et dans la mésostase.

!! L'avantage ici, il devient très facile de contrôler les paramètres thermodynamiques (P, T, P_{O_2}) et composition chimique.

Limites d'applications

- Ne s'applique qu'aux éléments en traces ;
- Liquide et solide doivent être en équilibre. Il faut déterminer les matériaux sur lesquels on peut l'utiliser (observation pétrographique au microscope). Si auréole réactionnelle où phénocristaux zonés, on n'a pas équilibre.

4- Facteurs influents sur D

a- Composition chimique est de loin c'est le facteur le plus important

- $D^{Sr}_{pl/liq}$ augmente avec l'acidité des plagioclases
- $D^{Ni}_{ol/liq}$ augmente lorsque le rapport Fe/Mg du liquide augmente

b- Température : selon les minéraux et les éléments, la température peut influencer sur D_i . $\log(D)$ du Sr dans les plagioclases augmente avec la température.

c- Pression : son influence est assez négligeable, néanmoins elle peut avoir une influence sur D de l'Eu entre plagioclases et liquide.

!! D peut évoluer au cours d'un même processus.

III – Modèle de fusion partielle

Processus mantellique essentiellement, produit la totalité de magma basaltique en faisant fondre au départ un solide multiphasé (pyrolite). C'est toujours une **fusion partielle** engendrée par un liquide et un résidu solide. On distingue plusieurs modalités en fonction de la dynamique du système :

- Fusion à l'équilibre
- Fusion en déséquilibre

1- Fusion à l'équilibre (Batch melting)

a- Principe

Fusion partielle de la pyrolite en une seule étape. Les deux phases (solide et liquide) restent en contact et en équilibre permanent jusqu'à ce que la quantité de liquide en fusion soit suffisamment importante pour lui permettre sa migration.

b- Équation de la fusion à l'équilibre (Shaw, 1970)

$$(1) \quad C_L = C_0 / [D_0 + F(1-P)]$$

$$(2) \quad CR_s = C_l (D_0 - FP)/(1-F)$$

Avec

C_L = Concentration de l'élément dans le liquide L à l'instant t

CR_s = CC de l'élément dans le solide résiduel

C_0 = concentration de l'élément dans le solide initial

$D_0 = \sum_i D_i X_{i,0}$ = coefficient de partage global de l'assemblage minéralogique initial

D_i = coefficient de partage entre le minéral i et le liquide L

$X_{i,0}$ = % pondéral du minéral i dans le solide initial

$P = \sum_i D_i X_{i,l}$ = coefficient de partage global des minéraux contribuant au liquide

$X_{i,l}$ = pourcentage pondéral selon lequel le minéral i fond

F = pourcentage pondéral du liquide obtenu (F = 0 → 1)

Cas particulier : cas où les minéraux fondent dans les mêmes proportions que les proportions de départ, Cad : $D_0 = P$, on parle alors de **fusion modale**.

$$(1') \quad C_L = C_0 / [D_0 + F(1-D_0)]$$

Simplification

Si $D_0 \ll 1$ donc $C_L = C_0/F$

Si $D_0 \gg 1$ donc $C_L = C_0/D_0$; (F étant $\ll 1$)

c- Comportement des éléments en traces selon D (figure)

$D > 1$ compatible, l'élément reste piégé dans le solide → courbe ascendante

$D < 1$ incompatible, l'élément se concentre dans les 1^{ères} gouttes formées → courbe descendante

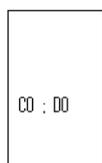
$D = 1$, l'élément est indifférent entre le liquide et le solide → droite

2- Fractional Melting ou fusion fractionnée (pour mémoire)

a- Principe

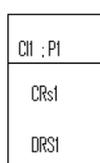
C'est un processus évolutif dans le temps. Les liquides sont successivement extraits de la phase solide. Ils vont migrer indépendamment ou se regrouper dans une chambre magmatique.

Pas 1

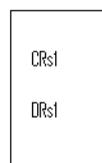


Solide 1

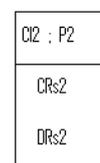
Pas 2



Résidu solide 1
= solide 2



Solide 2



Résidu solide 2
= solide 3

b- Equations

Expression discontinue : $C_{L,n} = C_{RS, n-1} / [D_{RS, n-1} + F(1 - P_n)]$

Expression continue : $C_L = C_0 / D_0 [1 - PF/D_0]^{(1/P) - 1}$ Shaw 1970

C_L = concentration moyenne du liquide regroupé dans le chambre magmatique

3- Modèles plus complexes

a- Continuous melting

Serait un système actif qui évolue en permanence, comme le fractional melting dans lequel une fraction du liquide produit s'échappe, tandis que l'autre partie reste dans le solide et se solidifie ; l'ensemble peut fondre de nouveau.

b- Dynamic melting

Combinaison entre Continuous melting et Batch melting. Ils interviennent simultanément.

IV- modèles de cristallisation fractionnée

Le liquide va transiter dans une chambre magmatique, avec la perte de chaleur, va donner donc un certain nombre d'espèces de minéraux.

Au cours de la cristallisation, on a un changement de la composition du liquide : c'est la différenciation magmatique. On peut suivre et quantifier ces liquides grâce aux éléments en traces.

1- Cristallisation fractionnée simple

a- principe

On admet qu'au fur et à mesure de leurs formations, les cristaux sont séparés du liquide, ils forment donc un cumulât.

b- Equations

$$C_l = C_{l,0} F^{(D-1)}$$

C_l : concentration de l'élément trace dans le liquide résiduel

$C_{l,0}$: concentration de l'élément trace dans le liquide du départ

F : % du liquide résiduel

$D = \sum_i D_i x_i$: coefficient pondéral global

x_i : % pondéral dans le cumulât

$$C_s = C_{l,0} (1 - F^D) / (1 - F)$$

C_s : concentration moyenne de l'élément dans le cumulât.

Simplification Si $D \ll 1 \rightarrow C_l = C_{l,0} / F$

c : Limites

Ce processus n'est valable que si le temps de cristallisation fractionnée est très court. La diffusion des éléments en traces est donc nulle. Dans la nature le temps d'équilibre liquide - solide est très court.

d - Comportement des éléments en traces selon D (figure)

La seule différence avec la fusion partielle, F varie de 1 à 0

$D < 1$: Enrichissement progressif dans le liquide résiduel

$D > 1$: Enrichissement progressif dans le cumulât

En résumé : deux grands groupes d'éléments :

$D > 1$: grande affinité pour le solide : **compatible**

$D < 1$: grande affinité pour le liquide = **incompatibles**

Remarque: La notion de compatibilité est relative, un élément peut être compatible par rapport à un minéral et incompatible par rapport à l'autre.

2- cristallisation fractionnée à l'équilibre (pour mémoire)

$$C_I = C_{I,0} / [1 + (1 - F)(D-1)]$$

3- modèles plus complexes (pour mémoire)

a- Mélange de magmas

Phénomène très fréquent au niveau des zones de subduction.

$$C_{LM} = C_{L1} \alpha + C_{L2} (1 - \alpha)$$

C_{LM} = concentration de l'élément dans le mélange

C_{L1} = concentration de l'élément dans le magma 1

C_{L2} = concentration de l'élément dans le magma 2

α = % pondéral du liquide 1

b- Contamination

Phénomène très fréquent dans le cas du magmatisme continental en particulier.

$$\text{Avant la différenciation : } C_L = [C_{L0} \alpha + C_c (1 - \alpha)] F^{D-1}$$

$$\text{Après la différenciation : } C_L = C_{L0} F^{D-1} \alpha + C_c (1 - \alpha)$$

Si on a contamination en même temps que la différenciation, plus la différenciation s'accroît, plus la contamination vient s'imposer au magma initial.

Conclusion:

La répartition des éléments en traces dans les phases minérales va être déterminée par leur structure électronique et de l'organisation structurale des phases solide ou liquides susceptible d'accueillir cet élément. C'est l'objectif du chapitre suivant.

CHAPITRE III

PARAMETRES DE DISTRIBUTION DES ELEMENTS EN TRACES DANS LES DIFFERENTES PHASES DES SYSTEMES MAGMATIQUES

I- Facteurs classiques : facteurs géométriques et électrostatiques

1- Règles de Goldschmidt

- (1) Lorsque deux ions de même R_i et de même charge sont en compétition pour occuper un site donné dans la structure cristalline, leurs teneurs dans le minéral seront proportionnelles à leurs teneurs dans le liquide.
- (2) Si deux ions ont même charge mais des R_i différents, c'est le plus petit qui va rentrer préférentiellement dans le site, à condition que la différence des deux rayons ionique n'excède pas 15%.
- (3) Si deux ions de même R_i mais de charge différente, c'est toujours le plus fortement chargé qui rentre en premier.

2- Facteurs géométriques

(4) Règle de Pauling

Autours de chaque cation sont disposés des anions qui occupent les sommets d'un polyèdre. La nature du polyèdre de coordination est déterminée par le rapport R_a/R_c .

Chaque cation est entouré d'un maximum d'anions, compte tenue de leurs rayons et leurs valences. Ce nombre détermine la coordinance.

b- Limite d'application des facteurs géométriques

Dans les minéraux, les liaisons sont rarement 100% ioniques ou 100% covalente. Le caractère ionique va dépendre de la différence de l'électronégativité entre cation et anion ; d'où la 5^{ème} règle : règle de **Ringwood**

(5)- Entre deux ions de même charge et de même R_i , celui qui est le moins électronégatif rentre en premier (en se déplaçant vers la droite et/ou vers le haut l'électronégativité augmente).

3- Facteurs électrostatiques

Un édifice cristallin stable doit être neutre : nb de charges (-) = nb de charges (+)

Conséquence : la substitution d'un élément par un autre est d'autant plus difficile que la différence de charge est plus grande.

4- quelques exemples d'application des règles de Goldschmidt : leurs limites

a- Prépondérance des facteurs géométriques

Alcalin et alcalinoterreux

Rb⁺ (1.57 Å) ; Ba²⁺ (1.44 Å) ; Cs⁺ (1.78 Å) remplacent souvent le **K⁺ (1.46 Å)** dans les FK.

Le rayon ionique est élevé, ils ne peuvent donc pas s'incorporer dans n'importe quel site. Ils vont s'insérer dans des sites à coordinance élevée (8 ou 12) → feldspaths potassiques et micas.

Sr²⁺ (1.21 Å) remplace facilement le **(Ca²⁺ (1.08 Å) et Na⁺ (1.07 Å)** dans les plagioclases.

→ Tous ces éléments ont un $D_i > 1$ vis-à-vis des feldspaths.

Les éléments de la 1^{ère} série de transition : tous ont un R_i faible $0.7 < R_i < 0.83$, ils rentrent donc surtout dans le site octaédrique.

Cu⁺⁺ (0.83 Å), Sc³⁺ (0.83 Å) : remplacent le **Fe²⁺ (0.86 Å)**

Ni²⁺ (0.7 Å), Cr³⁺ (0.7 Å) : remplacent le **Mg²⁺ (0.80 Å)**

→ Tous ces éléments ont un $D_i > 1$ dans les ferromagnésiens.

b- influences des facteurs électrostatiques

- On a vu que le **Ba²⁺** remplace le **K⁺** ; en fait, il rentre plus facilement dans les structures cristallines que **K⁺**, ce dernier rentre en fin de cristallisation (règle 3)

Le rapport **Ba²⁺/K⁺** diminue au cours de la cristallisation ; les biotites dans les pegmatites ont un pourcentage en K plus élevé que les biotites précoces.

- **Zr⁴⁺, Hf⁴⁺, Th⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, U⁶⁺** ne rentrent jamais dans le réseau cristallin, ils restent préférentiellement dans le liquide. En effet, ils possèdent tous une très forte charge (+4, +5, +6). Ils engendrent un déficit en charge important qui est difficile à compenser.

Remarque

Les éléments de la 1^{ère} série de transition **Cu²⁺ (0.83)** et **Sc³⁺ (0.83)**, compte tenue de leurs charges, devraient remplacer **Fe²⁺** et **Mg²⁺** dans les ferromagnésien (règle de Goldschmidt).

→ Pas toujours le cas, on constate de très grandes variations de D_i (dans un facteur allant de 1 à 100) → Un autre paramètre intervient : **champ cristallin !!**

II – Influence du champ cristallin

1- La théorie du champ cristallin

a- Les éléments de la première série de transition

1 ^{ère} série	Nb électron	Configuration électronique
Sc	21	[Ar] 3d ¹ 4s ²
Ti	22	[Ar] 3d ² 4s ²
V	23	[Ar] 3d ³ 4s ²
Cr	24	[Ar] 3d⁵ 4s¹
Mn	25	[Ar] 3d ⁵ 4s ²
Fe	26	[Ar] 3d ⁶ 4s ²
Co	27	[Ar] 3d ⁷ 4s ²
Ni	28	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Cu	29	[Ar] 3d¹⁰ 4s¹
Zn	30	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²

Configuration électronique des éléments de la première série de transition.

Ces éléments ont une sous couche d, incomplètement remplie. Ils ont des orbitales 4s remplies avant 3d qui correspond à la couche la plus interne.

L'orbitale 3d correspond à un niveau d'énergie supérieur à 4s ; donc 4s rempli avant 3d.

→ Si oxydation : les orbitales 4s sautent les premiers avant les orbitales 3d.

La configuration électronique devient donc [Ar] 3d et donc en contact avec l'anion se trouvent directement sous l'influence du champ cristallin.

Lorsque 3d rempli → Effet stabilisant.

b- Influence du champ cristallin sur les orbitales 3d

?? Stabilisation

En fonction de :

- La position des électrons des orbitales 3d par rapport à l'anion,
- Site récepteur (tétraèdre, octaèdre, ...)

→ Ils peuvent être stabilisés ou non.

2- Application de la théorie du champ cristallin : le coefficient de partage des éléments de la 1^{ère} série (figures)

- Dans les plagioclases, D des éléments de la 1^{ère} série de transition < 1 ; dans les ferromagnésiens, la courbe présente deux maxima correspondant au Cr, Ni (valable aussi pour le Co). Parallèlement, l'énergie de stabilisation maximale Δ_0 dans les ferromagnésiens correspond au Cr et au Ni.

Interprétation : Les éléments de la première série de transition rentrent en général dans un site octaédrique (coordination 6); ces éléments n'entrent pas dans les plagioclases ou les sites disponibles sont de coordination 8 et 12.

Les éléments qui bénéficient de stabilisation dans le site octaédrique ont un $D > 1$ alors que les éléments qui ne bénéficient pas de stabilisation par le champ cristallin présentent un coefficient de partage $D < 1$ (Ti, V, Cu, Zn) ou de l'ordre de 1 (Mn, Fe). **De manière générale, un cation rentrera d'autant plus facilement dans un site cristallin qui lui sera d'avantage stabilisé.**

3- Les éléments de la 2^{ème} et 3^{ème} série de transition

Il n'est pas possible de déterminer le D de ces éléments de la même manière que pour les éléments de la première série de transition : deux raisons : (1) problème d'analytiques : problème de détection de teneurs très faibles ; (2) problème de séparation de phase. A défaut de disposer de mesure de D, on se contente de les classer suivant leurs concentrations dans les basaltes.

CHAPITRE IV

LES ELEMENTS DE TRANSITION ET IDENTIFICATION DES PROCESSUS MAGMATIQUES

I- Normalisation aux chondrites (Caryell et Masuda, 1963)

Principe

Représenter en ordonné log (CC des REE dans roches/concentration des REE dans la chondrite moyenne) en fonction de REE à Z croissant. Cette représentation présente un double intérêt :

(1) Eviter l'effet de Oddo et Harkins (Z paire sont plus abondant que Z impaire) ; d'où la courbe en dents de scie ;

(2) Visualiser l'abondance relative des éléments par rapport à une abondance de référence qui à une signification géologique précise. La chondrite représente la composition du manteau avant sa différenciation.

Les courbes obtenues sont appelées spectre de REE (Patterns of REE). Elles permettent de visualiser l'enrichissement ou l'appauvrissement en REE de tel ou tel roche par rapport à la chondrite (figures).

II- Les éléments à fort coefficient de partage

On s'intéresse aux éléments de la 1^{ère} série de transition et particulièrement au Ni, Co et Cr

1- Fusion partielle : identification de Matériaux du Manteau supérieur et du liquide basaltique primaire.

On teste les variations de Ni, Co et Cr dans le liquide primaire et dans le résidu solide pour différents modèles de fusion et différentes composition de la pyrolite (*figures*).

Pyrolite 1 : 50 % Ol, 25% Opx, 20%Cpx et 5% spinelle → courbe **A**

Pyrolite 2 : 55 % Ol, 30% Opx, 12%Cpx et 5% spinelle → courbe **B**

Batch melting: → courbe a

Fractional melting : → courbe b

(*Figures*) - ces trois éléments Ni, Co (Cr) ont la même composition dans tous les résidus solides et liquides quelque soit la pyrolite de départ, le modèle de fusion partielle et le taux de celle-ci. Ils font donc un excellent moyen de reconnaître les liquides basaltiques primaires.

Remarque : d'autres paramètres peuvent nous renseigner sur la différenciation des basaltes.
 $Mgi = Mg_v$; $Mgi = \frac{Mg^{2+}}{(Mg^{2+} + Fe^{2+})}$

Lorsque $Mgi = 0,7 \rightarrow$ liquide primaire

2- Cristallisation fractionnée

a- Spectres de normalisation à la chondrite (Figure)

Co, Ni, Cr ont un coefficient de partage D très élevé vis à vis des ferromagnésiens et faible par rapport aux feldspaths. Lors de la cristallisation fractionnée d'un magma mantellique, les premières roches à être formées seront très riches en ferromagnésiens, elles vont donc pomper un maximum de Cr, Ni et Co, ce sont des roches ultrabasiques. Lorsqu'on passe d'une roche ultrabasique à une roche acide, on aura un creusement progressif de l'anomalie négative en (Co, Cr, Ni) qui s'appauvrissent dans le liquide résiduel.

b- Diagrammes élément fort D – faible D

Chute rapide de Cr, Ni et Co alors que l'élément le plus incompatible (exemple Th) va progressivement s'enrichir dans le liquide résiduel. Ce dernier constitue donc un véritable indice de différenciation. Voir figures : Ni, Cr & Co = f(Th)

III- Élément à faible coefficient de partage D

Cas de la 2^{ème} et 3^{ème} série de transition essentiellement

1- Ree et autres éléments incompatible : Géochimie comparé

a- Particularité des REE

Masse

Ree : 15 éléments : La (57) Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu (71)

LREE : Light rare earth elements = terres rares légères : La \rightarrow Sm

HREE : heavy rare earths elements = terres rares lourdes : Sm \rightarrow Lu

Rayon ionique (Figure)

Du La au Lu, Z augmente régulièrement de La(57) à Lu(71) parallèlement le Ri diminue de La (1.06) à Lu (0.85). La figure compare l'évolution du Ri des REE par rapport à celui des éléments de la 1^{ère} série de transition.

Configuration électronique

Elles possèdent toutes deux sous couches (4f et 5d) incomplètement remplies. Les sous-couches 4f et 5d ayant le niveau énergétique très proches et supérieur à celui de 6s². La sous couche 6s² sera donc remplie avant 4f et 5d.

Élément	Symbole	Z	Configuration
Lanthane	La	57	[Xe] 4f ⁰ 5d ¹ 6s ²
Cérium	Ce	58	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²
Praséodyme	Pr	59	[Xe] 4f ² 5d ¹ 6s ²
Néodyme	Nd	60	[Xe] 4f ³ 5d ¹ 6s ²
Prométhium	Pm	61	[Xe] 4f ⁴ 5d ¹ 6s ²
Samarium	Sm	62	[Xe] 4f ⁵ 5d ¹ 6s ²
Europium	Eu	63	[Xe] 4f ⁶ 5d ¹ 6s ²
Gadolinium	Gd	64	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Terbium	Tb	65	[Xe] 4f ⁸ 5d ¹ 6s ²
Dysprosium	Dy	66	[Xe] 4f ⁹ 5d ¹ 6s ²
Holmium	Ho	67	[Xe] 4f ¹⁰ 5d ¹ 6s ²
Erbium	Er	68	[Xe] 4f ¹¹ 5d ¹ 6s ²
Thulium	Tm	69	[Xe] 4f ¹² 5d ¹ 6s ²
Ytterbium	Yb	70	[Xe] 4f ¹³ 5d ¹ 6s ²
Lutécium	Lu	71	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

Les REE dans leur configuration électronique idéale, sont toutes trivalentes (cad. 5d¹ et 6s² qui partent les premiers en cas d'oxydation). La sous couches f se trouvant en position très interne protégés totalement du champ cristallin.

Configuration électronique réelle des REE

Certaines REE ne sont pas toujours trivalents !!

Ex : Ce³⁺ : [Xe] 4f¹ 5d¹ 6s² ; si 4f instable et si oxydation → Ce⁴⁺

Ex : Eu³⁺ : [Xe] 4f⁶ 5d¹ 6s² si 4f Stable : [Xe] 4f⁷ 6s² et si oxydation → Eu²⁺

b- Les spectres de REE

Pour chaque roche, on calcule le rapport de la composition en un élément des REE par rapport à sa teneur dans la chondrite (exemple de calcul ci-dessous).

	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
Roche 1	9,9	23,7	4,66	1,39	1,1	4,8	0,84
Roche 2	8,6	20,8	4,06	1,45	1,08	4,58	0,76
Chondrite	0,33	0,88	0,181	0,069	0,047	0,2	0,034
	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
R1	30	26,93	25,75	20,14	23,40	24,00	24,71
R2	26,06	23,64	22,43	21,01	22,98	22,90	22,35

d- Les spectres élargis

Consiste à insérer d'autres éléments incompatibles dans le spectre de terres rares, mais à condition que ces éléments aient des propriétés proches de ces dernières.

- Hf (Z = 72) et Ta (Z = 73) suivent directement les lanthanides dans le tableau périodique, et leur R_i est inférieur à celui du Lu
- R_i du Zr est proche de celui de l'Hf (juste au dessous) ; idem pour Nd et Ta

On peut donc insérer d'autres éléments en traces dans les REE.

- Y, Zr, Nb
- Hf, U
- Ti

Tous ces éléments sont lithophyles, on les classe donc par degrés d'incompatibilité décroissant relativement aux REE ; on obtient alors le classement :

Rb – Th(U) – Ta – Nb – La – Ce – Zr – Hf – Sm – Ti - Eu – Tb – Y – Yb – Lu

On construit alors des diagrammes (*Figure*) de type REE élargies = spectres élargies = extended patterns = spidergrams.

2- Notion d'hétérogénéité du manteau : nature des sources mantelliques

A- Nature chondritiques du manteau (*figures*)

On s'intéresse aux éléments de degrés d'incompatibles très proches. On a porté dans ces diagrammes (*figures*) des basaltes océaniques de plusieurs endroits et de tout âge ; on obtient toujours une droite qui passe par l'origine ; c'est la signature de la nature mantélique du magma originelle.

Les corrélations obtenues pour chaque couple d'éléments témoignent de leur très faible fractionnement l'un vis-à-vis de l'autre au cours des processus magmatiques : (1) quelque soit le modèle fusion partielle et quelque soit le modèle cristallisation fractionnée

B- mise en évidence de l'apparition de l'hétérogénéité dans le manteau

Pour mettre en évidence l'hétérogénéité du manteau, il faut des éléments incompatible, mais à propriété chimique légèrement différentes pour qu'ils puissent fractionner.

Ex (*Figures*) : La /Ta ; **Ta/Th** ; La/Th.

- On remarque que les basaltes continentaux s'écartent de l'enveloppe ainsi que ceux de la subduction.

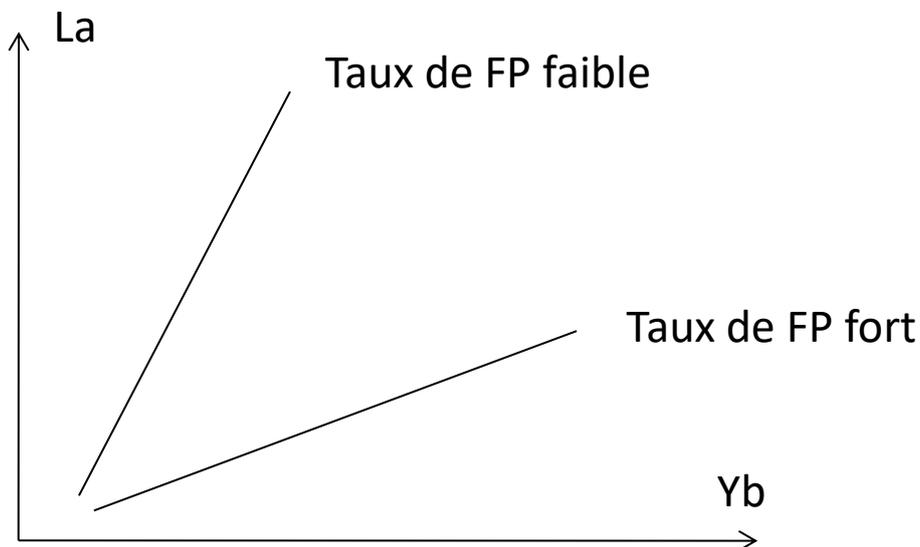
- La mise en évidence de l'hétérogénéité du manteau est corrélable avec le contexte géodynamique de mise en place.

C- Fusion partielle

a- Diagrammes CH+ = f(CH-)

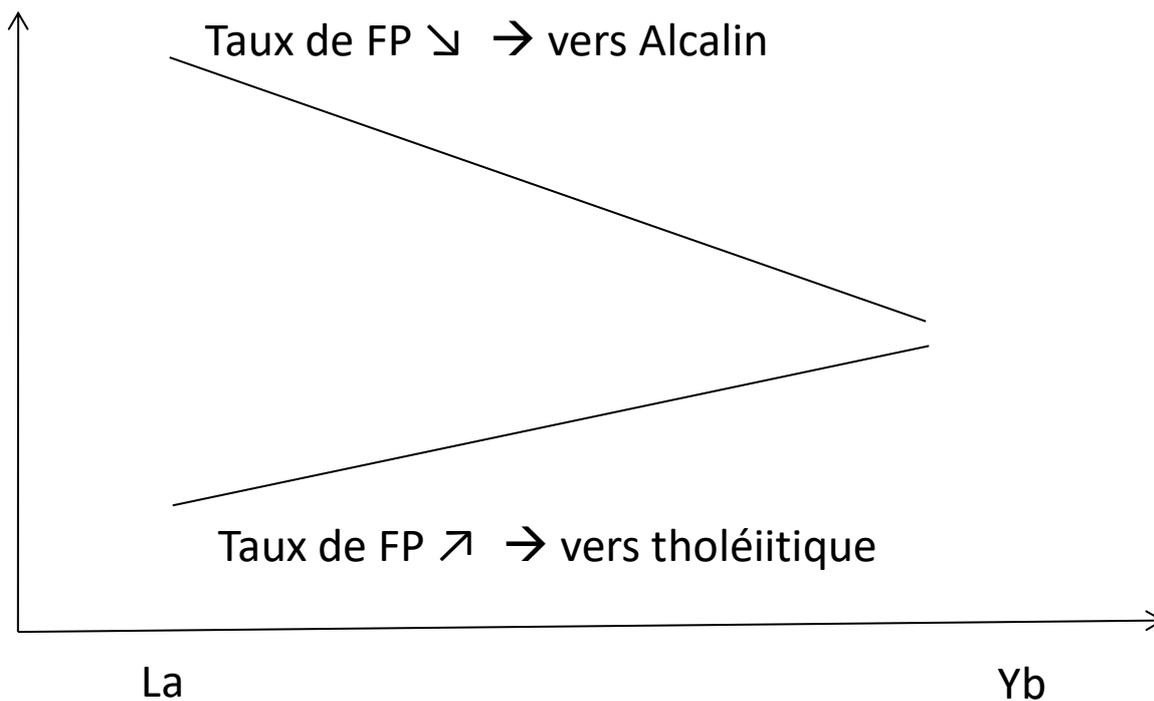
On choisit des éléments incompatibles les plus contrastés possibles ; (La – Yb) par exemple.

Ce type de diagrammes permet de distinguer différents magma issus de la même source et ayant subi des taux de fusion partielle différents.



b- spectres de REE

La pente des spectres de REE nous renseigne sur le taux de fusion partielle et donc de la profondeur ou à eu lieu celle-ci.



- plus le taux de FP est \searrow , plus les spectres sont enrichies LREE, + le niveau de FP est profond
- plus le taux de FP est \nearrow , plus les spectres sont appauvris en LREE, + le niveau de FP est - profond

On calcule alors le rapport $(La/Yb)_n$; celui-ci est caractéristique de chaque type de série magmatique. Les roches de la série alcaline possèdent un rapport élevé, les séries tholéitiques par contre montrent un rapport plus faible. Les MORB normaux ont un rapport < 1 .

D- Cristallisation fractionnée

Spectres de REE

Spectres de REE parallèles \rightarrow roches issus du même magma initial.

Spectres de REE du volcanisme de la Chaîne des Puys.