

Géochimie

2em stu univercité de jijel

I- Définitions et notions liées à l'atome

I.1- Définitions

En étudiant la terre, les géologues utilisent plusieurs méthodes qui font appel à des données qui peuvent être physiques, mathématiques, biologiques ou chimiques. Quand le géologue utilise les données chimiques pour étudier la terre, on parle alors de **géochimie**.

La géochimie peut donc être définie comme une science qui a essentiellement pour buts :

- La détermination de l'**abondance** des éléments chimiques dans la terre.
- D'étudier la **distribution** et la **migration** des éléments chimiques dans la croûte terrestre, l'hydrosphère et l'atmosphère et dans les minéraux et les roches,
- De découvrir les **principes** qui gouvernent la distribution et la migration des éléments chimiques.

I.2- Notions liées à l'atome

I.2.1- Les composants de l'atome

L'atome consiste en :

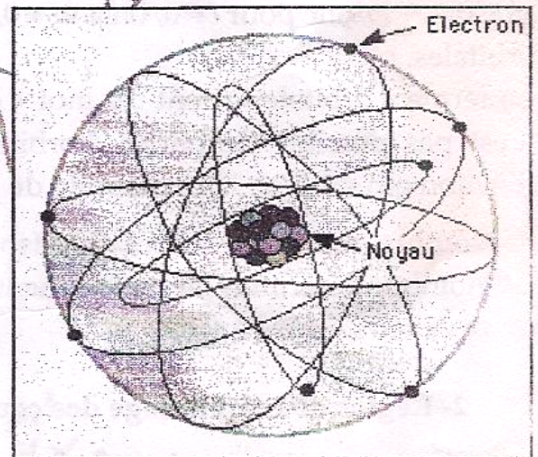
☐ un **noyau central** composé par

- un certain nombre Z de **protons** (charge positive) et
- un nombre N de **neutrons** (aucune charge).

☐ des **électrons** (charge négative) qui gravitent autour du noyau.

Toute la masse est concentrée dans le noyau, les électrons ayant une masse négligeable. La **masse atomique** ($A = Z + N$) d'un atome est donc donnée par la masse du noyau, soit le nombre de protons + le nombre de neutrons. Chaque atome possède un **numéro atomique** qui est donné par le nombre de protons (Z).

Exemple : $^{23}_{11}\text{Na}$: $Z=11$, $A=23$, $N=A-Z=12$



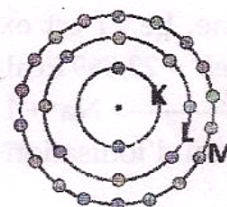
I.2.2- Notions liées aux électrons

I.2.2.1- Les nombres quantiques

La position d'un électron autour d'un noyau peut être définie par quatre paramètres appelés **Nombres quantiques**.

Nombre quantique principal « n »

C'est un nombre qui peut prendre toutes les valeurs entières positives ; c'est à dire n entier supérieur ou égal à 1 ; $n = 1, 2, 3, 4, 5$. Ce nombre peut aussi être désigné par des lettres : K, L, M, N, O, ... A chaque valeur de n correspond une couche électronique désignée par une lettre ($n = 1$: couche K, $n = 2$: couche L, $n = 3$: couche M, $n = 4$: couche N, $n = 5$: couche O, $n = 6$: couche P, $n = 7$: couche Q). Les électrons qui ont la même valeur de n appartiennent à la même couche.



K : 2 électrons
L : 8 électrons
M : 18 électrons
N : 32 électrons
O : 50 électrons
P : 72 électrons

b- Nombre quantique secondaire « ℓ »

La valeur de ℓ dépend de celle de n . A une valeur donnée de n , correspond les valeurs de ℓ : 0, 1, 2, 3, 4, ... (n - 2), (n - 1) ; c'est à dire $0 \leq \ell \text{ entier} \leq n - 1$. En général ℓ ne dépasse jamais la valeur de 3. Pour chaque valeur de ℓ , correspond une sous-couche désignée par une lettre ($\ell = 0$: sous-couche s, $\ell = 1$: sous-couche p, $\ell = 2$: sous-couche d, $\ell = 3$: sous-couche f).

Nombre quantique secondaire	
ℓ	lettre
0	s
1	p
2	d
3	f

c- Nombre quantique magnétique « m »

Le nombre quantique magnétique peut prendre toutes les valeurs comprises entre -1 et +1, c'est à dire $2\ell + 1$ valeurs.

Exemple pour $n = 2$: couche L

$0 \leq \ell \text{ entier} \leq n - 1$, donc $\ell = 0, 1$, pour $\ell = 0$ on a la sous-couche « s » et pour $\ell = 1$ on a la sous-couche « p ».

$-1 \leq m \leq +1$ donc pour $\ell = 0$, on a $m = 0$, on a 1 orbitale et pour $\ell = 1$, on a $m = -1, 0, +1$, on a donc 3 orbitales.

Le terme « orbitale » vient du mot « orbite », mais nous savons qu'en mécanique quantique il n'est pas possible de parler d'orbite c'est-à-dire de trajectoire. L'orbitale désigne donc une fonction qui désigne la probabilité de présence de l'électron en un point.

Nombre quantique de rotation (spin) s

Ce nombre détermine le mouvement de rotation de l'électron sur lui-même. Il peut prendre deux valeurs $-1/2$ ou $+1/2$.

2- Règles de remplissage des couches électroniques

Le remplissage des couches électroniques

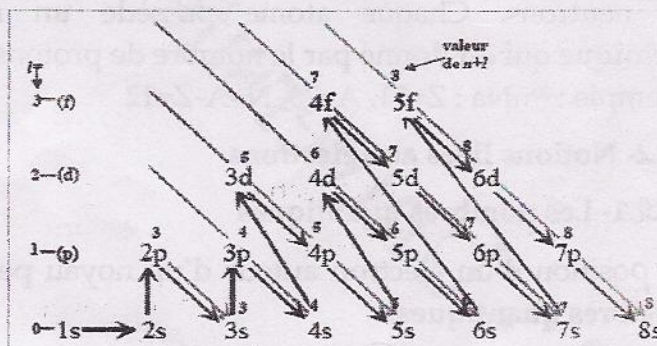
obéit à un certain nombre de règles

1^{ère} règle : Principe d'exclusion de Pauli

2^{ème} règle : Principe de stabilité

3^{ème} règle : Règle de Hund

4^{ème} règle : Règle de Klechkowski



1 Le potentiel d'ionisation PI

Le potentiel d'ionisation d'un atome (PI) est l'énergie nécessaire pour arracher un ou plusieurs électrons à cet atome. Le PI est exprimé en électrons-volts (eV) ou en kilocalories par moles (kcal/moles) avec $1 \text{ eV} = 23,069 \text{ kcal/moles}$.

Exemples : $^{11}\text{Na} \longrightarrow \text{Na}^+ + 1 \text{ e} + E_1$ avec $E_1 = +5,14 \text{ eV}$

La valeur du potentiel d'ionisation est donc une mesure de l'aptitude des atomes à perdre des électrons.

1.2.4- Electronégativité

L'électronégativité mesure la tendance d'un atome à prendre des électrons en présence d'un autre atome.

Soit une réaction chimique impliquant deux atomes A et B : $A + B \longrightarrow A^- + B^+$

A^- : est un anion, il a gagné un électron, il a donc une affinité électronique plus élevée,

B^+ : est un cation, il a perdu un électron, il a donc une affinité électronique plus faible, il est électropositif.

I.2.5- Le Nombre d'oxydation (valence électrostatique)

Le nombre d'oxydation (valence) désigne la charge d'un atome impliqué dans une réaction chimique. L'oxydation correspond à une augmentation du nombre d'oxydation ; c'est à dire à une perte d'électrons. La réduction correspond à une diminution du nombre d'oxydation, c'est à dire à un gain d'électrons.

Exemple : $HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$: H^+ a perdu un électron : il a été oxydé ; Cl^- a gagné un électron : il a été réduit.

I.2.6- Les liaisons chimiques

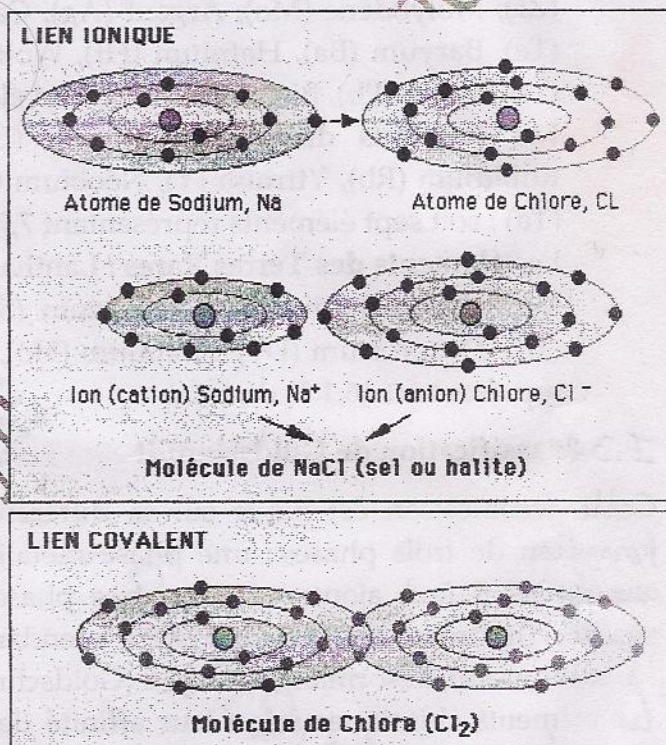
a- La liaison covalente : ce type de liaison est caractérisé par la mise en commun de un ou plusieurs électrons des atomes liés.

Exemple : Cl_2 ^{17}Cl : (2 + 8 + 7 : 7 électrons sur la dernière couche)

b- La liaison ionique : dans le cas d'une liaison ionique, les électrons ne sont pas mis en commun, mais ils sont transférés d'un atome à l'autre.

Exemple $NaCl$: $Na \longrightarrow Na^+ + 1e$
 $Cl + 1e \longrightarrow Cl^-$

c- La liaison métallique : pour un métal à l'état solide, les atomes sont très rapprochés et les électrons les plus externes entrent dans la sphère d'influence d'autres atomes. On peut alors admettre que les électrons externes deviennent des électrons communs à tous les atomes.



II- Classification géochimique des éléments

Toutes les classifications géochimiques sont basées sur le système périodique de Mendeleïev parce que le comportement des éléments dépend de leur position dans le tableau. Le but principal de ces classifications est de donner une explication au comportement d'un élément dans un processus naturel et d'expliquer ses associations avec d'autres éléments.

Il existe plusieurs classifications, les plus importantes sont :

- la classification de Vernadsky
- la classification de Goldschmidt
- la classification de Fresman

1- Classification de Vernadsky

Cette classification est basée sur un certain nombre de principes :

- elle prend en considération la présence ou l'abondance des éléments radiochimiques dans l'histoire de l'élément,

- elle tient compte du caractère du processus chimique,
- elle tient compte de la présence ou de l'absence des combinaisons ou molécules constituées de plusieurs atomes de l'élément.

Il subdivise l'ensemble des éléments du tableau périodique en cinq groupes :

- 1- Les **gaz stables** ou **gaz rares** : He, Ne, Ar, Kr, Xe : cinq éléments qui représentent 5,44 % du total,
- 2- Les **métaux nobles** : Ruthénium (⁴⁴Ru), Rhodium (⁴⁵Rh), Palladium (⁴⁶Pd), Osmium (⁷⁶Os), Iridium (⁷⁷Ir), Platine (⁷⁸Pt) et or (⁷⁹Au) soit sept éléments qui représentent 7,71 % du total,
- 3- Les **éléments cycliques** : Hydrogène (H), Bore (B) Béryllium (Be), Carbone (C), Azote (N), Oxygène (O), Fluore (F), Sodium (Na), Magnésium (Mg), Aluminium (Al), Silicium (Si), Phosphore (P), Soufre (S), Chlore (Cl), Potassium (K), Calcium (Ca), Scandium (Sc), Titane (Ti), Vanadium (V), Chrome (Cr), Manganèse (Mn), Fer (Fe), Cobalte (Co) Nickel (Ni), Cuivre (Cu), Zinc (Zn), Germanium (Ge), Arsenic (As), Strontium (Sr), Zirconium (Zr), Molybdène (Mo), Argent (Ag), Cadmium (Cd), Etain (Sn), Antimoine (Sb), Tellure (Te), Baryum (Ba), Hafnium (Hf), Wolfram (W), Rhénium (Re), Mercure (Hg), Thalium (Tl), Plomb (Pb), Bismuth (Bi). Soit 44 éléments représentant 47,92 % du total.
- 4- Les **éléments dispersés** : Lithium (Li), Sélénium (Se), Gallium (Ga), Brome (Br), Rubidium (Rb), Yttrium (Y), Néobium (Nb), Indium (In), Iode (I), Coesium (Cs), Tantale (Ta) ; soit sept éléments représentant 7,71 % du total.
- 5- Les **éléments des Terres Rares** : Lanthane (La), Cérium (Ce), Praséodyme (Pr), Néodyme (Nd), Prométhium (Pm), Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Thulium (Tm), Ytterbium (Yb) ; soit 15 éléments représentant 16,1 % du total.

1.3.2 Classification de Goldschmidt

Cette classification est basée sur la différenciation primaire de la terre qui a abouti à la formation de trois phases : une phase métallique, une phase sulfurée et une phase silicatée auxquelles il faut ajouter deux autres phases : la phase gazeuse (atmosphère) et la phase aqueuse (hydrosphère). Chaque phase a tendance à concentrer un certain nombre d'éléments.

La subdivision désormais classique (Goldschmidt, 1954, "Geochemistry", Oxford Univ. Press) les éléments chimiques selon leur affinité de se regrouper avec des éléments semblables est présentée ci-dessous. Certains éléments sont "omniprésents", se sentent bien dans différents groupes, d'autres appartiennent à un seul clan...

GROUP		Goldschmidt's Classification																VIII A	
1	IIA																	He	
2	Li Be																	Ne	
3	Na Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B	IB	IIB	Al	Si	S	Cl	Ar					
4	K Ca Sc Ti V																	Kr	
5	Rb Sr Y Zr Nb																	Xe	
6	Cs Ba La Hf Ta																		
7	Fr Ra Ac																		
		</																	

1- Les éléments « **atmosphiles** », éléments "volatiles", sont enrichis dans l'atmosphère terrestre.

2- Les éléments « **lithophiles** » ce sont des éléments qui ont une forte affinité pour l'oxygène avec lequel ils se lient soit sous forme d'oxydes soit sous forme de silicates. Ces oxydes et ces silicates se trouvent surtout dans le manteau et dans la croûte terrestre. Ces éléments forment des liaisons ioniques avec l'oxygène et à la silice. Ce sont des éléments électropositifs (perdent un électron) qui forment des liaisons ioniques fortes.

3- Les éléments « **sidérophiles** » : ce sont des éléments qui ont moins d'affinité pour l'oxygène que les éléments lithophiles et ont tendance pour les liaisons métalliques.

4- Les éléments « **chalcophiles** » aiment le cuivre ; en présence d'oxygène et de soufre, ils préfèrent le dernier pour faire des liaisons covalentes. Ils s'associent avec le soufre (S) pour former des sulfures ou avec l'Arsenic (As) pour former les arséniures, avec le Tellure (Te) pour les tellures et avec l'Antimoine (Sb) pour les antimoniures.

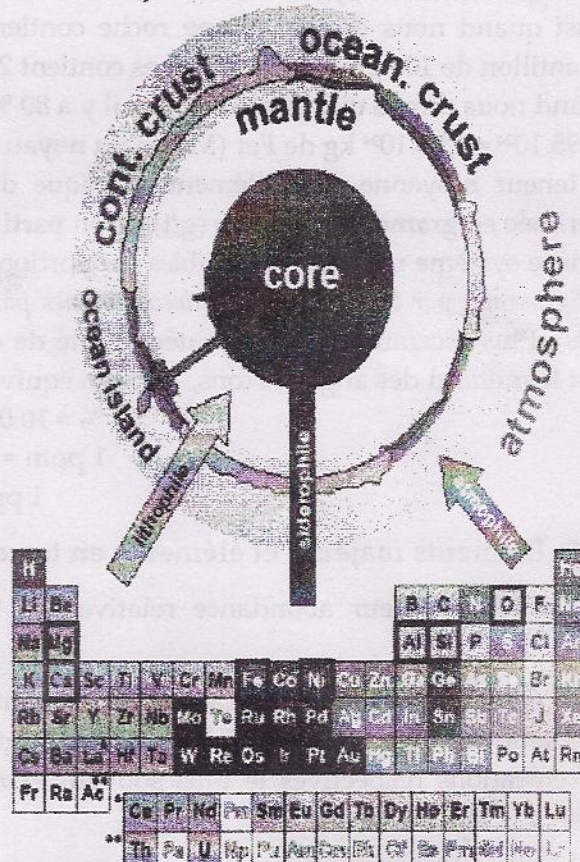


Figure from K.P. Jochum, MPI Chemie, Mainz, Germany

Siderophile	Chalcophile	Lithophile	Atmosphile
Fe*, Co*, Ni*	(Cu), Ag	Li, Na, K, Rb, Cs	(H), N, (O)
Ru, Rh, Pd, Zn, Cd, Hg	Be, Mg, Ca, Sr, Ba	He, Ne, Ar, Kr, Xe	
Os, Ir, Pt	Ga, In, Tl	B, Al, Sc, Y, REE	
Au, Re [†] , Mo [†]	(Ge), (Sn), Pb	Si, Ti, Zr, Hf, Th	
Ge*, Sn*, W [‡]	(As), (Sb), Bi	P, V, Nb, Ta	
C [‡] , Cu*, Ga*	S, Se, Te	O, Cr, U	
Ge*, As [†] , Sb [†]	(Fe), Mo, (Os)	H, F, Cl, Br, I	
	(Ru), (Rh), (Pd)	(Fe), Mn, (Zn), (Ga)	

*Chalcophile and lithophile in the earth's crust

†Chalcophile in the earth's crust

‡Lithophile in the earth's crust

Abondance des éléments chimiques

Rappel sur la notion de teneur (concentration) et des unités de mesures

La concentration d'un élément chimique dans une roche ou dans une solution peut s'exprimer de plusieurs manières et donc avec des unités différentes (voir un bon cours de chimie). Dans ce qui nous intéresse dans la suite nous exprimerons les concentrations d'éléments chimiques en *pourcentage de masse*.

Ainsi quand nous disons qu'une roche contient 25% en masse de silicium cela revient à dire qu'un échantillon de 100 grammes de roches contient 25 grammes de Si.

Quand nous disons que dans le noyau il y a 80 % en poids de Fe, cela signifiera que le noyau contient $0,8 \times 1,95 \cdot 10^{24} = 1,56 \cdot 10^{24}$ kg de Fer (Masse du noyau : $1,95 \times 10^{24}$ kg).

La teneur moyenne d'un élément chimique dans la croûte terrestre est appelée « Clarke ». Elle est exprimée en **gramme par tonne (g/t)** ou en **partie par million (ppm)**, ou en **pourcent (%)**.

Dans le système métrique, les faibles proportions s'expriment indifféremment en *grammes par tonne (g/t)*, *milligrammes par litre (mg/l)* ou *microgrammes par gramme (mg/g)* ou, encore en *ppm (partie par million de parts)*. Plus récemment a été ajoutée l'unité de concentration *ppb (une part par billion de parts- le billion c'est le milliard des anglo-saxons, 10^9)* qui équivaut aux *milligrammes par tonne (mg/t)*.

$$1 \% = 10\,000 \text{ ppm} = 10^4 \text{ ppm}$$

$$1 \text{ ppm} = 1 \text{ gr/t} = 1 \text{ mgr/gr}$$

$$1 \text{ ppb} = 1 \text{ mgr/t}$$

I.4.2- Eléments majeurs et éléments en traces

Sur la base de leur abondance relative, les 80 éléments essentiels peuvent être répartis en deux catégories :

- **les éléments majeurs** : ce sont les éléments les plus abondants dans les minéraux des roches magmatiques (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , MnO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5). On utilise leurs concentrations respectives le plus souvent exprimées sous forme de **pourcentages en poids d'oxyde** pour caractériser ces roches.

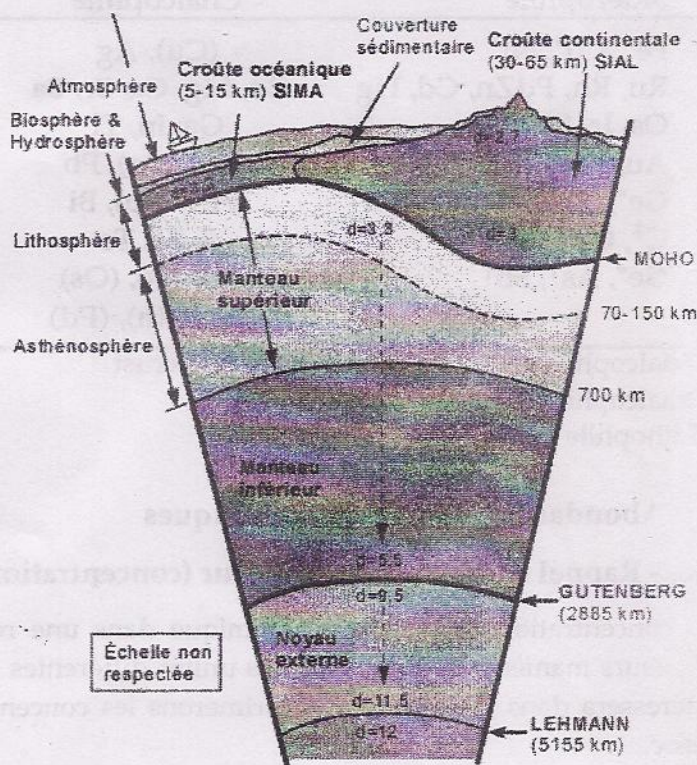
- **Les éléments en traces** : ce sont les éléments qui présentent de très faibles concentrations dans les roches, habituellement de **moins de 1000 ppm**. Ces concentrations sont souvent exprimées sous forme **atomique**. Par exemple, une teneur de 100 ppm de Zr dans une roche signifie que l'élément en traces Zirconium (Zr) a une concentration de 100 unités de masse (grammes) dans une matrice égale à 10 000 unités de masse, respectivement 100 g pour 1 tonne (1 000 kg).

I.4.3- Structure interne et composition chimique de la Terre

4.3.1- Différenciation interne de la terre

Les modèles de l'intérieur de la Terre issus de champs disciplinaires comme la sismologie ou la gravimétrie montrent que la planète est structurée en **enveloppes** ou **couches** concentriques : le **noyau**, le **manteau**, la **croûte** (continentale ou océanique), l'**hydrosphère** (océan) et l'**atmosphère**. Ces enveloppes représentent ce que les géochimistes appellent les **réservoirs chimiques**. Ces réservoirs de compositions chimiques différentes sont le résultat de la **différenciation** de la planète depuis sa naissance il y a 4,55 milliards d'années.

En effet, la structure actuelle de la Terre résulte de la **différenciation chimique** qui fonctionne depuis l'origine de la planète. Cette différenciation est gouvernée par des **contrastes de densité** entre matériaux mais aussi par les **affinités des éléments chimiques** pour certains types de matériaux (roches silicatées, métal).



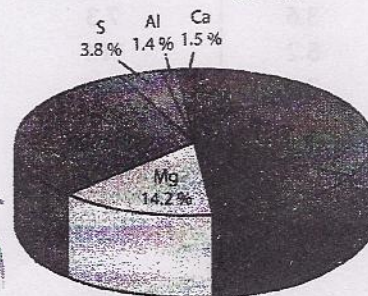
La formation d'une planète différenciée en enveloppes chimiquement distinctes est liée à une ségrégation par gravité (le fer métal va vers le cœur de la planète) mais aussi par des processus chimiques comme la fusion partielle des matériaux du manteau (extraction de la croûte océanique et continentale).

La Terre s'est donc formée par l'accrétion de **matériel primitif** de composition très voisine de celle du soleil actuel et s'est différenciée. La différenciation a produit des entités structurales de compositions chimiques différentes : le **noyau**, le **manteau**, la **croûte** et l'**hydrosphère** et l'**atmosphère**.

1.4.3.2- Composition chimique de la terre

Il n'existe évidemment aucune donnée **directe** sur la composition du noyau. On lui attribue la composition, compatible avec ses propriétés, des **météorites métalliques** formées de ferro-nickel. De la même manière, on attribue au manteau la composition péridotique des **météorites pierreuses**. Quant à la composition de l'écorce, on l'obtient statistiquement à partir de l'analyse des matériaux qui la constituent, roches sédimentaires, métamorphiques et magmatiques pour l'écorce terrestre, basaltes essentiellement pour l'écorce océanique.

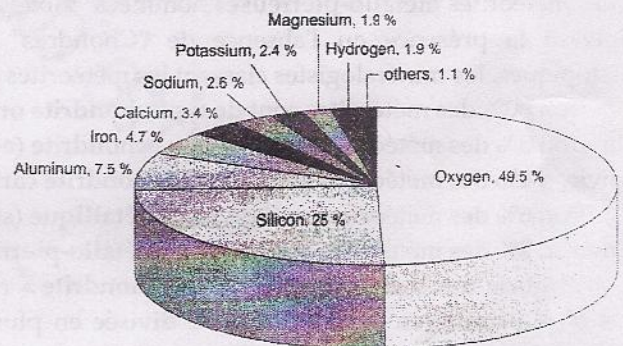
La composition chimique de la Terre de son ensemble (globe terrestre) est constituée par sept (07) éléments chimiques (Fe, O, Si, Mg, S, Ca et Al) dont les abondances atomiques relatives représentent 97 % de la masse de la Terre. L'élément chimique le plus abondant est le fer (Fe) qui est concentré dans le noyau (33 %) suivi de l'oxygène (30 %) puis du silicium (16 %) et du magnésium (14 %). Dans la géosphère 4 éléments chimiques seulement (Fe, O, Si, Mg) composent plus de 93 % de la masse de la planète.



Abondances atomiques relatives de sept (07) éléments représentant 97 % de la masse de la Terre (Winter, 2001).

En enlevant le noyau, on constate que l'ordre d'importance quantitative des différents éléments chimiques change.

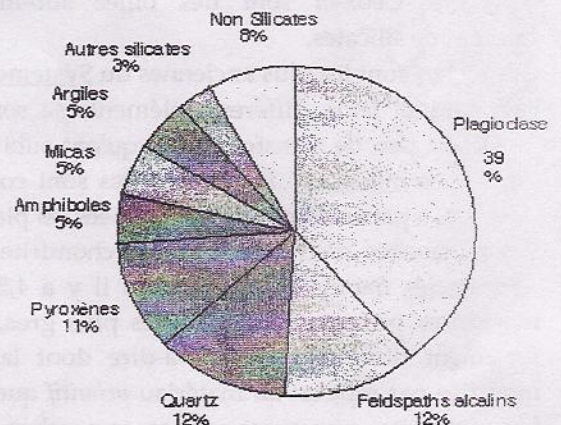
Dans la croûte terrestre l'élément le plus abondant est l'Oxygène (49,5 %) puis le Silicium (25 %), l'Aluminium (7,5 %), le Fer (4,7 %), le Calcium (3,4 %), le Potassium (2,4 %), le Magnésium (1,9 %) et l'Hydrogène (1,9 %). Ces neuf (09) éléments constituent 99 % de la composition de la croûte terrestre.



Répartition des éléments chimiques dans la croûte terrestre.

Si l'on regarde leur répartition dans la croûte continentale, principale partie accessible à l'extraction, les trois éléments principaux sont O, Si (formant à eux deux plus de 74 % de cette pellicule !), et Al.

L'abondance relative de ces neuf éléments due au fait que les minéraux de la famille des silicates (Quartz, Plagioclases, Feldspaths alcalins, Amphiboles, Pyroxènes, Micas, Argiles...) sont les principaux constituants de la croûte terrestre. A eux seuls, les minéraux silicatés forment 99 % de la croûte. Les éléments majeurs tels que Si, Al, Fe, Ca, Na, K et Mg sont les éléments les plus importants qui rentrent dans la composition chimiques de ces minéraux silicatés alors que les autres éléments sont peu abondants.



Le tableau ci-contre donne une vue d'ensemble sur la composition chimique des différentes enveloppes constitutives de la Terre.

Les pourcentages moléculaires font apparaître une dominance de la *silice* et de la *magnésie* dans le manteau, et de la *silice* et de l'*alumine* dans la croûte ; ce qui a permis d'établir les entités géochimiques recouvrant les unités géophysiques : *SIAL* pour la croûte, *SIMA* pour le manteau. Ces noms sont mémorisant mais ont un défaut grave. L'*oxygène* qui représente en masse près de 50 % et en volume plus de 90 % de la lithosphère n'y apparaît pas.

Composition des différentes enveloppes exprimée en molécules (in J. Lameyre, 1975)				
	Croûte continentale	Croûte océanique (basalte)	« Manteau » Moy. des météorites pierreuses	« Noyau » Moy. des météorites métall.
SiO ₂	60.1	49.9	38.3	
TiO ₂	1.1	1.5	0.1	
Al ₂ O ₃	15.6	17.3	2.5	
Fe ₂ O ₃	3.1	2.0	-	
FeO	3.9	6.9	12.5	
MgO	3.6	7.3	24.0	
CaO	5.2	11.9	2.0	
Na ₂ O	3.9	2.8	1.0	
K ₂ O	3.2	0.2	0.2	
P ₂ O ₅	0.3	0.2	0.2	
FeS			5.8	
Fe			11.9	90.8
Ni			1.4	8.6
Co			0.1	0.6

Supplément : Les météorites

Les météorites sont divisées en trois variétés :

- Les météorites **pierreuses** nommées également "aérolithes" (92% des Météorites)
- Les météorites **métalliques** nommées également "sidérites" (6% des Météorites)
- Les météorites **métallo-pierreuses** nommées "mixtes" ou "sidérolithes" (2% des Météorites).

Suivant la présence ou l'absence de "Chondres" et après diverses analyses minéralogiques, chimiques et isotopiques, les minéralogistes classent les météorites en différents types :

Environ 80% des météorites sont de type **chondrite ordinaire** (aérolithes).

Environ 8% des météorites sont de type **achondrite** (aérolithes).

Environ 4% des météorites sont de type **chondrite carbonée** (aérolithes).

Environ 6% des météorites sont de type **métallique** (sidérites).

Environ 2% des météorites sont de type **métallo-pierreuses** (sidérolithes).

La catégorie des météorites du type « **Chondrite** » renferme les **météorites les plus primitives** et est elle-même divisée en plusieurs sous-groupes de météorites : notamment les *chondrites ordinaires*, les *chondrites carbonées* et les *chondrites à enstatite*. La caractéristique des chondrites est de contenir des **chondres**. Ceux-ci sont des billes sub-millimétriques, majoritairement formées de silicates.

Ces roches sont les plus anciennes du **Système solaire** d'une part en raison de l'âge auquel leurs différents éléments se sont rassemblés, d'autre part en raison du peu de transformation qu'ont subi ces éléments depuis qu'ils ont formé les **minéraux**. Les chondrites sont considérées comme les premiers matériaux à partir desquels sont formées les planètes.

Les météorites pierreuses de type chondrite proviennent de la surface de petits **astéroïdes** qui ne se sont pas différenciés depuis leur formation il y a 4,56 milliards d'années, en même temps que le **Système solaire**. Les météorites provenant d'astéroïdes plus gros, voire de planètes comme **Mars** ou la **Lune** sont des roches dites fortement différenciées, c'est-à-dire dont la composition chimique et/ou minéralogique a été complètement modifiée par rapport au matériau **primitif** que représentent les chondrites ; elles sont classées comme **achondrites**. Les météorites pierreuses sont assez proches des roches terrestres, en ce sens qu'elles contiennent en majorité des **silicates**, lesquels composent la plus grande partie des roches de notre planète.



Chondrules bien visibles sur une tranche d'un fragment de la météorite *Allende*.

Quelques tableaux de composition chimique de la terre
Terre globale, Terre silicatée (croûte et manteau) et Noyau

Tableau 1- Composition de la Terre globale (d'après Allègre et al. 1995)

en fraction massique d'oxydes (pd %)	en fraction massique d'éléments (pd %)	en fraction atomique
$\text{SiO}_2 = 34,6$ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,1$ $\text{MgO} = 25,1$ $\text{FeO} = 34,3$ $\text{CaO} = 2,1$	$\text{O} = 32,4$ $\text{Fe} = 28,2$ $\text{Si} = 17,2$ $\text{Mg} = 15,9$ $\text{Mn} = 0,3$ $\text{Cr} = 0,27$ $\text{Na} = 0,25$ $\text{Ca} = 1,6$ $\text{Al} = 1,5$ $\text{Ni} = 1,6$ $\text{Ti} = 0,07$ $\text{K} = 0,02$	$\text{Si/Al} = 12$ $\text{Mg/Al} = 10,52$ $\text{Fe/Al} = 18,8$ $\text{Ca/Al} = 1,07$ $\text{Si/Mg} = 1,1$ $\text{Fe/Mg} = 1,82$

Tableau 2- Composition de la Terre silicatée globale (d'après Allègre et al. 1995)

en fraction massique d'oxydes (pd %)	en fraction massique d'éléments (pd %)	en fraction atomique
$\text{SiO}_2 = 46,1$ $\text{MgO} = 37,8$ $\text{FeO} = 7,5$ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,1$ $\text{CaO} = 3,2$ $\text{Na}_2\text{O}_3 = 3,2$	$\text{O} = 44,8$ $\text{Mg} = 22,78$ $\text{Si} = 21,5$ $\text{Fe} = 5,82$ $\text{Ca} = 2,31$ $\text{Al} = 2,16$ $\text{Cr} = 0,27$ $\text{Na} = 0,23$ $\text{Ni} = 0,20$ $\text{Mn} = 0,12$ $\text{Ti} = 0,11$ $\text{K} = 0,03$	$\text{Mg/Al} = 10,52$ $\text{Si/Al} = 9,48$ $\text{Fe/Al} = 2,68$ $\text{Ca/Al} = 1,07$ $\text{Si/Mg} = 0,94$ $\text{Fe/Mg} = 0,25$

Tableau 3- Composition du noyau (d'après Allègre et al. 1995)

en fraction massique d'éléments (pd %) $\text{Fe} = 79$; $\text{Si} = 7$; $\text{Ni} = 5$; $\text{O} = 4$; $\text{S} = 2,3$
en ppm (parties par million) $\text{Cr} = 8\ 000$; $\text{Mn} = 5\ 800$; $\text{P} = 3\ 700$; $\text{Co} = 2\ 500$

II- Facteurs contrôlant le comportement géochimiques des éléments

II.1- Coefficient de partage, éléments compatibles et incompatibles

Lors des processus magmatiques (fusion partielle, différenciation magmatique...) le comportement des éléments chimiques dépend de leur affinité soit pour la phase solide soit pour la phase liquide. Cette affinité est souvent exprimée par le **coefficient de partage D_E** .

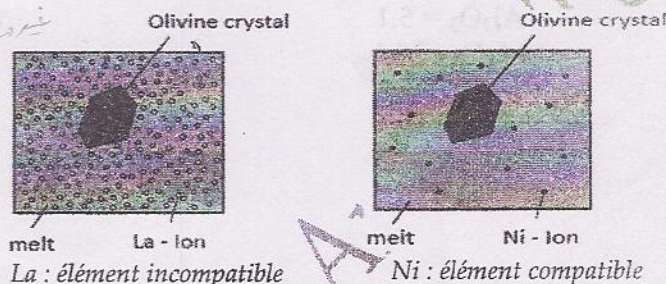
$$D_E = C_E^{\text{sol}} / C_E^{\text{liq}}$$

C_E^{sol} : concentration de l'élément E dans la phase solide
 C_E^{liq} : concentration de l'élément E dans la phase liquide

Lors de la cristallisation du magma, un élément E se partage donc entre les deux phases solide (minéraux) et liquide (magma).

Les éléments ayant une forte affinité pour le liquide magmatique sont dits **incompatibles** ou **hygromagmaphiles** ; leur D_E **inférieur à 1**.

Les éléments ayant une forte affinité pour la phase solide et s'intègrent facilement dans le réseau cristallin des minéraux sont dits **compatibles** ; leur D_E **est supérieur à 1**.



Exemple :

Un magma contient 300 ppm de Ni. De l'olivine $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$ cristallise. L'analyse chimique de cette olivine montre qu'elle contient 3000 ppm de Ni. Le coefficient de partage du Ni dans l'olivine est donc :

$$D = C_{\text{Ni}}^{\text{ol}} / C_{\text{Ni}}^{\text{l}} = 3000/300 = 10$$

Le Ni est donc un élément très compatible dans l'olivine. Sa concentration dans ce minéral en voie de cristallisation est 10 fois celle du liquide, ce qui implique que la quantité totale de Ni dans le liquide sera vite épuisée. Elle tendra vers 0 après un faible pourcentage de cristallisation et, bien entendu, les olivines qui cristallisent plus tardivement contiennent de moins en moins de Ni.

II.2- Facteurs contrôlant le comportement des éléments chimiques

au cours de l'évolution des processus magmatiques (cristallisation des magmas, fusion partielle des roches), les éléments chimiques sont incorporés dans les différentes phases : solide, liquide et gazeuse. Lorsqu'ils sont intégrés dans une structure cristalline (phase solide), la plupart des éléments en traces sont localisés dans les sites cristallins des minéraux où ils se substituent partiellement aux éléments majeurs. Cette intégration et substitution sont régies par trois types facteurs :

- Facteurs géométriques (rayon ionique et notion de coefficient d'adaptabilité)
- Facteurs électrostatiques (charge ou valence des ions)
- Facteurs liés à la symétrie cristalline (effet du champ cristallin).

II.2.1- Facteurs géométriques : notion de coefficient d'adaptabilité

Le coefficient d'adaptabilité est défini par :

$$\phi = (R_M - R_A) / d_{(O-A)}$$

R_M : rayon ionique de l'élément majeur
 R_A : rayon ionique de l'élément en traces
 d : distance moyenne entre les atomes d'oxygène et l'élément majeur

Exemples :

Le coefficient d'adaptabilité du Rubidium (Rb) dans les néphélines $(\text{Na, K})(\text{SiAlO}_4)$ est de 0,15. Le Rb peut remplacer dans les néphélines le Na et le K. Un élément en traces ne peut remplacer un élément majeur dans un site que si la géométrie du site le permet.

Les cations alcalins caractérisés par une grande taille tels que Rb^+ (1,57 Å), Cs^+ (1,78 Å), Ba^{2+} (1,44 Å) ne peuvent entrer que dans les sites des feldspaths alcalins (orthose, microcline KSi_3AlO_8) car ils contiennent du potassium K^+ (1,46 Å). Ils rentrent très difficilement dans les plagioclases $(\text{CaSi}_2\text{Al}_2\text{O}_8 - \text{NaSi}_3\text{AlO}_8)$ avec Na^+ (1,10 Å) et Ca^{2+} (1,08 Å).

II.2.2- Facteurs électrostatiques (valence des éléments)

L'incorporation des ions dans les sites cristallins met en jeu des énergies électrostatiques qui jouent également un rôle important. Ainsi, une substitution doit toujours être accompagnée par un équilibrage des charges de façon à ce que l'électroneutralité de l'édifice cristallin soit respectée. Des éléments tels que La^{3+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Nb^{5+} , Mo^{6+} , W^{6+} , U^{6+} , Th^{4+} quand ils rentrent dans un site cristallin vont déséquilibrer l'édifice cristallin. Ces éléments, à degré d'oxydation élevé, auront donc des difficultés à rentrer dans un site et seront par conséquent enrichis dans les produits de fin de cristallisation (éléments incompatibles). Ainsi, ils seront concentrés dans les minéraux tels que Zircon (ZrSiO_4), Apatite (CaPO_4). Puisque c'est le potentiel d'oxydation (Eh) qui va déterminer la valence des éléments, leur comportement dépendra donc du Eh du système magmatique.

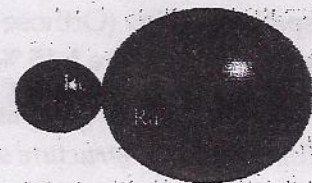
II.2.3- Règles de substitution des éléments chimiques (Règles de Goldschmidt)

Les minéraux sont constitués par des éléments chimiques liés entre eux par des liaisons chimiques généralement du type ionique. Ces éléments chimiques peuvent être des cations et/ou des anions s'organisant en polyèdres lors de la formation des minéraux. Ces minéraux sont stables dans des conditions très précises de pression, de température et d'environnement chimique. Lorsque ces conditions changent, ils se transforment en d'autres édifices cristallins par réorganisation structurale et par adjonction de nouveaux éléments. La fixation primaire des éléments chimiques dans les polyèdres ou leur répartition lors du passage d'un édifice à un autre obéit à des lois strictes dites de substitutions des éléments.

II.2.3.1- Rappels sur le modèle ionique

Dans le modèle ionique, chaque élément chimique est assimilé à une sphère rigide chargée négativement (anion) ou positivement (cation) caractérisé par une dimension finie qui est son rayon ionique (R_a et R_c). Les ions sont donc considérés comme des sphères, sont donc, c'est à dire la distance cation-cation est la somme de leur rayon ionique respectif.

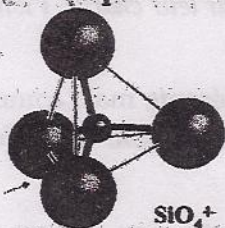
Cation
n
(Na^+)



Anion
n
(Cl^-)

À la formation du minéral, l'arrangement des ions se fait de telle sorte que chaque cation soit entouré par un certain nombre d'anion; cet édifice est appelé polyèdre.

On appelle polyèdre de coordination ou coordination le nombre d'anion associés à un cation. Le critère qui permet de déterminer cette coordination est le rapport du rayon ionique du cation sur le rayon ionique de l'anion (R_c/R_a).



Tétraèdre

Polyèdres	Rapport R_c/R_a	Coordination
Linéaire	0-0.155	II
Triangle	0.155-0.225	III
Tétraèdre	0.225-0.414	IV
Octaèdre	0.414-0.732	VI
Cube	0.732-1	VIII

Diagramme	Indice de coordination	Rapport minimal des rayons
	2	0,155
	3	0,225
	4	0,414
	6	0,732
	8	1,0

II.2.3.2- Les règles de substitution : règles de Goldschmidt

Il s'agit des règles qui précisent les conditions dans lesquelles les éléments chimiques peuvent se substituer l'un à l'autre dans un édifice cristallin. Goldschmidt (1937) a ainsi dégagé les critères qui conditionnent la substitution mutuelle de deux ions dans une structure purement ionique et sans défauts.

Règle 1 : lorsque deux ions de rayon ionique et de charge identiques sont en compétition pour occuper un site cristallographique déterminé, leurs teneurs dans ce minéral seront à peu près similaires à leurs teneurs dans le milieu de cristallisation (le magma). En d'autres termes, il n'y a pas de modification des rapports des teneurs des deux éléments.

Règle 2 : pour que deux ions puissent se remplacer l'un l'autre dans un cristal, leur rayon ionique ne doit pas différer de plus de 15 % par rapport au plus petit. Toutefois, si la différence des rayons reste modérée, de 15 à 30 %, la substitution peut se faire mais celle-ci n'est plus totale.

Exemple 1 : les olivines $(\text{Fe,Mg})_2\text{SiO}_4$ avec pour Fe^{2+} $R=0.74 \text{ \AA}$ et pour Mg^{2+} $R=0.66 \text{ \AA}$. Mg et Fe se substituent aisément dans les olivines parce que la différence des rayons ioniques des deux éléments par rapport au plus petit est de 12 % : $[(0.74-0.66)/0.66]$ qui est donc inférieure à 15 %.

Exemple 2 : les plagioclases forment une série isomorphe entre deux pôles ; un pôle sodique représenté par l'Albite $\text{NaSi}_3\text{AlO}_8$ avec pour Na^+ $R=0.98 \text{ \AA}$ et un pôle calcique représenté par l'Anorthite $\text{CaSi}_2\text{Al}_2\text{O}_8$ avec pour Ca^{2+} $R=0.99 \text{ \AA}$. La différence des rayons ioniques des deux éléments par rapport au plus petit est de $[(R_{\text{Ca}} - R_{\text{Na}})/R_{\text{Na}}]=0.01=1 \text{ \%}$. Cette différence étant inférieure à 15 %, le Ca^{2+} et le Na^+ se remplacent en toutes proportions dans la série des plagioclases. La substitution entre Na^+ et K^+ ($R_{\text{K}}=1.33 \text{ \AA}$) est impossible dans le groupe des feldspaths alcalins (Orthose KSi_3AlO_8) puisque la différence est $[(R_{\text{K}} - R_{\text{Na}})/R_{\text{Na}}]=0.35=35 \text{ \%}$ qui est largement supérieure à 15 %.

Règle 3 : si deux ions ont des charges identiques mais différents par leur rayon ionique, le plus petit entre préférentiellement dans la structure si toutes fois la différence de taille n'excède pas 15 % par rapport au plus petit. Sinon la substitution est impossible.

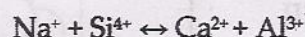
Exemple : soit un liquide silicaté contenant du Fe^{2+} ($R=0.74 \text{ \AA}$) et Mg^{2+} ($R=0.66 \text{ \AA}$). Avec la diminution de la température les olivines cristallisent. Lequel des deux éléments va rentrer préférentiellement dans la structure de ces minéraux ?

Le Mg^{2+} est le plus petit, c'est donc le Mg qui est accepté le plus facilement dans les olivines. Si la différence de taille est inférieure à 15 %, ce qui est le cas, le Fe^{2+} va remplacer le Mg au fur et à mesure de la cristallisation de ces minéraux.

Règle 4 : si les deux ions ont des rayons ioniques identiques mais diffèrent par leur charge, l'ion le plus fortement chargé rentre préférentiellement dans la structure.

La substitution peut bien se faire entre deux ions de charge différente mais comme le cristal doit rester électriquement neutre, il doit y avoir obligatoirement un couple de remplacement pour compenser le déficit de charge.

Exemple : Dans les plagioclases Na^+ se substitue à Ca^{2+} , cette substitution crée un déficit de charge puisque les deux ions qui se remplacent ont des charges différentes. Pour compenser ce déficit de charge, il s'effectue conjointement un autre remplacement entre Si^{4+} et Al^{3+} . Le couple de remplacement est :



II.3- Comportement de quelques groupes d'éléments chimiques

II.3.1- Les éléments volatils ou « gaz nobles »

La principale caractéristique qui définit les « gaz nobles » est leur configuration électronique qui est caractérisée par la couche externe entièrement remplie d'électrons. Cette configuration les rend chimiquement inertes comme des volatils. Par conséquent, ils ne sont jamais chimiquement liés dans les minéraux et les roches. En outre, excepté He, ils ont des rayons plutôt grands et ne peuvent pas s'adapter, lors des substitutions dans les sites cationiques ou anioniques de beaucoup de minéraux. Ainsi ils sont en général présents avec des concentrations très basses (10^{-1} à 10^{-9} ppm). Leur solubilité dans les magmas silicatés est fonction de la pression, du rayon atomique et de la composition du magma. Bien qu'ils ne puissent pas former de véritables liaisons chimiques avec d'autres atomes, ils peuvent être fortement adsorbés sur les surfaces des cristaux par des forces de van der Waals.

II.3.2- Les éléments alcalins et alcalino-terreux

Les éléments alcalins et alcalino-terreux ont une électronégativité inférieure à 1.5 et une valence de « +1 » pour les alcalins et « +2 » pour les alcalino-terreux. Ces éléments sont relativement solubles dans les solutions aqueuses. A cause de cette solubilité, ce sont des éléments mobiles lors des processus d'altération et de métamorphisme. Les facteurs qui gouvernent leur comportement dans les processus accompagnant la formation des roches ignées sont le rayon ionique et la charge.

Les éléments K, Rb, Cs, Sr et Ba sont souvent appelés « Large Ion Lithophile Element » (LILE). Comme leur nom l'indique, ces éléments ont tous un grand rayon ionique allant de 1.12 \AA pour le Sr^{2+} à 1.67 \AA pour le Cs^{+} . Le Be a un faible rayon ionique ($\text{RBe}^{2+}=0.36 \text{ \AA}$). Le Li a un rayon ionique ($\text{RLi}^{+}=0.68 \text{ \AA}$) sensiblement similaire à celui du Mg ($\text{RMg}^{2+}=0.66 \text{ \AA}$) et du Fe ($\text{RFe}^{2+}=0.64 \text{ \AA}$).

Malgré les légères différences dans leurs propriétés géométriques et électrostatiques, ces éléments ont tous tendance à se concentrer dans la phase liquide (magma) lors des processus de fusion ou de cristallisation. De tels éléments sont dits « éléments incompatibles ».

II.3.3- Les éléments des « Terres Rares » (REE : Rare Earth Elements)

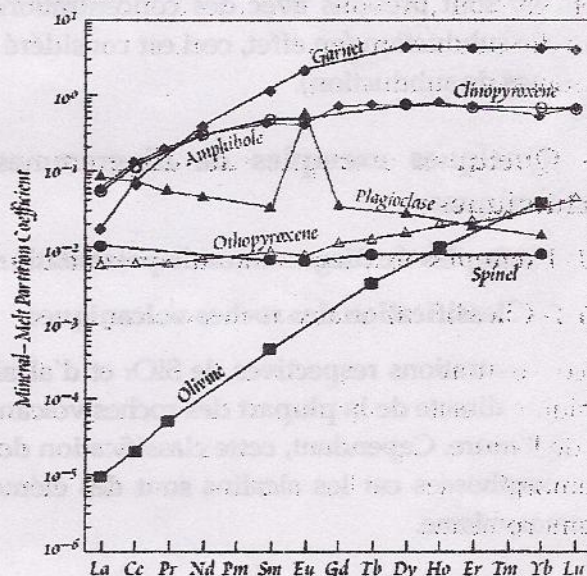
Les éléments des « Terres Rares » sont les éléments se trouvant dans les deux lignes en bas du tableau périodique. La première ligne est celle des lanthanides, la seconde est celle des actinides. Cependant, le terme « Terres Rares » est souvent utilisé en géochimie pour désigner le groupe des lanthanides.

Les « Terres Rares » ou Lanthanides comprennent 15 éléments : Lanthane (La), Cérium (Ce), Praseodyme (Pr), Néodyme (Nd), Prométhium (Pm), Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm), Ytterbium (Yb) et Lutécium (Lu).

Les REE ont une valence de « +3 » dans une large gamme de fugacités d'oxygène.

Contrairement aux éléments alcalins et alcalino-terreux, les REE sont relativement insolubles dans les solutions aqueuses en raison de leur valence élevée et de leur potentiel ionique relativement élevé. Le rayon ionique, qui diminue du La^{3+} ($\text{RLa}^{3+}=1.15 \text{ \AA}$) au Lu^{3+} ($\text{RLu}^{3+}=0.93 \text{ \AA}$), est le facteur qui contrôle leur comportement relatif.

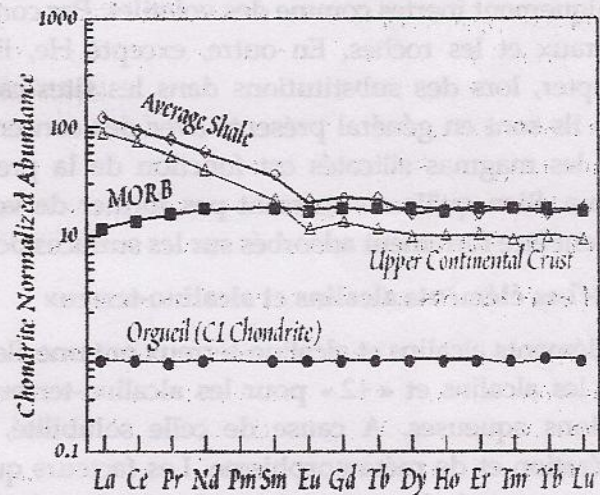
A cause de leurs charges assez élevées et de leur rayon ionique assez grande, les REE se comportent comme des éléments incompatibles. Cependant, leur degré d'incompatibilité varie. Les REE légers (LREE=Light Rare Earth Elements) sont des éléments hautement incompatibles. Cependant, les REE lourds ont des rayons ioniques suffisamment petits qu'ils peuvent se substituer dans de nombreux minéraux communs.



Les REE lourds peuvent normalement se substituer à l' Al^{3+} dans les **grenats** et par conséquent peuvent de concentrer dans ce type de minéraux. L'Eu, quand il est à l'état Eu^{2+} , se substitue au Ca^{2+} dans les plagioclases plus facilement que les autres REE. Ainsi, les plagioclases sont souvent anormalement enrichis en Eu comparativement aux autres REE, et les autres phases minérales en équilibre avec les plagioclases se retrouvent relativement appauvries en Eu.

Le diagramme des REE de la figure montre que les MORB (Mid-Ocean Ridge Basalt) sont appauvris en REE légères alors que la croûte continentale supérieure est enrichie en REE légères avec une anomalie négative en Eu.

L'appauvrissement des MORB en LREE reflète la nature appauvrie en éléments incompatibles du manteau supérieur à partir duquel dérivent les magmas. Cet appauvrissement du manteau en éléments incompatibles semble être dû à l'extraction des magmas, suite aux fusions partielles, dans les quels sont concentrés les éléments incompatibles.



Ces fusions partielles ont généré des magmas riches en éléments incompatibles et qui ont par la suite cristallisé pour former la croûte continentale. Il apparaît donc une complémentarité entre la nature des REE dans les MORB et dans la croûte continentale.

11.4- Les éléments HFS (High Field Strength)

Les éléments HFS sont ainsi appelés à cause de leur charge ionique élevée : Zr et Hf ont une valence de $+4$ et le Ta et le Nb ont une valence « $+5$ ». Le Th et U sont parfois inclus dans ce groupe, Th a une valence de « $+4$ » et l'U une valence qui peut être « $+6$ » et « $+4$ ». A cause de leur charge assez élevée, ce sont des cations de taille relativement petite avec des rayons ioniques de 0.69 \AA pour le Nb^{5+} et Ta^{5+} et 0.72 \AA et 0.78 \AA pour respectivement le Zr^{4+} et Hf^{4+} (le Th^{4+} et l' U^{4+} sont cependant plus grands).

Le Hf et Zr sont modérément incompatibles alors que le Nb et Ta sont hautement incompatibles.

Les éléments du groupe « HFS » sont particulièrement insolubles. Ces éléments ont par conséquent tendance à être immobiles durant les processus d'altération et de métamorphisme. Ils sont par conséquent particulièrement très utiles dans l'étude des roches des suites magmatiques anciennes car ils peuvent parfois fournir des informations sur l'environnement dans lequel ces roches se sont formées.

Le Nb et Ta sont présents avec des concentrations anormalement faibles dans les magmas associés aux zones de subduction (en effet, ceci est considéré comme un caractère de diagnose du volcanisme associé aux zones de subduction).

11.5- Quelques exemples de diagrammes de présentation et d'utilisation des données géochimiques

11.5.1 Exemples de diagrammes de présentation et d'utilisation des données des éléments majeurs

11.5.1.1 Classification des roches volcaniques

Les concentrations respectives de SiO_2 et d'alcalis ($Na_2O + K_2O$) peuvent servir pour une classification directe de la plupart des roches volcaniques parce que ces deux paramètres sont indépendants l'un de l'autre. Cependant, cette classification doit être appliquée avec précaution aux roches altérées ou métamorphosées car les alcalins sont des éléments mobiles au cours des processus d'altération et de métamorphisme.

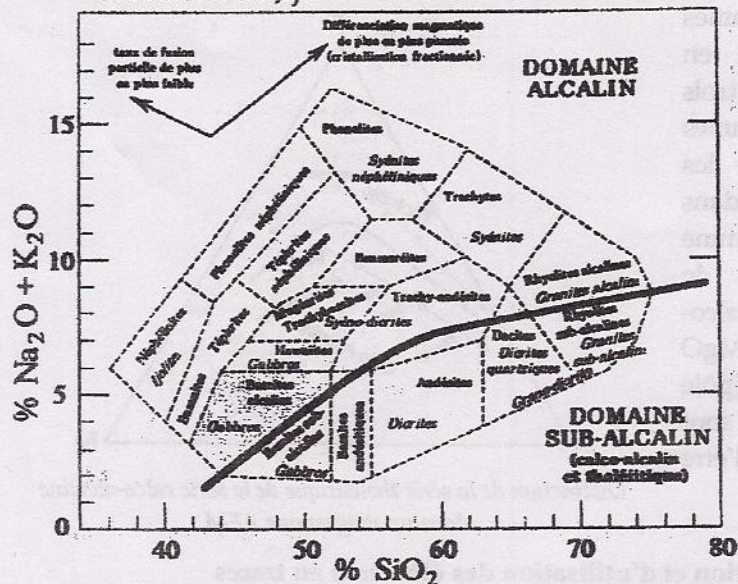


Diagramme de Cox et al. SiO_2 vs $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ montrant les différences entre les diverses séries magmatiques.

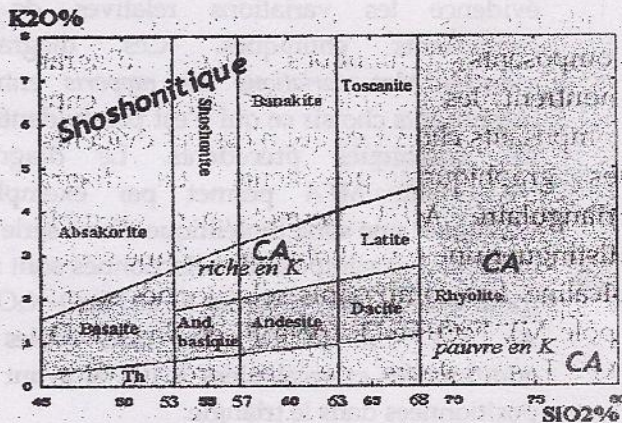


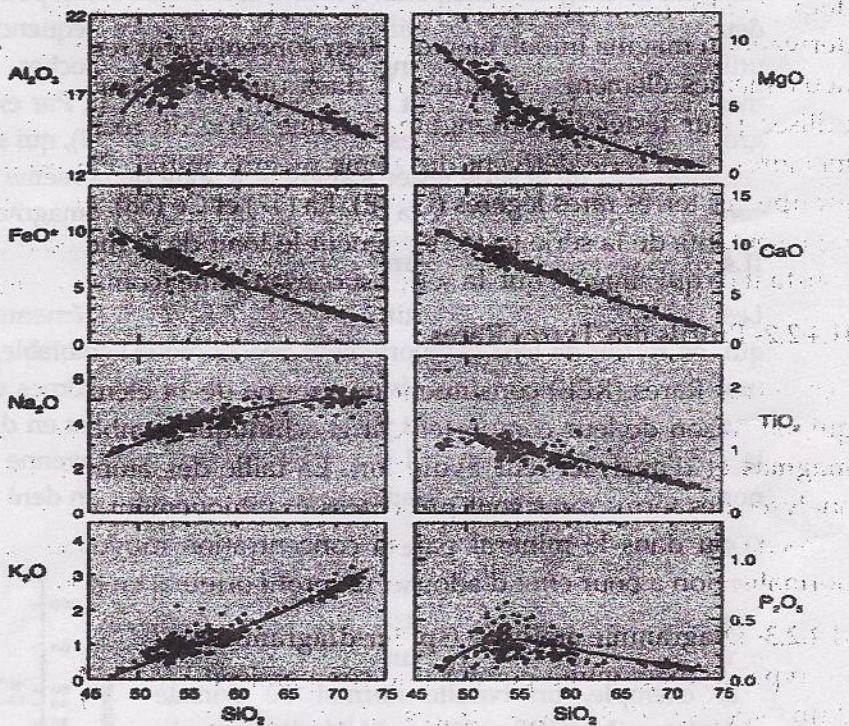
Diagramme SiO_2 vs K_2O montrant les différences entre les diverses séries magmatiques.

II.4.1.2- Caractérisation des roches volcaniques

Les valeurs des autres éléments majeurs : MgO , CaO , $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ et Al_2O_3 servent à vérifier la classification obtenue à l'aide du rapport des alcalis versus SiO_2 .

remarque que MgO , CaO et $FeO+Fe_2O_3$ ont une concentration inverse marquée. Ces trois composants diminuent parallèlement avec l'augmentation du pourcentage de SiO_2 . Les roches riches en SiO_2 sont pauvres en MgO , CaO et $FeO+Fe_2O_3$. Inversement, les roches pauvres en SiO_2 sont riches en MgO , CaO et $FeO+Fe_2O_3$.

des variations chimiques
des différentes
compositions minéralogiques des
diverses roches volcaniques.



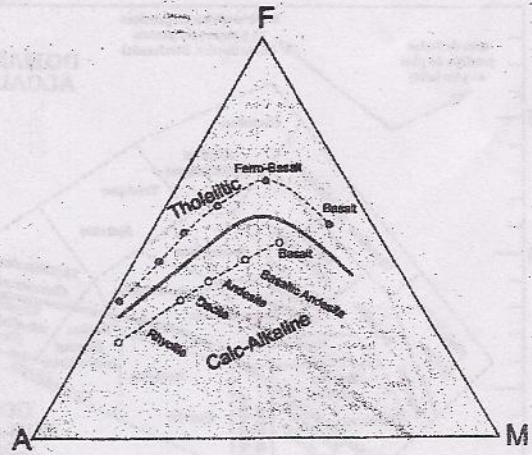
Diagrammes Harker bivariés (x-y) pour une compilation de 310 analyses de roches volcaniques.

II.4.1.3- Caractérisation des tendances évolutives des séries magmatiques

Les variations chimiques et la tendance évolutive d'une série de roches magmatiques peuvent être mises en évidence graphiquement au moyen des diagrammes de variation. Les variations chimiques observées au sein d'une même série magmatique sont la conséquence des processus de séparation entre liquides et cristaux pendant la cristallisation fractionnée ou la fusion partielle. Plus rarement, elles peuvent résulter du mélange de deux magmas ou de l'assimilation de matériaux étrangers par le magma.

Afin de construire les diagrammes de variation, il faut choisir un indice de différenciation qui est porté en abscisse (x), tandis que les composants majeurs (et traces) sont portés en ordonnée (y). Ce indice de différenciation peut être - un composant majeur (SiO_2 , MgO), - un élément en trace (Zr), - un rapport caractéristique de fractionnement tel que $[\text{Fe}/\text{MgO}]$ ou $[\text{Mg}^*]$ $[100 \text{ Mg}/\text{Mg} + \text{Fe}^*]$.

On utilise aussi très souvent les diagrammes triangulaires qui permettent de mettre en évidence les variations relatives de trois composants chimiques. Ces diagrammes montrent les *variations des rapports* entre les composants choisis ce qui n'est pas évident dans les graphiques précédents. Le diagramme triangulaire MFA permet par exemple de distinguer une série tholéitique d'une série calco-alcaline. Les composants sélectionnés sont : MgO (pôle M), $FeO+Fe_2O_3$ (pôle F) et Na_2O+K_2O (pôle A). Les valeurs de ces trois pôles sont additionnées et recalculées à 100 % avant d'être positionnées dans le triangle.



Distinction de la série tholéitique de la série calco-alcaline dans un diagramme AFM.

II.4.2- Exemples de diagrammes de présentation et d'utilisation des éléments en traces

II.4.2.1- Test de consanguinité

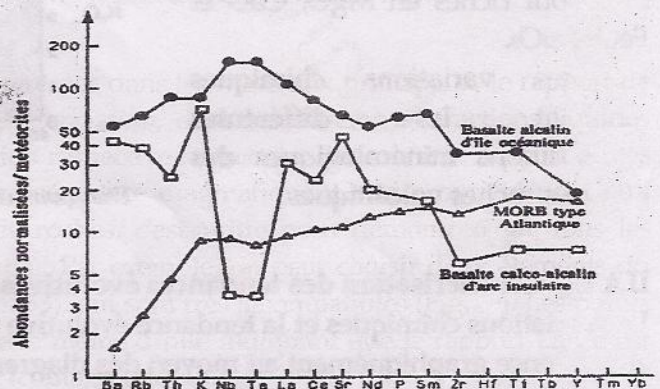
Comme les éléments fortement incompatibles n'entrent pas dans les minéraux principaux, le rapport de deux d'entre eux reste constant au cours de la différenciation, dans les différentes fractions liquides dérivant du magma initial, bien que leur concentration respective augmente. Par contre le rapport de ces deux mêmes éléments est différent dans une autre séquence magmatique. Cette propriété peut être utilisée pour tester la consanguinité d'une série de roches, c'est-à-dire pour démontrer que tous les membres de la série dérivent du même magma initial. Par exemple, on peut choisir deux éléments du groupe des terres rares légères (LREE), La (57) et Ce (58), qui sont très incompatibles (Fig.). Les points représentatifs de la série testée s'alignent le long de la même droite indiquant que le rapport La/Ce est constant ce qui suggère que la série est consanguine (comagmatique).

II.4.2.2- Profils des Terres Rares

Les Terres Rares (REE) constituent un groupe de 14 éléments trivalents allant du La (57) au Lu (71) et qui, en raison de leur comportement géochimique semblable, permettent de caractériser la source des magmas et d'analyser leur évolution. La taille des atomes diminue régulièrement du La au Lu. Les analyses des terres rares sont présentées graphiquement en divisant la concentration de l'élément dans la roche ou dans le minéral par sa concentration moyenne dans les chondrites. Cette procédure de normalisation a pour effet d'adoucir un profil original en dent de scie (Fig.).

II.4.2.3- Diagramme araignée (spider-diagramme)

Ce type de diagramme permet une comparaison d'un spectre d'éléments traces d'une roche magmatique avec celui d'une roche référence. Par exemple, un basalte normal de dorsale océanique NMORB, d'une Météorite ou du Manteau Primitif. La normalisation met en évidence les différences ou similitudes entre la roche étudiée et la roche référence. Les éléments traces sélectionnés sont incompatibles; ils se concentrent donc dans le magma liquide au cours du processus de fusion. Ces éléments sont divisés en 2 groupes, les éléments mobiles en solution hydrothermale (Sr, K, Rb, Ba) et les éléments immobiles (Th à Yb).



Spider-diagramme représentant la concentration des éléments en trace dans les MORB et OIB normalisée à un modèle de concentration du manteau primitif. Les MORB sont appauvris en éléments incompatibles et inversement pour les OIB (Le degré de compatibilité augmente vers la droite)

Diagrammes des Phases et Règle de Gibbs

La **règle des phases de Gibbs** exprime le nombre de **phases (p)** qui peuvent coexister en équilibre en fonction du nombre de composants ou de **constituants (c)** dans le **système** et d'une autre propriété de l'équilibre que l'on appelle **variance (V)**

$$V = c - P + 2$$

nombre minimum de constituants nécessaires et suffisants pour décrire la composition de toutes les phases du système
 ↑
 c
 nombre de phases
 ↑
 P
 Paramètres intensifs (P, T)
 ↑
 2
 Variance ou ddl
 =
 nombre de paramètres intensifs à spécifier pour déterminer complètement le système

Définitions : Systèmes, phases et constituants

Un **système** est l'ensemble des corps ou substances qui appartiennent à un domaine bien défini de l'espace. Ce qui n'est pas le système constitue le **milieu extérieur**. La taille du système dépend du contexte de l'étude : la planète, la croûte entière de la Terre, les océans, une chambre magmatique, une roche individuelle ou un échantillon dans une expérience d'équilibre de phase. Il existe quatre systèmes principaux (voir tableau) :

Nature du système	Nature des transferts avec le milieu extérieur		
	Energie (E)		Matière
	Travail (W)	Chaleur (Q)	
Système isolé	Non	Non	Non
Système ouvert (ex. mer)	Oui	Oui	Oui
Système fermé (ex. chambre magmat.)	Oui	Oui	Non
Système adiabatique	Oui	Non	Non

Tab. - Caractéristiques essentielles des systèmes isolés, ouverts, fermés et adiabatiques (Brénon-Audat et al. 1993).

Parmi ces quatre systèmes, les systèmes ouverts et fermés nous intéressent le plus pour les processus géologiques. Le mot "système" peut être également employé dans un sens chimique et non pas physique. Les géologues emploient le terme pour distinguer une région spécifique de l'espace de composition. Par exemple, on peut discuter le système $MgO-SiO_2$ qui indique les séries de compositions produites en mélangeant ces deux composants. Le système inclut tous les minéraux qui se trouvent dans cette gamme de composition (exemple : $MgO-SiO_2$ - minéraux de silice, Mg-olivine, Mg-pyroxène).

Une **phase** est une partie homogène d'un système - ses caractéristiques physiques et chimiques sont uniformes - et peut être séparée mécaniquement de ce dernier. Chaque minéral individuel dans une roche constitue une phase séparée. Cependant, la notion de phase implique d'autres composés que des minéraux. Le liquide silicaté (verre) qui entoure les cristaux est également considéré comme une phase bien qu'il n'existe plus. Les gaz étant totalement miscibles, il n'y aura donc qu'une seule phase dans un système gazeux.

Par exemple, un **basalte**, qui est une lave volcanique très commune, peut contenir plusieurs minéraux (plagioclase, augite, olivine et magnétite : 4 phases) -* dans une matrice de verre (liquide silicaté : une phase. Si le basalte est vésiculaire (contient des bulles d'air ou vésicules), nous avons la preuve qu'une sixième phase, la vapeur d'eau, a été présente pendant la formation de la roche.

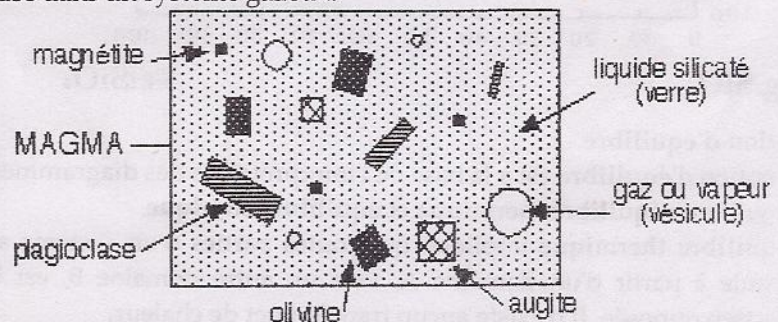


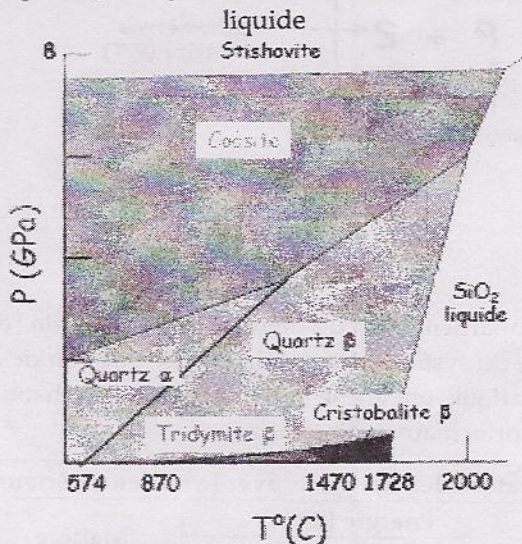
Fig. - Représentation schématisée d'un magma et de ses phases importantes - plagioclase, augite, olivine, magnétite, liquide silicaté (verre à basse température) et gaz ou vapeur d'eau (bulles vides ou vésicules à basse température).

On appelle **constituant** le nombre de composants chimiques minimum *nécessaire et suffisant* pour décrire la composition de toutes les phases du système. Un constituant peut être simplement un élément chimique ou, le plus souvent, une combinaison d'éléments chimiques. Un constituant peut correspondre à la composition d'une des phases possibles du système, mais ce n'est pas obligatoire.

Exemples :

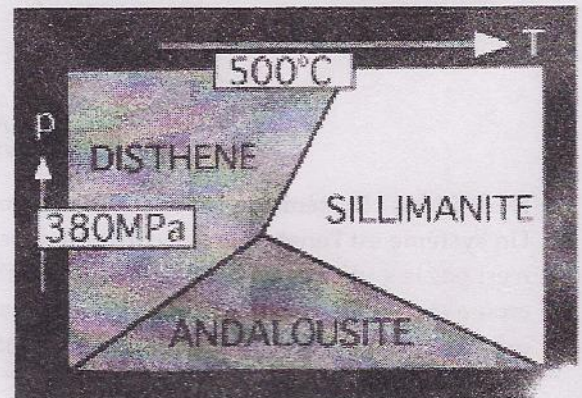
Système de SiO_2 :

- ce système peut être décrit par un seul constituant qui est SiO_2 .
- Il présente 6 phases solides (polymorphes) + 1 phase liquide, quartz α , quartz β , tridymite, cristobalite, coesite, stishovite et



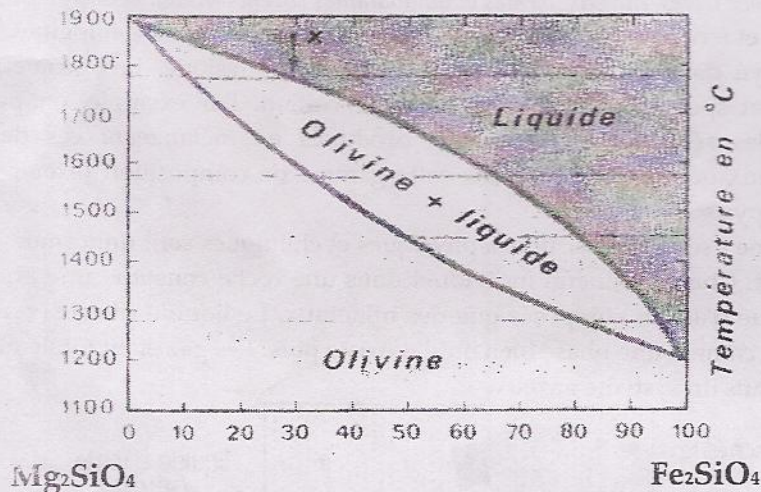
Système de Si-Al-O

- ce système peut être décrit par deux constituants : SiO_2 et Al_2O_3 .
- Il présente quatre phases : Sillimanite SiAl_2O_5 , Andalousite SiAl_2O_5 , Disthène SiAl_2O_5 et Mullite $\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$.



Système $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$: cas des mélanges

Toutes les compositions de ce système sont décrites par les deux constituants Mg_2SiO_4 représenté par la Forstérite et Fe_2SiO_4 représenté par la Fayalite. Ces deux constituants sont appelés **roches pures** de la solution solide olivines.



Le choix du nombre de constituants dépend de la nature du système - expérience, roche, chambre magmatique... - et de ce que l'on voudrait analyser.

En général, nous essayons de choisir le nombre minimal de constituants décrivant le système qui nous intéresse.

Un système binaire à deux composants suffit pour une discussion de la fusion de l'olivine dans une expérience.

Une discussion de l'histoire de la cristallisation d'un magma nécessite plus de constituants parce qu'un magma est chimiquement beaucoup plus complexe qu'un seul minéral.

Notion d'équilibre

La notion d'**équilibre** est à la base de l'interprétation des diagrammes de phase. Il est utile de distinguer deux types d'équilibre : **équilibre thermique** et **équilibre chimique**.

L'**équilibre thermique** implique que toutes parties d'un système soient à la même température : la chaleur qui s'écoule à partir d'un domaine A, vers un autre domaine B, est la même que la chaleur qui s'écoule dans la direction opposée. Il n'existe aucun transfert net de chaleur.

L'**équilibre chimique** implique que la distribution des composants parmi les phases dans un système est constante et ne montre pas de changement net en fonction du temps. Un tel état d'équilibre n'implique pas que les composants d'une phase ne soient pas transférés à une autre phase, mais simplement que les vitesses de transfert sont égales - l'équilibre est un processus dynamique.

Applications de la règle des phases : diagrammes des phases

Système à un seul composant : le système H₂O

Le système H₂O est représenté par un diagramme de phases sur lequel on distingue trois domaines. Dans chaque domaine une seule phase est stable :

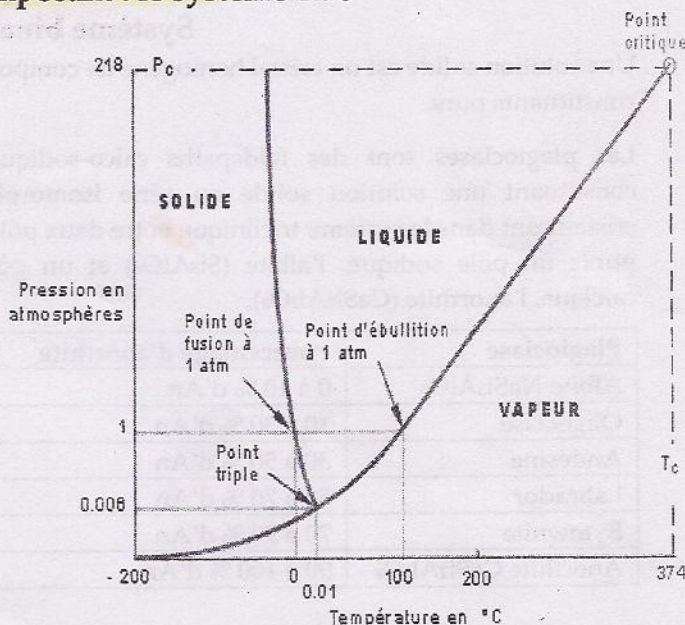
- * domaine à eau solide (glace),
- * domaine à eau liquide,
- * domaine à eau vapeur

Les différents domaines sont séparés par des courbes dites **courbes d'équilibre**, le long desquelles plusieurs phases peuvent coexister :

- une courbe de *fusion* (f) : séparant le domaine où l'eau est à l'état de glace du domaine où l'eau est à l'état liquide,
- une courbe de *vaporisation* (v) : séparant le domaine où l'eau est à l'état de vapeur du domaine où l'eau est à l'état liquide,
- une courbe de *sublimation* (s) : séparant le domaine où l'eau est à l'état de glace du domaine où l'eau est à l'état vapeur.

La courbe de vaporisation se termine par un point appelé : **point critique** au dessus duquel on ne distingue plus la phase liquide de la phase vapeur. Le point d'intersection des trois courbes est appelé : **point triple**, c'est le seul point où les trois phases (liquide, vapeur, glace) coexistent. Ce diagramme nous permet de voir comment le système (eau) réagit aux variations de T et P. A température et pression ambiantes, le nombre de constituant nécessaire pour définir ce système est égale à 1, représenté par H₂O (c = 1). Le nombre de phase est aussi égal à 1 qui est l'eau liquide (p = 1).

Calcul de la variance - Calculons la variance des trois points A, B et C :



Point A	Point B	Point C
Quelle est la variance d'un point situé dans le champ de stabilité d'une seule phase ? $V = c - p + 2$ = 1 une seule phase : eau liquide c = 1 un seul constituant : H ₂ O $V = 1 - 1 + 2 \rightarrow V = 2$	Quelle est la variance d'un point situé sur la courbe d'équilibre ? Le point B étant situé sur la courbe d'équilibre (courbe v par exemple), dans ce cas deux phases coexistent : eau liquide et eau vapeur. La règle des phases s'écrit : $V = c - p + 2$ p = 2 deux phases : eau liquide et eau vapeur c = 1 un seul constituant : H ₂ O $V = 1 - 2 + 2 \rightarrow V = 1$	Quelle est la variance d'un point situé à l'intersection des trois courbes d'équilibre ? Le point C étant situé à l'intersection des trois courbes où trois phases coexistent : eau liquide, eau vapeur et eau glace ; ce point est appelé point triple. La règle des phases s'écrit : $V = c - p + 2$. p = 3 trois phases : eau liquide, eau vapeur et eau glace, c = 1 un seul constituant : H ₂ O $V = 1 - 3 + 2 \rightarrow V = 0$
Le champ où est situé le point A est dit bivariant (v = 2, le degré de liberté est égale à 2), c'est à dire qu'on peut faire varier deux paramètres (T et P) sans détruire l'équilibre du système.	Le point B ou la courbe sur laquelle est situé le point B est dite univariante (v = 1, le degré de liberté est unique égal à 1), c'est à dire que pour pouvoir se placer sur la courbe d'équilibre, où se trouve le point B par exemple, il faut connaître soit la T soit la P. Si la pression varie, pour garder l'équilibre, c'est à dire rester sur la courbe, il faut que la température varie également d'une façon tout à fait déterminée.	Dans ce cas le degré de liberté est nul : on ne peut varier aucune variable, il suffit qu'une seule variable (T ou P) change pour détruire l'équilibre entre les trois phases. On dit que le point C est invariant . Dans le diagramme un seul point répond à cette exigence (coexistence des trois phases) : c'est le point triple.

Résumé

Système invariant v = 0 : toute modification même d'un seul paramètre, change l'état du système. Autrement dit, le système peut exister dans cet état que pour une valeur précise de chacun des paramètres (T, P),

Système univariant v = 1 : il est possible de modifier un seul paramètre sans changer l'état du système ; la valeur des autres paramètres se trouve alors automatiquement fixée,

Système bivariant v = 2 : il est possible de modifier deux paramètres sans changer l'état du système,

Système de variance v : il est possible de modifier v paramètres sans changer l'état du système.

Applications de la règle des phases : diagrammes des phases

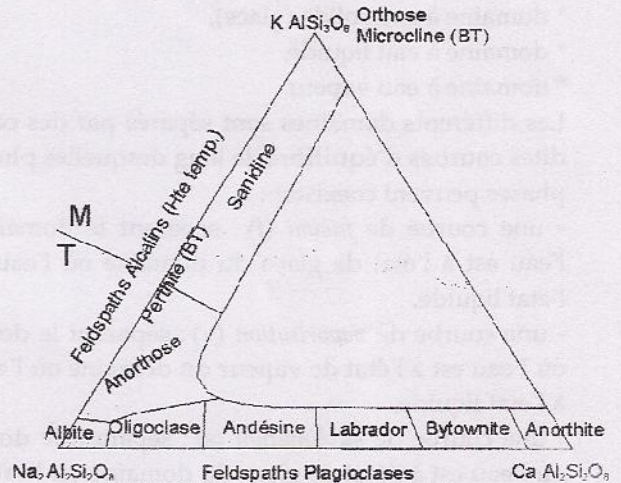
Système à deux composants avec solution solide

Système binaire des plagioclases

Une solution solide est un cristal homogène de composition et de propriétés intermédiaires entre deux ou plusieurs constituants purs.

Les plagioclases sont des feldspaths calco-sodiques constituant une solution solide ou série isomorphe cristallisant dans le système triclinique entre deux pôles purs : un pôle sodique, l'albite (Si_3AlO_8) et un pôle calcique, l'anorthite ($\text{CaSi}_2\text{Al}_2\text{O}_8$).

Plagioclase	Pourcentage d'anorthite
Albite $\text{NaSi}_3\text{AlO}_8$	0 à 10 % d'An
Oligoclase	10 à 30 % d'An
Andésine	30 à 50 % d'An
Labrador	50 à 70 % d'An
Bytownite	70 à 90 % d'An
Anorthite $\text{CaSi}_2\text{Al}_2\text{O}_8$	90 à 100 % d'An



Le diagramme de phases qui permet la description de la cristallisation des plagioclases a la forme suivante :

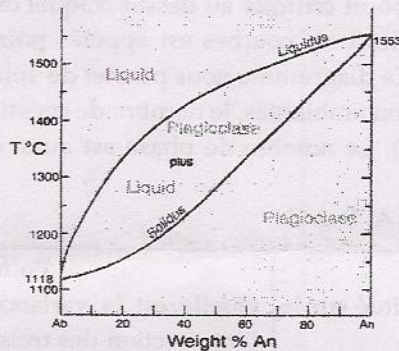


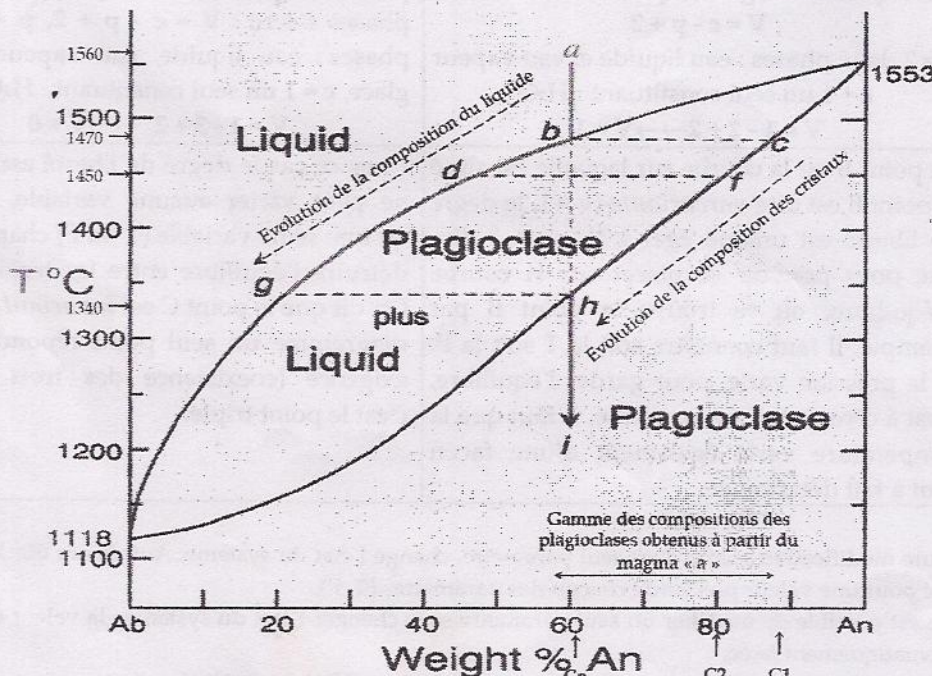
Diagramme de phases Isobare "T-X" réalisé à la pression atmosphérique ($P = 0.1 \text{ MPa}$) [d'après Bowen (1913) Amer. J. Sci., 35, 577-599]

Ce diagramme est composé de trois domaines :
 un domaine où la phase liquide existe seule
 un domaine où la phase solide existe seule
 un domaine où la phase liquide coexiste avec la phase solide.

On appelle *liquidus* la courbe qui sépare le domaine où la phase liquide existe seule du domaine où elle coexiste avec les cristaux.

On appelle *solidus* la courbe qui sépare le domaine où la phase solide existe seule du domaine où elle coexiste avec le liquide.

Application : description du déroulement de la cristallisation d'un magma de composition « a »



Prenons par exemple un liquide magmatique « a » de composition $X_{\text{An}} = 0.60$ (c'est-à-dire la composition d'un plagioclase contenant 60 % d'anorthite : Labradorite). Ce liquide magmatique se trouve à la température de 1560 °C. On laisse ce liquide magmatique refroidir.

La cristallisation commence quand la température arrive à un point « b » où on recoupe la courbe liquidus. En ce point « b » les premiers cristaux de plagioclases qui se forment ont la composition « c » soit environ 87 % An. Le plagioclase ainsi cristallisé à cette température (1470 °C) a la composition d'une « Bytownite » (C_1).

Applications de la règle des phases : diagrammes des phases

Système à deux composants sans solution solide - cas des minéraux immiscibles

Système binaire Diopside – Anorthite

L'anorthite est un feldspath de type **plagioclase** $[\text{CaSi}_2\text{Al}_2\text{O}_8]$ et le diopside est un **clinopyroxène monoclinique** $[\text{CaMgSi}_2\text{O}_6]$. Ces deux minéraux représentent à eux seuls 80 % des constituants minéralogiques des basaltes, roche la plus importante de la croûte océanique.

Le diagramme du système diopside – anorthite présente quatre domaines :

- un domaine où la phase liquide existe seule ;
- un domaine où la phase liquide coexiste avec le diopside ;
- un domaine où la phase liquide coexiste avec l'anorthite ;
- un domaine où la phase solide (diopside + anorthite) existe seule.

Le point d'intersection du liquidus avec le solidus est appelé **point eutectique (E)**. Il représente la température minimum que peut avoir la phase liquide issue d'un mélange de minéraux. Elle est de 1274 °C pour l'exemple présenté sur figure (système Di-An).

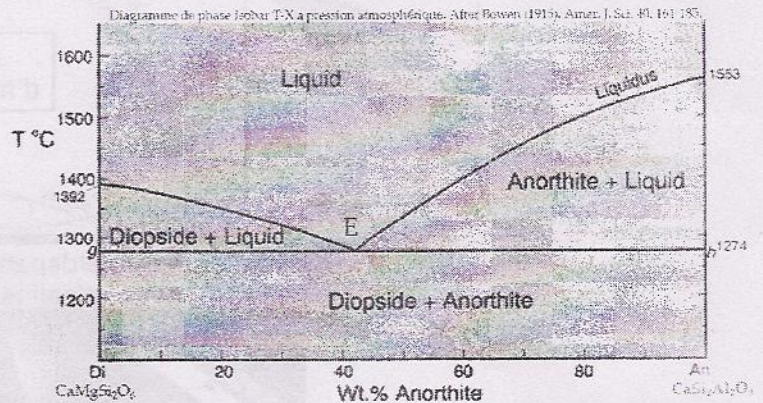
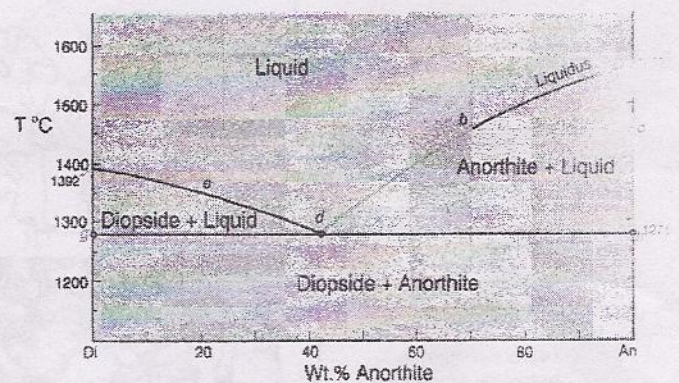


Fig. - Relations dans le système $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ à pression atmosphérique.

Application : description du déroulement de la cristallisation d'un magma de composition « a »

Prenons un liquide de composition « a » qui se refroidit à partir de 1550 °C (voir figure). Au début, il n'y a aucun changement sauf la diminution de la température. Au point (b) situé sur le liquidus à une température de 1450 °C, les premiers cristaux d'anorthite commencent à cristalliser en équilibre avec le liquide (Liquide « a » → Anorthite + Liquide « b »). La cristallisation d'anorthite diminue la quantité de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ dans le liquide et pour que l'équilibre reste applicable au système, la composition du liquide suit le liquidus pendant que la température diminue- elle change progressivement vers l'eutectique et devient de plus en plus riche en composant $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$.



À $T = 1360$ °C, d'autres cristaux d'anorthite se forment appauvrissant ainsi davantage en diopside $[\text{CaMgSi}_2\text{O}_6]$ le liquide restant. La composition du liquide continue son évolution le long de la courbe du liquidus.

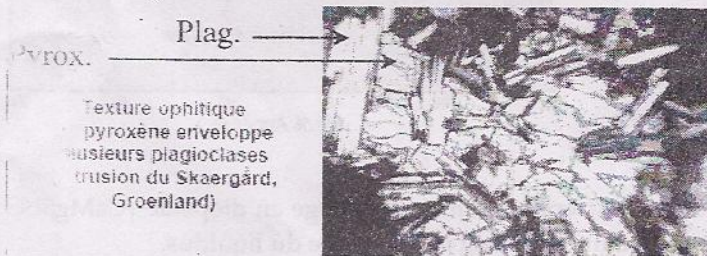
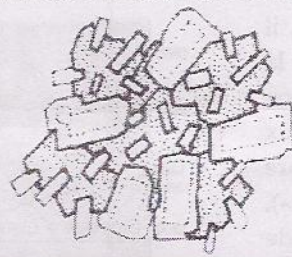
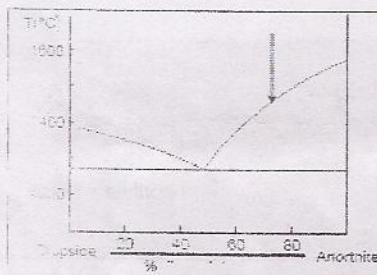
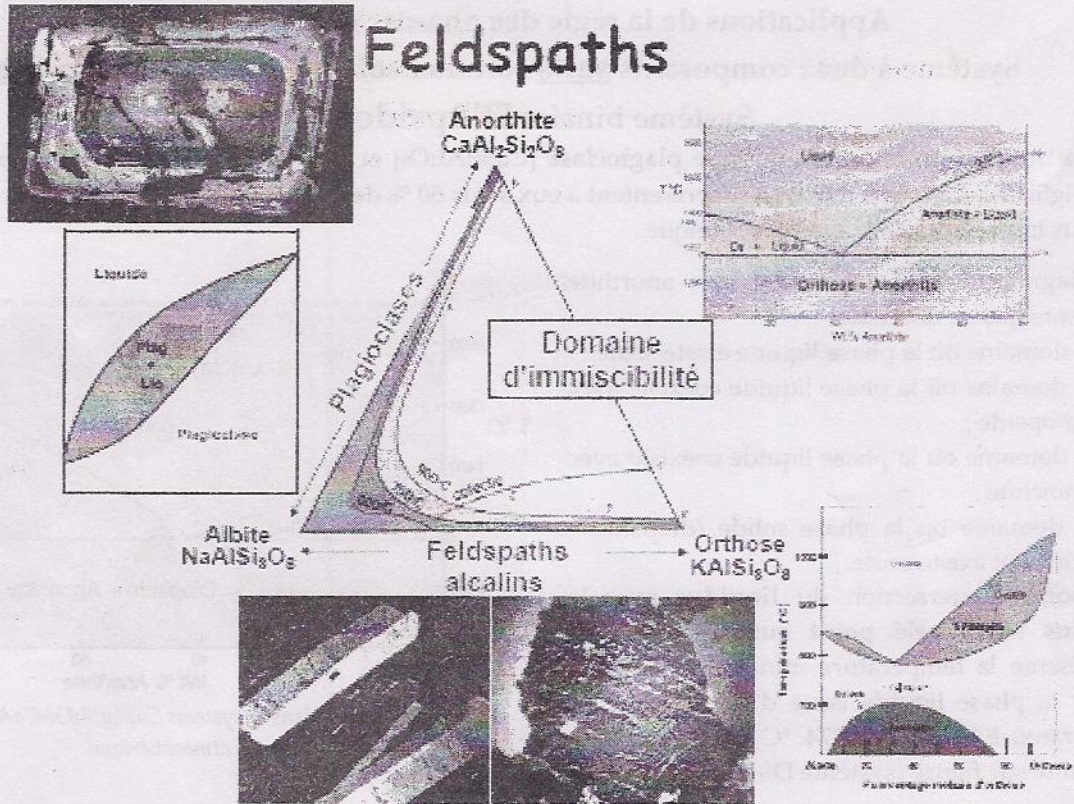
Lorsque le liquide atteint l'eutectique au point « d » qui se trouve à $T = 1274$ °C, il commence à cristalliser du diopside en même temps que l'anorthite. La composition du liquide est fixée parce que l'anorthite et le diopside cristallisent dans les mêmes proportions, 42% An et 58% Di, que leurs proportions dans le liquide à l'eutectique. La température reste constante parce que l'eutectique est un point invariant à l'équilibre - la chaleur est perdue du système à cause de la cristallisation. Après la cristallisation de la dernière goutte de liquide, le solide a la composition du départ, 70 % An et 30 % Di, et la température peut encore diminuer sans changer les phases solides.

Application de la règle de Gibbs : calcul de la variance

Voir séances de TD et essayez, en appliquant la règle des phases, de répondre à la question suivante :

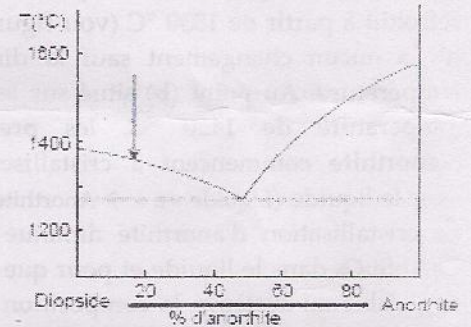
Pourquoi lorsqu'on arrive au point eutectique la température ne varie plus jusqu'à ce que l'ensemble du liquide ait cristallisé ?

Application au système à deux composants sans solution solide - cas des minéraux immiscibles (système binaire Quartz – Albite et système Quartz – Orthose)



Définition selon A. Foucault et J.F.- Raoult (Dictionnaire de géologie)

Le terme « ophitique » est l'adjectif de « ophite » (du grec *ophis*, serpent). Un ophite est une dolérite à structure poecilitique particulière (nommée structure ophitique) à grands cristaux de pyroxène (augite) englobant de petites lattes de plagioclase (andésine, labrador).



Pyroxène entouré de plagioclases (à macles polysynthétiques) tardifs interstitiels (Stillwater, Montana, USA)

Equilibre et Diagrammes de Phase

Système à trois composants : diagrammes ternaires

Les systèmes à trois composants, plus complets, constituent une base utile pour modéliser l'évolution des magmas. Par convention, on représente les systèmes ternaires par un triangle équilatéral où chaque sommet représente les composants, chaque côté les mélanges binaires. La composition d'un mélange est représentée par un point situé à l'intérieur du triangle. La teneur en chacun des constituants est donnée par les coordonnées obliques comptées parallèlement aux côtés du triangle. Le point représentatif de la composition d'une phase est ainsi défini par les trois coordonnées $X+Y+Z = 100\%$. Par exemple la composition de la phase « A » s'exprime par X_{70} , Y_{20} , Z_{10} ce qui signifie que « A » contient 70 % du composant X, 20 % du composant Y et 10 % du composant Z (fig.).

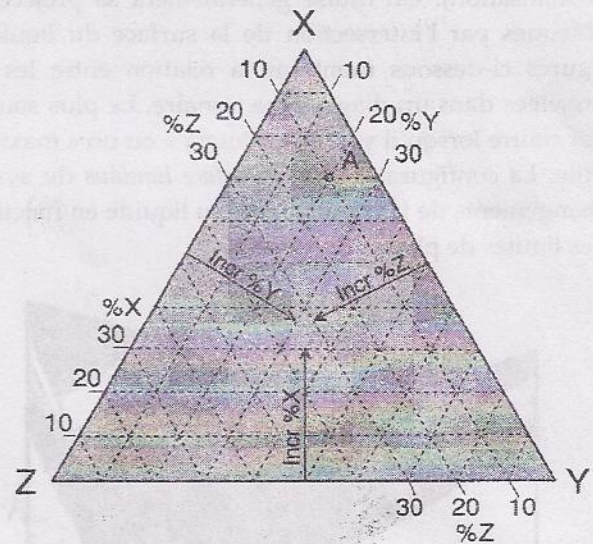
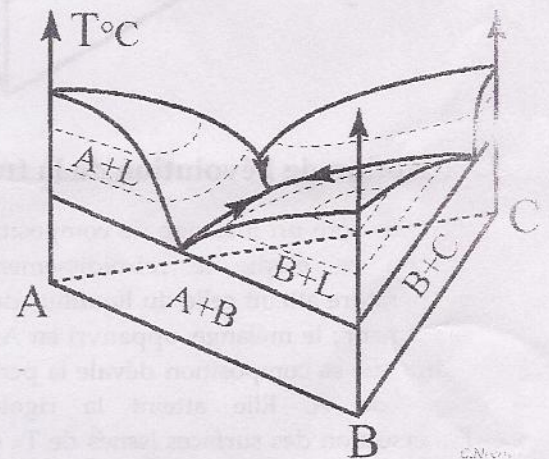


Fig. – Méthode de représentation dans un diagramme ternaire X-Y-Z d'un point de composition $X = 70\%$, $Y = 20\%$ et $Z = 10\%$.

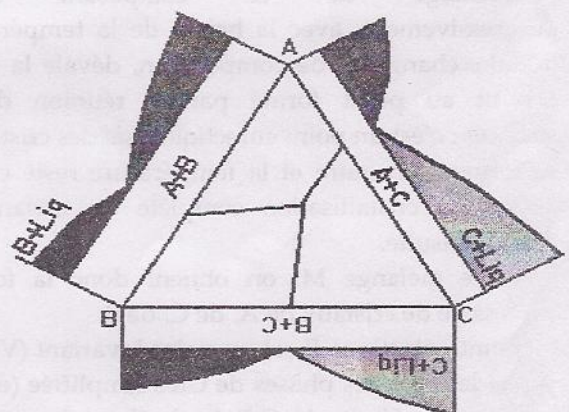
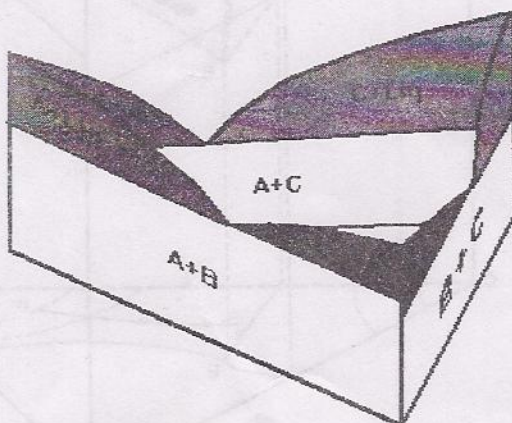
Diagramme décrivant la fusion d'un mélange ternaire

Le diagramme représentant la fusion d'un mélange de 3 minéraux A, B et C est la combinaison des 3 diagrammes binaires A-B, B-C et C-A. Chacun montre un eutectique binaire, point le plus "froid" de la courbe liquidus. Pour travailler sur un tel diagramme, on fait une projection sur le triangle A-B-C.

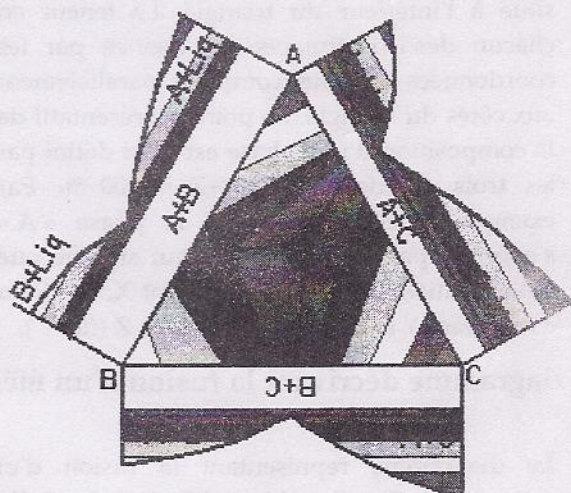
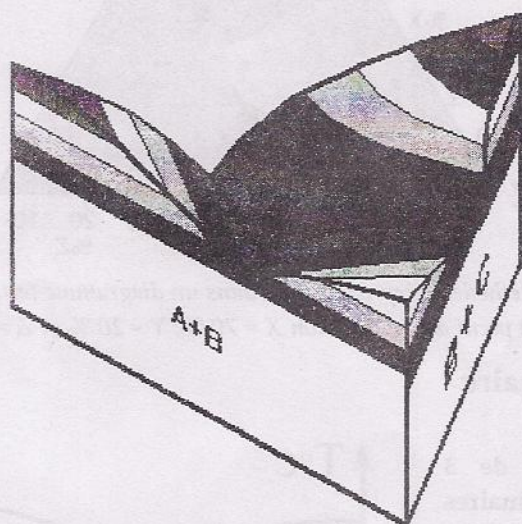
L'intervention du 3^{ème} minéral transforme ces points eutectiques binaires en lignes cotectiques. Le long de ces lignes, la température diminue vers l'intérieur du triangle (dans le sens des flèches). Les 3 cotectiques se rejoignent au point le plus "bas" du diagramme, l'eutectique ternaire où intervient la réaction de fusion : $A + B + C = \text{Liquide}$. Ces lignes cotectiques subdivisent le triangle en trois champs : un champ où la phase « A » cristallise la première, un champ où la phase B cristallise la première et un champ où la phase « C » cristallise la première.



Les lignes pointillées sont des courbes isothermes.



A partir de chaque sommet du triangle partent trois surfaces courbes, sécantes deux à deux selon une **ligne cotectique**, qui se réunissent toutes trois en un point E dit **puits eutectique**. Cette surface composite représente le liquidus du mélange ternaire le long de laquelle le liquide évolue lors du refroidissement du système (processus de cristallisation). On utilise généralement sa projection sur un plan horizontal en projetant les lignes isothermes obtenues par l'intersection de la surface du liquidus avec des plans horizontaux isothermes équidistants. Les figures ci-dessous montrent la relation entre les isothermes dans les diagrammes binaires et les isothermes projetées dans un diagramme ternaire. Le plus souvent, ces isothermes sont omises lorsque le système est simple par contre lorsqu'il y a un « minima » ou un « maxima » la représentation des isothermes sur le diagramme est très utile. La configuration de la *surface liquidus* du système est représentée dans le triangle par des isothermes. Les changements de la composition du liquide en fonction des variations de « T », sont indiqués par des flèches le long des limites de phases du système.

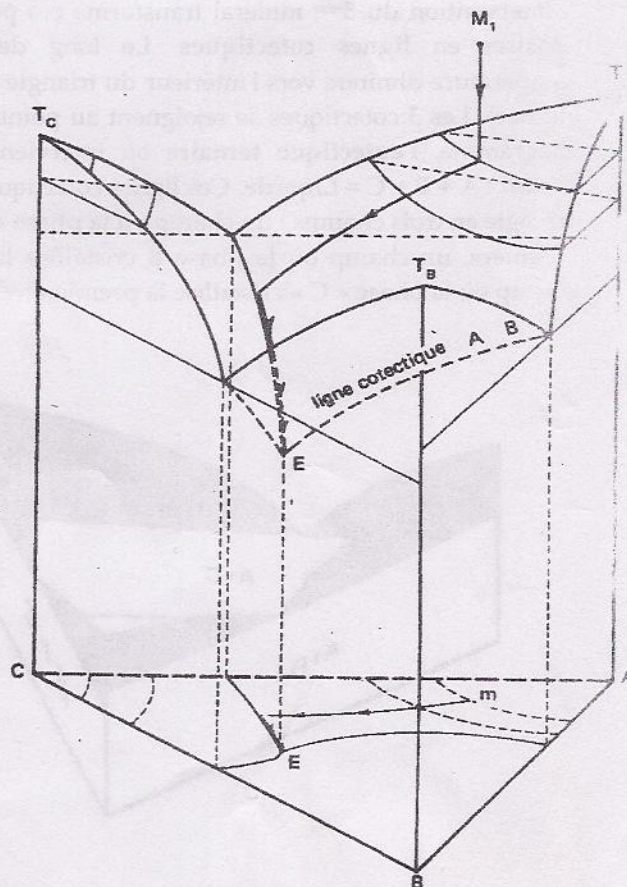


Description de l'évolution de la fusion d'un mélange ternaire

On considère un mélange de composition M_1 riche en A. On en étudie le refroidissement. Lorsque la température atteint celle du liquidus, des cristaux de A se forment ; le mélange, appauvri en A, refroidit, c'est-à-dire que sa composition dévale la pente de la surface issue de A. Elle atteint la rigole formée par l'intersection des surfaces issues de T_A et de T_C . Dès ce moment, des cristaux de A et C se forment simultanément, appauvrissant le liquide en A et C. La composition du liquide évolue vers le pôle B puisque, relativement, le pourcentage de ce composant s'accroît. Progressivement, avec la baisse de la température, le liquide, changeant de composition, dévale la rigole et aboutit au point formé par la réunion des trois surfaces : c'est un point eutectique. Là, des cristaux de B se forment en outre et la température reste constante jusqu'à la cristallisation complète du mélange ; elle décroît ensuite.

Pour ce mélange M_1 on obtient donc la formation successive de cristaux de A, de C, de B.

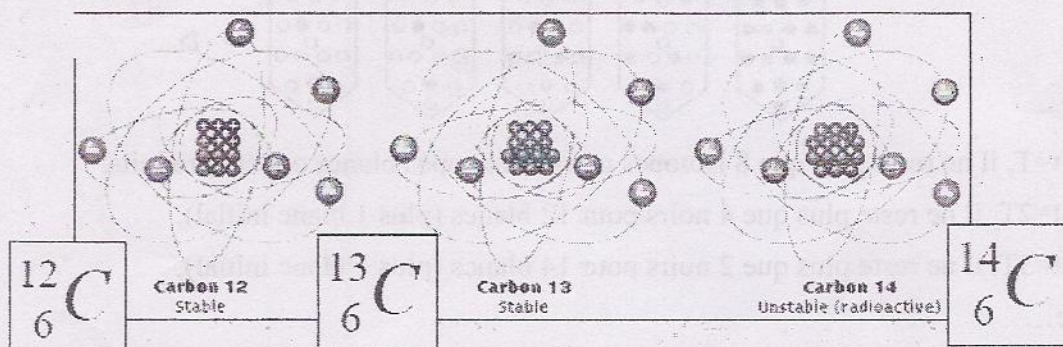
Le point eutectique E est un point invariant ($V=0$) pour lequel la règle des phases de Gibbs simplifiée (évolution isobarique) s'écrit : $V=C-P+1$ où C est le nombre de constituants $C=3$ (A, B et C) et P le nombre de phases $P=4$ (A, B, C et liquide). On obtient $V=0$.



GEOCHIMIE ISOTOPIQUE

1- Isotopes stables, isotopes radioactifs

Les **isotopes** sont des atomes d'un même élément chimique ayant des nombres de neutrons différents. Chaque isotope d'un élément chimique est alors caractérisé par la masse totale du noyau, c'est-à-dire la somme de protons et de neutrons (on identifie un isotope par son nombre de masse A). Ex: le Carbone 12, le Carbone 14.



Chacun des quelques 100 éléments du **tableau de Mendeleïev** possède plusieurs isotopes. Certains sont **naturels**, c'est à dire qu'il ont été formés soit lors de la **nucléosynthèse** dans les étoiles, soit sous l'effet des rayonnements cosmiques (isotopes dits **cosmogéniques**). D'autres ne sont connus que par leur **synthèse** dans les laboratoires de physique nucléaire.

Les **isotopes radioactifs** sont des atomes à noyaux atomiques instables d'un même *élément chimique*, différents par leur nombre de *neutrons*, et qui se transforment naturellement en des noyaux d'autres éléments. On emploie indifféremment dans la littérature scientifique les termes radio-isotopes, radionucléides ou encore *radionuclides* pour désigner les isotopes radioactifs.

On dénombre à ce jour plus de 3000 isotopes, mais la plupart ne sont pas observables dans les échantillons naturels. En effet, la plupart des isotopes sont **radioactifs**, et ont une durée de vie extrêmement courte. Seuls 158 isotopes radioactifs ont une période de désintégration de plus de un an. Seuls 237 isotopes sont **stables**, c'est à dire qu'ils ne subissent aucune désintégration radioactive spontanée.

Exemple d'isotopes radioactifs

isotopes de l'uranium				
Atome	Protons Z	Neutrons N	Electrons	Abondance
$^{234}_{92}\text{U}$	92	142	92	0,0056 %
$^{235}_{92}\text{U}$	92	143	92	0,718 %
$^{238}_{92}\text{U}$	92	146	92	99,276 %

Exemples d'isotopes stables

		Nbre de masse A	Numéro atomique Z	Nbre de neutrons N	Abondance
Oxygène	$^{16}_8\text{O}$	16	8	8	99.75 %
	$^{17}_8\text{O}$	17	8	9	0.037 %
	$^{18}_8\text{O}$	18	8	10	0.204 %
Carbone	$^{12}_6\text{C}$	12	6	6	98.9 %
	$^{13}_6\text{C}$	13	6	7	1.1 %
	$^{14}_6\text{C}$	14	6	8	isotope rad

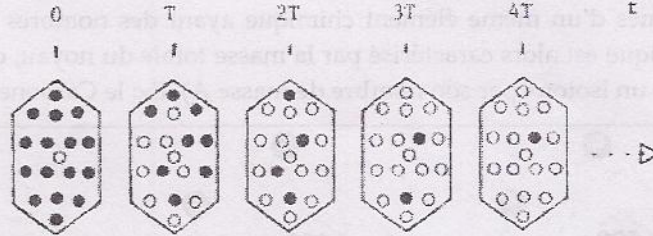
2- Loi de désintégration radioactive

Les noyaux instables, c'est à dire où les forces de déstabilisation excèdent les forces d'attraction, se transmutent spontanément pour atteindre une configuration plus stable. Cette "tendance" à la transmutation est d'autant plus grande qu'ils sont éloignés du niveau de stabilité de référence. En d'autres termes, plus un noyau est éloigné de cet état de stabilité de référence, plus la probabilité de le voir se transmuter est grande. Cette transmutation s'appelle la **désintégration radioactive**.

Le noyau qui se désintègre est appelé père (P), et le produit qu'il donne est appelé fils (F) habituellement noté F^*



A $t = 0$, on compte 16 isotopes noirs de P (c'est P_0) et 1 isotope blanc de F (F_0) :



- A $t=T$, il ne reste plus que 8 isotopes noirs, 8 isotopes blancs ont été produits.
- A $t=2T$, il ne reste plus que 4 noirs pour 12 blancs (plus 1 blanc initial),
- A $t=3T$, il ne reste plus que 2 noirs pour 14 blancs (plus 1 blanc initial),
- etc...

La variation du nombre d'isotopes P est une fonction du temps, elle obéit à une loi dite « loi de la désintégration radioactive » :

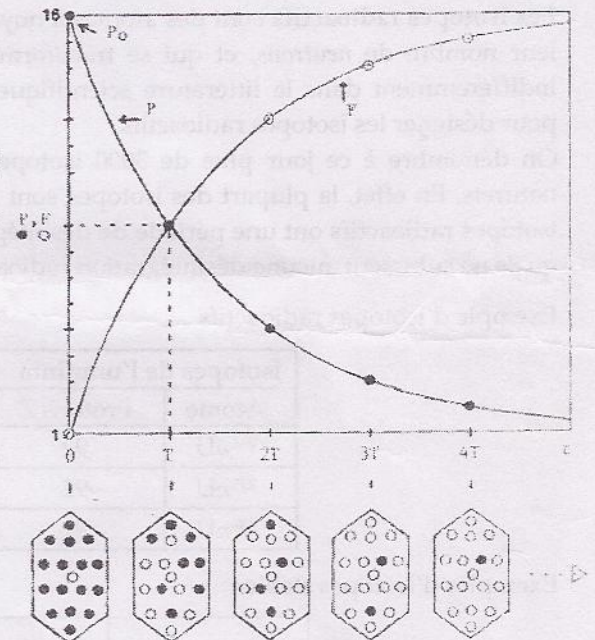
$$dP/dt = -\lambda P \text{ ou encore } dP/P = -\lambda dt$$

La loi de la désintégration est la même pour chaque élément radioactif. La proportion d'atomes pères qui se désintègrent pendant chaque unité de temps est toujours la même. Le nombre d'atomes pères se désintégrant diminue de manière continue en même temps que le nombre d'atomes fils augmente proportionnellement.

Vous remarquerez que l'on est parti d'un système à 17 isotopes et qu'il y en a toujours 17 dans le système : on dit que le **système est clos**. La décroissance radioactive suit donc une loi exponentielle. Ainsi, le nombre d'isotopes pères P diminue en fonction du temps tandis que le nombre d'isotopes fils F produit augmente.

L'équation générale qui décrit le changement (dP) du nombre d'atomes pères (P) par intervalle de temps (dt) ou la probabilité d'observer une désintégration radioactive se décrit selon l'équation suivante :

$$(1) \quad \frac{dP}{dt} = -\lambda P$$



Où P est le nombre de noyaux pères présents, t le temps et λ la **constante de désintégration**. La quantité λP est nommée « **activité** », l'unité en est le Bq (désintégrations par seconde).

L'intégration de cette équation (1), après inversion de l'échelle de temps (car P doit décroître quand le temps s'écoule $dP/dt = -\lambda P$) donne :

$$(2) \quad P_t = P_0 e^{-\lambda t}$$

$$(3) \quad \text{Ou : } P_0 = P_t e^{\lambda t}$$

Où P_0 est le nombre initial de noyaux pères présents à $t=0$.

Pour une certaine valeur de t, on va avoir $P = P_0/2$, c'est à dire qu'il ne reste que la moitié des noyaux initialement présents. Cette valeur de t s'appelle la **période radioactive ou demie-vie** et est égale à :

$$P_0/2 = P_0 e^{-\lambda t}$$

Soit :

$$t_{1/2} = \ln(2)/\lambda.$$

La **période radioactive**, ou **période** d'un isotope radioactif, est le temps nécessaire pour que la moitié des atomes se désintègrent naturellement.

Parent	Decay Mode	λ	Half-life	Daughter	Ratio
^{40}K	$\beta^+, \text{e.c.}, \beta^-$	$5.543 \times 10^{-10} \text{yr}^{-1}$	$1.28 \times 10^9 \text{yr}$	$^{40}\text{Ar}, ^{40}\text{Ca}$	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$
^{87}Rb	β^-	$1.42 \times 10^{-11} \text{yr}^{-1}$	$4.8 \times 10^{10} \text{yr}$	^{87}Sr	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
^{138}La	β^-	$2.67 \times 10^{-12} \text{yr}^{-1}$	$2.59 \times 10^{11} \text{yr}$	^{138}Ce	$^{138}\text{Ce}/^{142}\text{Ce}, ^{138}\text{Ce}/^{136}\text{Ce}$
^{147}Sm	α	$6.54 \times 10^{-12} \text{yr}^{-1}$	$1.06 \times 10^{11} \text{yr}$	^{143}Nd	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$
^{176}Lu	β^-	$1.94 \times 10^{-11} \text{yr}^{-1}$	$3.6 \times 10^{10} \text{yr}$	^{176}Hf	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$
^{187}Re	β^-	$1.64 \times 10^{-11} \text{yr}^{-1}$	$4.23 \times 10^{10} \text{yr}$	^{187}Os	$^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$
^{232}Th	α	$4.948 \times 10^{-12} \text{yr}^{-1}$	$1.4 \times 10^{10} \text{yr}$	$^{208}\text{Pb}, ^4\text{He}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}, ^3\text{He}/^4\text{He}$
^{235}U	α	$9.849 \times 10^{-10} \text{yr}^{-1}$	$7.07 \times 10^8 \text{yr}$	$^{207}\text{Pb}, ^4\text{He}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}, ^3\text{He}/^4\text{He}$
^{238}U	α	$1.551 \times 10^{-10} \text{yr}^{-1}$	$4.47 \times 10^9 \text{yr}$	$^{206}\text{Pb}, ^4\text{He}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}, ^3\text{He}/^4\text{He}$

Note: the branching ratio, i.e. ratios of decays to ^{40}Ar to total decays of ^{40}K is 0.117. The production of ^4He from ^{147}Sm decay is insignificant compared to that produced by decay of U and Th.

†Exact value of λ is in dispute. Recent determinations range from 1.87 to $1.98 \times 10^{-11} \text{yr}^{-1}$.

3. Calcul d'un âge radiochronologique

Le nombre d'isotopes pères P_0 à $t=0$ n'est pas connu, un certain nombre de ces atomes se sont transformés en éléments fils F. Dans un système clos, on peut considérer que le nombre d'atomes pères à un temps t (P) est égal au nombre d'atomes pères initiaux (P_0) moins le nombre d'atomes fils radiogéniques produits au cours du temps t , soit :

$$P = P_0 - F$$

$$\text{Ou : } P_0 = P + F$$

$$\text{ou } F = P_0 - P = P_0 (1 - e^{-\lambda t})$$

En remplaçant P_0 par $P+F$ dans l'équation précédente (3), on obtient :

$$P + F = P e^{\lambda t}$$

$$(4) \quad \text{Soit : } F = P(e^{\lambda t} - 1)$$

Comme dans l'exemple précédent (schéma en point) la quantité d'éléments fils F peut être différent de 0 à $t=0$, ce nombre d'isotopes fils présents à $t=0$ est nommé F_0 .

$$F_{\text{mesuré}} = F_0 + F_{\text{radiogénique}}$$

Soit à un temps t , l'équation précédente devient :

(5)

$$F = F_0 + P(e^{\lambda t} - 1)$$

Cette équation (5) est l'équation fondamentale utilisée en géochronologie.

Dans un système géologique naturel, cette équation possède deux inconnues :

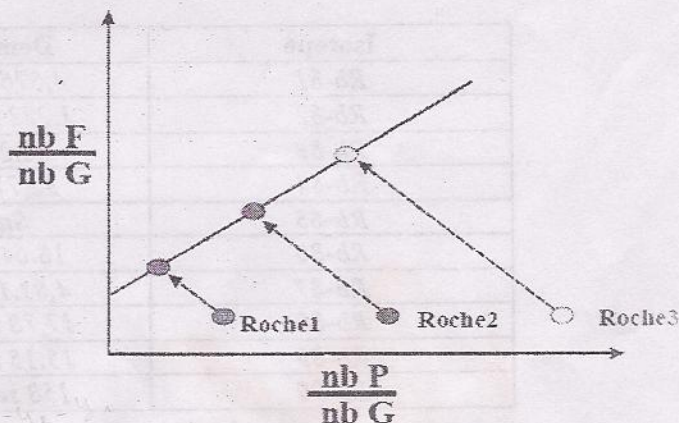
- F_0 : la quantité initiale du nucléide Fils à $t=0$ et

- t (ou $e^{\lambda t} - 1$) l'âge de la roche.

Ce système ne peut être résolu et l'âge de la roche connu que si $F_0 = 0$ (il ne reste alors plus qu'une inconnue).

Dans une représentation graphique du nombre de nucléides Fils (nb F) versus nombre de nucléides Père (nb P) chaque roche est caractérisée par une diminution de nb P et une augmentation de nb F au cours du temps.

Si l'on divise chaque terme par le nombre de nucléides stables G (^{86}Sr) (F (^{87}Sr) et G sont des isotopes du même élément, différent de l'élément P (^{87}Rb)). Pour ces mêmes roches, l'abondance relative de nucléides Fils à $t=0$ (Abr $F_0 = \text{nb F} / \text{nb G}$) est commune aux trois systèmes lithologiques, en effet les processus de cristallisation et de fusion ne fractionnent pas les isotopes d'un même élément. Par contre, les rapports nb P/nb G restent différents (éléments différents) et caractérisent chaque roche.



$$e^{\lambda t} - 1 = \frac{\Delta y}{\Delta x}$$

Graphiquement, à un temps t donné, les 3 roches s'alignent sur une même droite appelé **isochrone** (droite reliant des roches de même (iso-) âge (-chrone)). L'équation de cette droite est de la forme $[nb F/nb G] = a \times [nb P/nb G] + c$ et permet donc une résolution simultanée d'un système de 3 équations :

$$\begin{cases} F_{roche1}/G_{roche1} = F_0_{roche1}/G_{roche1} + P_{roche1}/G_{roche1} (e^{\lambda t} - 1) \\ F_{roche2}/G_{roche2} = F_0_{roche2}/G_{roche2} + P_{roche2}/G_{roche2} (e^{\lambda t} - 1) \\ F_{roche3}/G_{roche3} = F_0_{roche3}/G_{roche3} + P_{roche3}/G_{roche3} (e^{\lambda t} - 1) \end{cases}$$

Pour lesquelles:

$$F_0_{roche1}/G_{roche1} = F_0_{roche2}/G_{roche2} = F_0_{roche3}/G_{roche3} = \text{constante}$$

La droite solution du graphique précédent :

$$F/G = c + P/G * a$$

Est solution de chacune de 3 équations de la forme :

$$F/G = F_0/G + P/G(e^{\lambda t} - 1)$$

ce qui nous permet de définir les constantes **a** (intercepte) et **c** (pente de la droite) :

$$a = F_0_{roche1}/G_{roche1} = F_0_{roche2}/G_{roche2} = F_0_{roche3}/G_{roche3}$$

$$c = e^{\lambda t} - 1$$

Plus le nombre d'équations relatives à un même système géologique (même âge et même F_0) est important plus t et F_0 peuvent être déterminés avec précision. Pour une datation sur roche totale, une dizaine d'échantillons est ainsi souhaitable.

4- Principaux systèmes des isotopes radioactifs

Les "Principaux systèmes des isotopes radioactifs" les plus utilisés en géologie et notamment en géochronologie sont : - Le système Rb-Sr, - Le système Sm-Nd, - Le système U-Th-Pb ; - Le système K-Ar

4.1- Le système Rb-Sr

4.1.1. Isotopes du Rb et du Sr

Le strontium (symbole : Sr) possède de nombreux isotopes ($Z = 38$ et $73 < A < 105$; $M = 87,62$). Seuls 4 sont stables dans la nature (^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr et ^{88}Sr), les autres isotopes ont des demie-vies très courtes et ont donc des abondances dans la nature négligeables. Le ^{87}Rb provient pour partie de la désintégration β^- du ^{87}Rb .

Le rubidium (Rb) possède de nombreux isotopes ($Z = 37$ et $71 < A < 101$; $M = 85,4678$). Seuls 1 est stable dans la nature (^{85}Rb), et 1 possède une demie-vie très longue (^{87}Rb). Les autres isotopes ont des demie-vie très courtes et ont des abondances dans la nature négligeables. Le ^{87}Rb est radiogénique et se désintègre en ^{87}Sr par radioactivité β^- .

Isotope	Demie-vie	Abondance en %
Sr-82	25,55 jours	
Sr-83	32,41 hours	
Sr-84	Stable	0,56
Sr-85	64,84 jours	
Sr-86	Stable	9,86
Sr-87	Stable	7,00
Sr-88	Stable	82,58
Sr-89	50,53 jours	
Sr-90	28,79 ans	

Isotope	Demie-vie	Abondance en %
Rb-81	4,576 heures	
Rb-82	1,273 minutes	
Rb-83	86,2 jours	
Rb-84	32,77 jours	
Rb-85	Stable	72,165
Rb-86	18,642 jours	
Rb-87	$4,81 \cdot 10^{10}$ ans	27,835
Rb-88	17,78 minutes	
Rb-89	15,15 minutes	
Rb-90	158 secondes	

Dans le cas du couple ^{87}Rb - ^{87}Sr , l'équation (5) devient:

$$^{87}\text{Sr} = ^{87}\text{Sr}_0 + ^{87}\text{Rb}(e^{\lambda t} - 1)$$

$$\text{avec } \lambda = 1.42 \cdot 10^{-11} \text{ an}^{-1}$$

Pour permettre la résolution de cette équation dans un système naturel, chaque terme est normalisé au nucléide stable ^{86}Sr .

$$\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} = \frac{^{87}\text{Sr}_0}{^{86}\text{Sr}} + \frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}}(e^{\lambda t} - 1)$$

4.1.2- Géochimie du Rb et du Sr

Le strontium appartient au groupe des alcalino-terreux (deuxième colonne) tout comme le calcium et le baryum. Sr et Ca ont le même comportement et le Sr intégrera donc les minéraux calciques tels que les plagioclases, l'apatite, le sphène, les pyroxènes calciques et les amphiboles calciques en milieu endogène et la calcite, le gypse, la barytine etc. en milieu exogène.

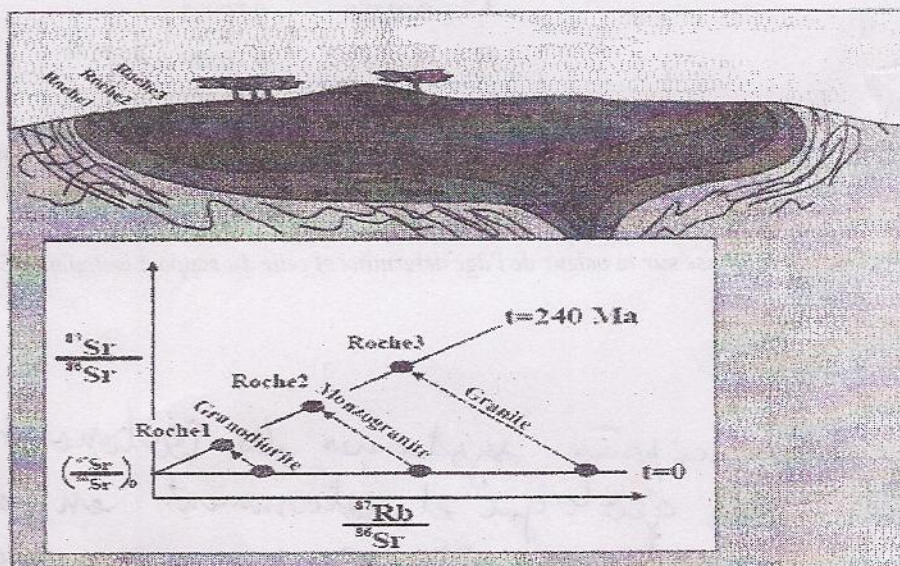
Le rubidium appartient à la première colonne de la classification périodique des éléments, c'est un alcalin tout comme le potassium et le sodium. En milieu magmatique, le Rb sera donc incompatible tout comme le potassium et le substituera lors de la formation de minéraux potassiques tels que les feldspaths alcalins et les micas.

D'une manière générale, le rubidium et le strontium sont enrichis dans les matériaux crustaux plutôt que dans les matériaux mantelliques. Les roches granitiques présentent des rapports Rb/Sr importants alors que les roches mafiques présentent des rapports Rb/Sr faibles limitant alors l'utilisation de la méthode.

Au cours d'un processus de cristallisation fractionnée (donnant un corps granitique par exemple), il existera des variations importantes de concentration en strontium et en rubidium au sein des différents termes de la séquence lithologique. Les différences de comportement entre ces deux éléments se traduiront à leur tour par des variations importantes du rapport Rb/Sr et ainsi du rapport $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$. Les premières lithologies issues de la cristallisation fractionnée sont plus calciques et donc plus riches en Sr, alors que dans les derniers liquides et les minéraux qui se formeront à partir de ces liquides, la concentration en Sr diminue et la concentration en Rb augmente tout comme celle du potassium.

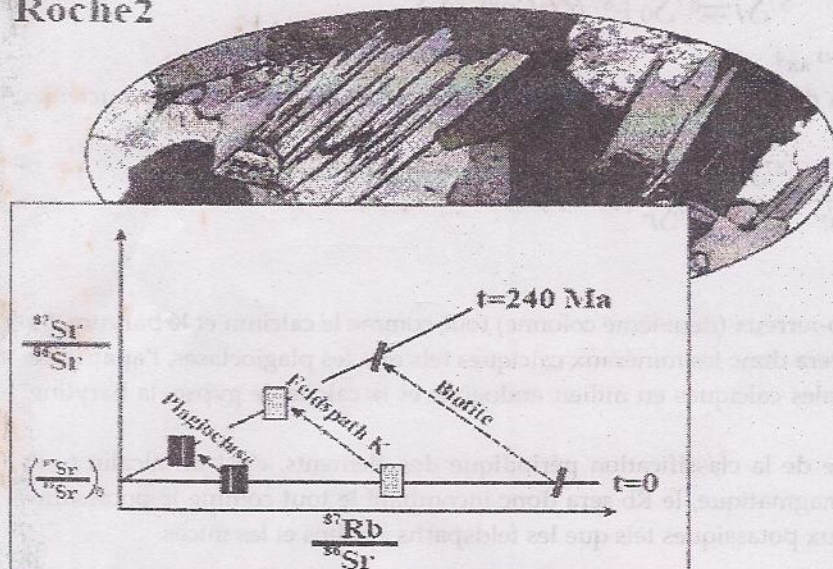
Dans l'exemple suivant, la roche 1 de composition granodioritique est plus riche en calcium et plus pauvre en potassium que la roche 2 monzogranitique et que la roche 3 granitique. Les rapports Rb/Sr (et bien entendu $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$) seront plus élevés dans les roches granitiques que granodioritiques.

Exemple schématique de la répartition du strontium et du rubidium au sein d'une intrusion granitique en fonction des différentes lithologies. Trois roches co-génétiques présentent des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ initiaux identiques pour des rapports $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ différents. Dans l'exemple, le vieillissement (l'assimilation progressive du ^{87}Rb en ^{87}Sr) des roches permet d'obtenir une isochrone. La pente de cette droite donne un âge de formation du massif de 240 Ma.



Ce même raisonnement peut être tenu à l'échelle de l'échantillon et non plus à l'échelle du massif. Si l'on s'intéresse à l'échantillon de monzogranite de l'exemple précédent, au cours d'un processus de cristallisation il existera des variations importantes de concentration en strontium et en rubidium au sein des différents minéraux constitutifs de cette roche. Les différences de comportement entre le rubidium et le strontium se traduiront donc par des variations importantes du rapport Rb/Sr et ainsi du rapport $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ entre les différentes phases. Les plagioclases sont plus calciques et donc plus riches en Sr, alors que dans les feldspaths alcalins et surtout les micas sont plus pauvres en Sr et plus riches en Rb.

Roche2



Exemple schématique de la répartition du strontium et du rubidium au sein d'une roche de composition granodioritique en fonction des phases minérales présentes. Trois espèces minérales co-génétiques présentent des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ initiaux identiques pour des rapports $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ différents. Dans l'exemple, le vieillissement (désintégration progressive du ^{87}Rb en ^{87}Sr) des minéraux permet également d'obtenir une isochrone. La pente de cette droite donne le même âge de formation de 240 Ma que l'isochrone sur roche totale.

Comme pour tout système géochronologique basé sur l'utilisation d'isotopes radiogéniques, l'utilisation d'un diagramme de type isochrone ne peut se faire que si le caractère co-génétique des entités (roche totale et/ou minéraux séparés) a été établi clairement. A contrario, l'obtention d'une isochrone valable (âge contrôlé par une méthode différente) sur une série d'échantillons mal contraints peut permettre d'établir leur co-généité (même rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ initial).

4.1.3. Exemple de datations de roches magmatiques

voir TD

Les données géochimiques relatives aux rapports isotopiques $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ du tableau ci-contre ont été mesurées par Nyquist et al. (1990) sur des clasts inclus dans la météorite achondritique de Bholghati.

	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
1	0.01015	0.69966
2	0.17510	0.71052
3	0.02166	0.70035
4	0.02082	0.70029
5	0.01503	0.69988

1- A l'aide d'un papier millimétré, tracer l'isochrone correspondante dans un diagramme $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = f(^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})$.

2- Calculer l'âge du clast analysé. Vous utiliserez l'approximation $e^{\lambda t} - 1 \approx \lambda t$ et $\lambda = 1,42 \cdot 10^{-11} \text{ an}^{-1}$

3- Déterminer le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ initial du clast analysé

4- Quelle est l'erreur commise sur la valeur de l'âge déterminé et celle du rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ initial trouvé.

les principaux systèmes des isotopes radioactifs les plus utilisés en géologie et notamment en géochronologie sont:

> le système Rb - Sr → granite riche K
 > " Sm - Nd → Aegirite riche Ca
 > " U - Th - Pb →
 > " K - Ar →