

Abondances et lois de distribution des éléments chimiques et de leurs isotopes

Michel TREUIL et Jean-Louis JORON

Laboratoire de Géochimie Comparée et Systématique,
Université Pierre et Marie Curie et Institut de Physique du Globe de Paris,
4 place Jussieu, 75252 PARIS cedex 05

Groupe des Sciences de la Terre, Laboratoire Pierre Süe, CEA-CNRS, Bâtiment 637, CE
Saclay, 91191 GIF-sur-YVETTE cedex.

I. INTRODUCTION

2. ABONDANCES COSMIQUES STANDARDS DES ÉLÉMENTS. STABILITÉS DES ÉDIFICES NUCLÉAIRES ET NUCLÉOSYNTHÈSES

- 2.1 Abondances cosmiques standards des éléments
 - 2.1.a Composition de l'Univers
 - 2.1.b Composition du système solaire
 - 2.1.c Abondances cosmiques standards
 - 2.1.d Intérêt et limites de l'hypothèse de Prout
- 2.2 Stabilités des édifices nucléaires
 - 2.2.a Modèle en couches du noyau
 - 2.2.b Modèle de la goutte liquide
 - 2.2.c Défaut de masse et énergie de liaison des nucléons
- 2.3 Nucléosynthèses
 - 2.3.a Nucléosynthèses au cours du Big Bang :
synthèse de l'hydrogène et de l'hélium
 - 2.3.b Nucléosynthèses au cours des phases
calmes d'évolution des étoiles
 - 2.3.c Nucléosynthèses au cours des phases
d'évolution explosive des étoiles
 - 2.3.d Nucléosynthèses par interactions
du rayonnement cosmique
- 2.4 Bilan des réactions nucléaires et des nucléosynthèses
 - 2.4.a Éléments et nucléides « naturels »

- 2.4.b Bilan des réactions nucléaires : diagramme de Segré
- 2.4.c Modes de représentation des abondances terrestres :
exemple du diagramme Masuda-Coryell-Winchester

3. FACTEURS THERMODYNAMIQUES ET STRUCTURAUX QUI CONTRÔLENT LA RÉPARTITION DES ÉLÉMENTS ENTRE PHASES DES MATÉRIAUX GÉOLOGIQUES

- 3.1 Décor planétaire
- 3.2 Facteurs thermodynamiques contrôlant les répartitions des éléments en traces entre phases de systèmes géologiques
 - 3.2.a Rappel succinct des principes de base
 - 3.2.b Coefficients de partage
 - 3.2.c Coefficients de répartition, coefficients globaux de répartition
 - 3.2.d Coefficients de fractionnement
- 3.3 Facteurs structuraux
 - 3.3.a Structures électroniques, affinités chimiques et classification géochimique des éléments
 - 3.3.b Règles des substitutions isomorphes

4. QUANTIFICATION DES RÉPARTITIONS DES ÉLÉMENTS ENTRE PHASES ET LOIS DE COMPORTEMENT AU COURS DES PROCESSUS PÉTROGÉNÉTIQUES : EXEMPLE DES PROCESSUS MAGMATIQUES

- 4.1 Cadre géogynamique
- 4.2 Transferts et différenciation des magmas
Modèle de cristallisation fractionnée, loi de Rayleigh
- 4.3 Genèse des magmas basaltiques
Modèle de fusion partielle en système fermé
- 4.4 Un enjeu majeur : l'étude des propriétés géochimiques du manteau
Géochimie des éléments en traces et géochimie isotopique
- 4.5 Relation entre géochimie des éléments en traces et géochimie isotopique
Illustration quantitative sur la base d'un modèle simplifié de différenciation manteau/croûte

- 4.5.a Modèle simplifié de différenciation manteau/croûte
- 4.5.b Bilan de la répartition des éléments en traces au cours de la différenciation
- 4.5.c Incidences isotopiques du modèle, exemple du couple Sm/Nd

5. **CONCLUSION**

BIBLIOGRAPHIE

Abondances et lois de distribution des éléments chimiques et de leurs isotopes

Michel TREUIL et Jean-Louis JORON

I. INTRODUCTION

L'évolution historique du concept d'atome a préparé l'émergence récente de ces deux disciplines scientifiques étroitement liées que sont la cosmochimie et la géochimie. « L'atome » et « le vide » des penseurs grecs, l'infiniment grand et l'infiniment petit, toute la matière de l'Univers est solidaire et se transforme à travers l'atome. L'approche « substantialiste » ramène, d'une manière pragmatique, les spéculations aux objets terrestres et aux capacités d'investigations expérimentales de l'homme. L'étude de la Terre et de l'Univers a été longtemps soumise à cette dernière approche et devra attendre le début du XX^e siècle pour pouvoir éclore avec l'affirmation des concepts modernes de la physique et de la chimie. L'atome et les éléments chimiques, constituants de base de toute matière, permettaient d'appréhender autrement l'exploration de notre planète. La structure intime de l'atome révélait l'unité profonde de ces briques élémentaires et posait le problème de leur origine commune.

« L'Histoire naturelle des éléments chimiques » offrait une autre voie d'exploration du monde en se fondant sur un alphabet parfaitement maîtrisé.

Mais, autant qu'aux concepts, c'est au perfectionnement des outils d'analyse que la géochimie doit son essor à partir de la seconde moitié du XX^e siècle. Toutes les propriétés qui découlent des structures électroniques et nucléaires des atomes sont mises à profit pour détecter et déterminer d'une manière quantitative précise les « abondances naturelles » des éléments et de leurs isotopes.

La **spectrométrie d'émission et d'absorption** a rapidement permis de préciser la composition du soleil et des principaux objets de l'Univers. Son application à l'analyse des roches se fonde sur l'excitation directe des atomes contenus dans l'échantillon par l'énergie d'un arc électrique créé entre deux électrodes. L'analyse fine des spectres à l'aide de prismes ou de réseaux permet d'appréhender la totalité des éléments du tableau de la classification périodique.

La maîtrise rigoureuse de l'énergie des tubes de rayons X utilisés comme sources excitatrices, le caractère plus pénétrant de ce rayonnement, assurent les performances de la **fluorescence X** pour l'analyse quantitative très précise des éléments majeurs et de nombreux éléments en traces de tout échantillon de roche.

Les transitions nucléaires ont rapidement été mises à profit pour la détection particulièrement sensible et l'analyse quantitative, non seulement des isotopes radioactifs, mais aussi des isotopes stables des éléments après irradiation et transformation en isotopes radioactifs. Ainsi, se sont développées une **spectrométrie nucléaire** et l'**analyse par activation**. L'analyse par activation neutronique utilise les neutrons des réacteurs nucléaires comme sources d'irradiation et la spectrométrie γ comme technique d'analyse fine des transitions nucléaires induites. Mettant en jeu des réactions nucléaires, la technique s'affranchit de la nature des liaisons dans les différents composés étudiés. En découlent la fiabilité et les performances de ces techniques pour l'analyse des éléments en traces et la radiochronologie.

Prolongeant l'ingéniosité de J. J. Thomson et F. Aston, les processus d'ionisation et de transport des ions émis à l'intérieur des champs magnétiques et électriques en fonction des propriétés de masse des nucléides, ont fait de la **spectrométrie de masse** l'outil le plus fondamental et le plus performant de la géochimie. Grâce à cet outil, chaque couple radioactif radiogénique naturel est devenu un chronomètre fondamental des sciences de la Terre et de l'Univers. Il n'y aurait pas d'histoire naturelle des éléments chimiques, il n'y aurait pas d'histoire naturelle quantitative sans la mise au point d'horloges précises couvrant l'étendue des temps cosmologiques. La radioactivité et la physique nucléaire en ont fourni les principes fondamentaux, la spectrométrie de masse a permis de les exploiter pleinement.

Notre propos n'est pas ici de dresser un inventaire de la totalité des outils géochimiques modernes qui trouveront des illustrations dans les différents chapitres de cet ouvrage. N'oublions pas, cependant, les apports de l'électrochimie dans les développements importants de la géochimie des solutions et nous devons attirer l'attention du lecteur sur les moyens d'investigation puissants qui émergent aux frontières de la géochimie et de la biochimie, à la pointe des grandes découvertes à venir. Il reste que l'état actuel de nos connaissances en géochimie découle largement des principales techniques très succinctement présentées et de leurs perfectionnements récents, notamment pour l'analyse ponctuelle élémentaire et isotopique. Microscope électronique, sonde électronique de Castaing, sonde ionique de Slotzian, sondes et microsondes nucléaires, la mise en oeuvre des lasers (ablation laser- fluorimétrie laser, etc.) autant d'apports de la physique transformés en outils d'investigation performants par les géochimistes, ouvrant de nouvelles fenêtres d'observation, rapprochant encore l'infiniment grand et l'infiniment petit.

L'accès aux distributions naturelles des éléments chimiques et de leurs isotopes à toutes les échelles constitue l'apport fondamental de la géochimie au grand concert des développements scientifiques modernes. Nous nous attacherons à présenter ici les principes physico-chimiques élémentaires qui expliquent ces distributions et éclairent cette saga chimique de l'Univers, du système solaire et de la planète Terre.

2. ABONDANCES COSMIQUES STANDARDS DES ÉLÉMENTS. STABILITÉS DES ÉDIFICES NUCLÉAIRES ET NUCLÉOSYNTHÈSES

2.1 Abondances cosmiques standards des éléments

L'essor des techniques analytiques que nous venons d'évoquer a rapidement permis une détermination précise des distributions de pratiquement tous les éléments de la classification périodique dans les principaux objets représentatifs de l'Univers et de son évolution.

2.1.a COMPOSITION DE L'UNIVERS

Les astronomes et astrophysiciens ont mis en évidence que, depuis le Big Bang, l'Univers est passé d'un état initial condensé essentiellement matériel, constitué d'un assemblage de particules les plus élémentaires, leptons et hadrons, à un univers radiatif par annihilation progressive de ces hadrons et leptons, puis, à nouveau, à un univers essentiellement matériel à cause du refroidissement des photons qui accompagne son expansion. Dans cet univers matériel actuel, les photons l'emportent en nombre sur les particules matérielles, mais leur température moyenne très basse (3°K), leur confère une énergie ($E = kT$) très inférieure à celle des protons ($E = mc^2$) particules de loin les plus abondantes. L'énergie de l'Univers actuel est donc essentiellement concentrée (dans un rapport de l'ordre de 10^3) dans la matière. Cette matière de l'Univers est répartie entre les gros objets qui le composent (étoiles regroupées en galaxies) et l'espace interstellaire. Cet espace interstellaire est composé d'une matière moléculaire dense et froide (nuages), d'une phase atomique froide (vents stellaires) et, enfin, d'une matière très diluée ionisée (plasma) et très énergétique qui compose essentiellement le rayonnement cosmique. Compte tenu de sa faible densité, la masse de matière de l'espace interstellaire est peu importante par rapport à celle de la totalité des étoiles. On connaît aujourd'hui sa composition grâce à l'étude du rayonnement cosmique et au développement de l'astronomie millimétrique qui explore dans l'infrarouge les spectres de rotations et vibrations des molécules. Le rayonnement cosmique a des caractéristiques énergétiques variables en fonction de ses origines solaire, galactique ou extragalactique, mais il est assez homogène en composition puisque dominant largement les particules chargées de l'hydrogène (protons ${}^1_1\text{H}^+$, les plus abondants, deutons ${}^2_1\text{H}^+$) et à un degré moindre de l'hélium (héliions ${}^4_2\text{He}^{++}$, ${}^3_2\text{He}^{++}$).

Les nuages moléculaires sont d'une composition beaucoup plus riche et, en apparence, beaucoup plus captivante puisqu'on a identifié notamment de nombreuses molécules organiques. Ce résultat confère une grande vraisemblance à l'hypothèse selon laquelle les briques élémentaires de la matière vivante sont largement répandues dans l'Univers.

Même si les théoriciens s'accordent à dire que la masse identifiée de l'Univers est très insuffisante pour satisfaire aux exigences des modèles cosmologiques actuels, d'où l'intérêt

accordé à la recherche de la « masse manquante », pour déterminer la composition matérielle moyenne de l'Univers, il convient donc de connaître la composition des étoiles.

Dans le diagramme Hertzsprung-Russel (figure 1) qui caractérise ces étoiles en fonction de leur luminosité (proportionnelle à leur volume) et de leur température de surface (fonction de leur densité d'énergie interne), la majorité d'entre elles se classent dans la catégorie désignée par séquence principale. Ces dernières reflètent donc au mieux la composition moyenne de la matière stellaire et donc de l'Univers. Or, il se trouve que notre soleil est une étoile banale de cette séquence principale. Son analyse revêt donc une importance capitale tant pour la connaissance de notre propre système solaire que pour celle de l'Univers tout entier. Si l'activité interne est en mesure de faire évoluer sensiblement la composition de cette étoile par les réactions nucléaires qui s'y produisent, il n'en est pas de même pour la couronne solaire qui préserve de ces réactions un échantillon de la matière primordiale du soleil et du système solaire. Nous avons vu à ce sujet les apports décisifs de la spectrométrie qui permet d'obtenir à distance les spectres d'absorption caractéristiques des transitions électroniques de tous les atomes qui composent cette couronne solaire (figure 2).

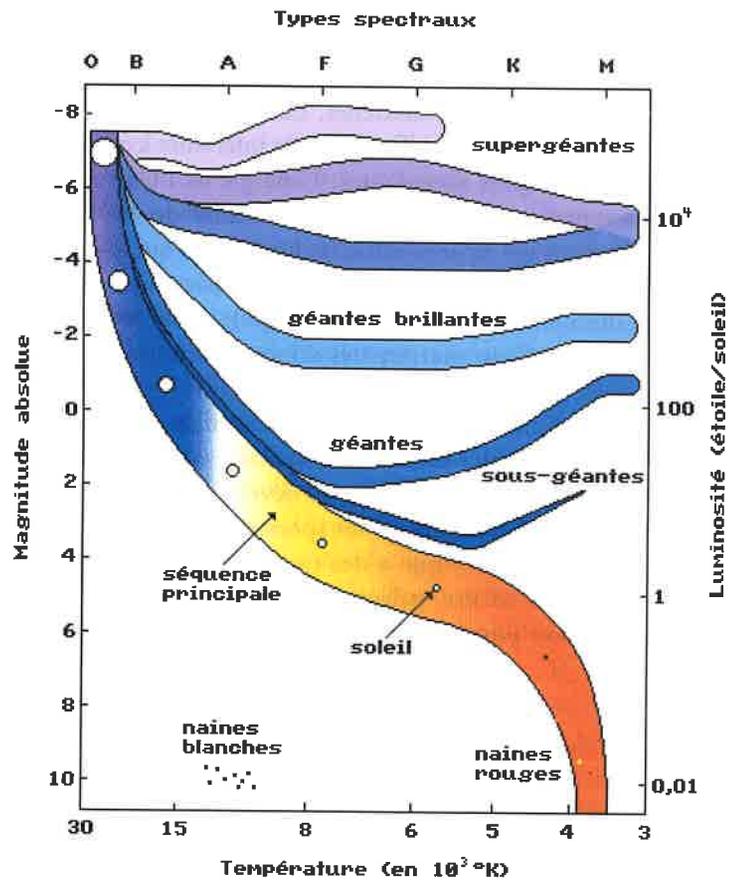


Figure 1 : Classification des étoiles en fonction de leur luminosité et de leur température de surface

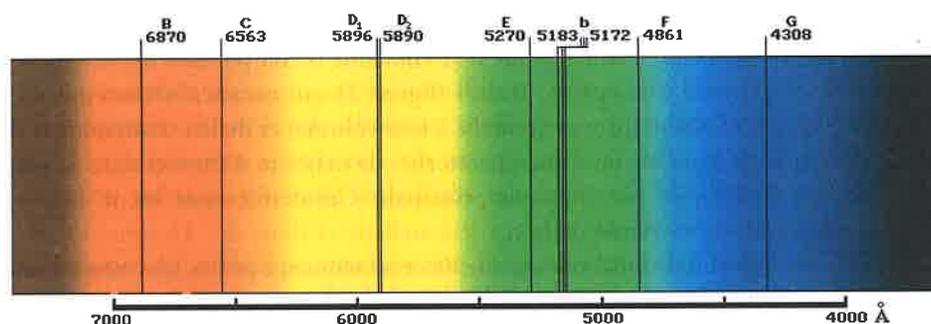


Figure 2 : Raies d'absorption (B, C, ...) des éléments majeurs constitutifs du soleil.

2.1.b COMPOSITION DU SYSTÈME SOLAIRE

La répartition de la matière du système solaire est très déséquilibrée en faveur du soleil qui en contient 99,9%.

C'est l'un des apports fondamentaux de la géochimie isotopique que d'avoir démontré l'origine commune et la simultanéité de formation de tous les objets du système solaire à partir d'une même nébuleuse primitive. Cette conclusion découle notamment de la comparaison des compositions de la couronne solaire et des matériaux planétaires. La couronne solaire, pour les raisons énoncées ci-dessus, constitue la référence fondamentale.

Majoritairement issues de la ceinture d'astéroïdes située entre Mars et Jupiter, les **météorites** sont considérées comme les morceaux de planètes soumises aux effets de marée des forces de gravitation intenses de l'énorme Jupiter. Elles échantillonnent donc les différents domaines de ces anciens objets éclatés : objets peu différenciés (**chondrites**) ou grosses planètes différenciées dont portent témoignage les **achondrites**, les **sidérites** de composition comparable au noyau terrestre ou les **sidérolithes** issues probablement de l'interface noyau/manteau. Pendant longtemps les météorites furent les seuls échantillons directement accessibles des planètes autres que la Terre.

L'astronautique nous a permis d'accéder aux échantillons lunaires et à l'analyse *in situ* des sols de Vénus et de Mars. Les techniques d'observation à distance, embarquées sur les vaisseaux de l'ère moderne, ont conforté l'association de la géochimie à la planétologie. Les anneaux des planètes géantes ont fourni avec les comètes des témoins complémentaires de la matière primordiale et conforté nos connaissances des abondances cosmiques de l'ensemble des éléments chimiques.

2.1.c ABONDANCES COSMIQUES STANDARDS

L'exposé précédent montre que la qualité de l'information recueillie ne dépend pas seulement des performances de l'outil analytique. La réflexion sur l'échantillonnage est un acte majeur qui associe un ensemble très large de connaissances et de compétences. La géochimie évolue donc nécessairement de concert avec les autres disciplines scientifiques, notamment avec les autres sciences de la terre et de l'espace. Mais, inversement, la confrontation des résultats analytiques, à travers une démarche que l'on peut qualifier de géochimie comparée, permet de situer les échantillons étudiés

dans un ensemble complexe et de préciser leur représentativité par rapport aux hypothèses ou aux modèles qui ont guidé les investigations. C'est de cette confrontation des résultats analytiques concernant les différents objets énumérés ci-dessus que s'est dégagé le concept «d'abondances cosmiques standards» des éléments chimiques et de leurs isotopes. Il est possible ensuite, à partir des abondances mesurées dans la couronne solaire, d'expliquer l'essentiel des régularités observées dans les principaux objets de l'Univers et du système solaire :

- En premier lieu et à de rares exceptions près aisément explicables, les compositions des galaxies sont très comparables à celle du soleil : elles se caractérisent par l'abondance prépondérante de l'hydrogène. À 90% (en nombre d'atomes et à 70% en masse), la matière actuelle de l'Univers est constituée de cet élément le plus simple. L'hélium arrive ensuite, mais dans une proportion plus faible d'un ordre de grandeur (un peu moins de 10% en nombre d'atomes et 27% en masse). Tous les autres éléments sont mineurs dans l'Univers et ne représentent pas plus de 3% de sa masse.
- Les chondrites, échantillons d'objets indifférenciés de notre système solaire se distinguent de la couronne solaire par la faible abondance de l'hydrogène et de l'hélium. Par contre, les abondances relatives des éléments plus lourds sont comparables à celles de la couronne solaire, à l'exception de quelques éléments dont on connaît le caractère volatil à haute température. Cela permet de retenir l'hypothèse que les corps planétaires se sont bien individualisés à partir de la même matière primordiale que celle de la couronne solaire. Mais, seuls les corps particulièrement massifs et suffisamment éloignés du soleil ont pu retenir les éléments légers ou volatils. Tel est le cas des planètes géantes qui, comme Jupiter, ont une composition moyenne marquée par la prépondérance de l'hydrogène et de l'hélium.
- Que l'on se place à l'échelle des galaxies ou à l'échelle de notre système solaire, la matière de l'univers présente une composition remarquablement simple et, en première approximation, remarquablement homogène. De cette observation découle la possibilité de définir un tableau des **abondances cosmiques standards**, ayant comme référence la couronne solaire.

Ces abondances, normalisées au silicium, présentent les principales régularités suivantes :

- La matière de l'univers est essentiellement constituée d'hydrogène et, à un degré moindre, d'hélium.
- Les trois éléments qui suivent immédiatement l'hélium dans le tableau de la classification périodique, ${}_3\text{Li}$, ${}_4\text{Be}$, ${}_5\text{B}$, ont des concentrations particulièrement faibles.
- Au-delà du bore (${}_5\text{B}$), les éléments carbone (${}_6\text{C}$), azote (${}_7\text{N}$), oxygène (${}_8\text{O}$) sont les plus abondants après hydrogène et hélium.
- La courbe décroît ensuite jusqu'au scandium (${}_{21}\text{Sc}$) en distinguant les éléments de numéro atomique pair plus abondants que les éléments de numéro atomique impair.
- Au-delà du scandium, on relève un pic très marqué pour les éléments de transition voisins du fer (pic du fer). Le fer (${}_{26}\text{Fe}$) a une abondance comparable à celle du silicium (${}_{14}\text{Si}$). Il constitue, avec cet élément et le soufre (${}_{16}\text{S}$), le troisième groupe en abondances élémentaires standards, après H-He et C-N-O.

- Au-delà du pic du fer, on observe une décroissance rapide et assez régulière des abondances des éléments lourds. Deux courbes parallèles marquent toujours ce décalage d'un ordre de grandeur entre les éléments de numéro atomique pair (plus abondants) et les éléments de numéro atomique impair (moins abondants).
- Le long de ces décroissances régulières sont observés quelques pics : au niveau du zirconium (${}_{40}\text{Zr}$), de l'ensemble (${}_{50}\text{Sn}$, ${}_{52}\text{Te}$, ${}_{54}\text{Xe}$, ${}_{56}\text{Ba}$ et ${}_{53}\text{I}$), ou du groupe osmium (${}_{76}\text{Os}$) iridium (${}_{77}\text{Ir}$), platine (${}_{78}\text{Pt}$) et surtout du plomb (${}_{82}\text{Pb}$). Nous mesurerons plus loin l'importance de ces pics.

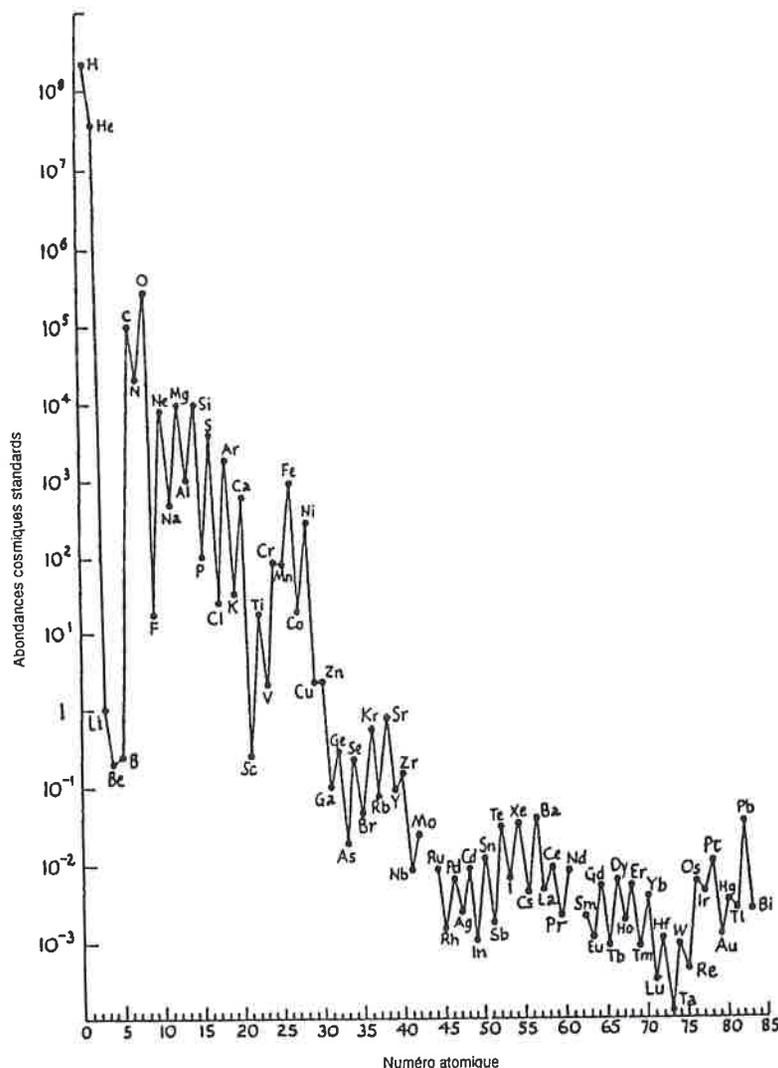


Figure 3 : Diagramme des abondances cosmiques standards des éléments. Les abondances sont relatives à celles du silicium, on prend comme référence 10^4 atome de Si.

2.1.d INTÉRÊT ET LIMITES DE L'HYPOTHÈSE DE PROUT

L'observation que les « poids atomiques » - qui mesurent les masses relatives des différents éléments, l'un d'entre eux, à savoir l'hydrogène, puis l'oxygène, étant pris comme référence - des différents éléments sont proches de nombres entiers, fondait l'hypothèse de Prout d'une origine commune de tous les éléments par assemblage d'une brique de base, l'élément hydrogène doté du poids atomique unité. Les abondances cosmiques standards confirment bien l'importance capitale de cet élément et la possibilité de synthétiser tous les autres à partir d'une réserve immense très uniformément répartie à l'échelle de l'Univers.

Mais Prout ne faisait qu'apporter une réponse plus moderne à la quête de panacée des alchimistes. Il percevait ces synthèses comme des combinaisons chimiques qui devraient donc, suivant cette hypothèse, conditionner les abondances cosmiques standards suivant des régularités qui épousent celles du tableau de la classification périodique et de la structure électronique des atomes. Or la figure 4 qui illustre la périodicité des propriétés chimiques des éléments ne présente aucune similitude avec les courbes des abondances standards décrites ci-dessus. Contrairement donc à l'hypothèse de Prout, ce ne sont pas des combinaisons chimiques et les structures électroniques des atomes qui peuvent les expliquer. L'Univers n'est pas une gigantesque usine chimique, il est avant tout un gigantesque réacteur nucléaire et l'hydrogène ne représente que les premiers assemblages les plus simples des constituants élémentaires du noyau. Tout se passe comme si, au-delà de l'hélium, le jeu de mécano devenait plus difficile et exigeait de l'univers beaucoup de temps et d'imagination pour élaborer tous les édifices possibles. Le plus remarquable est que la moindre parcelle de cette étendue immense porte les empreintes de cette écriture toujours inachevée.

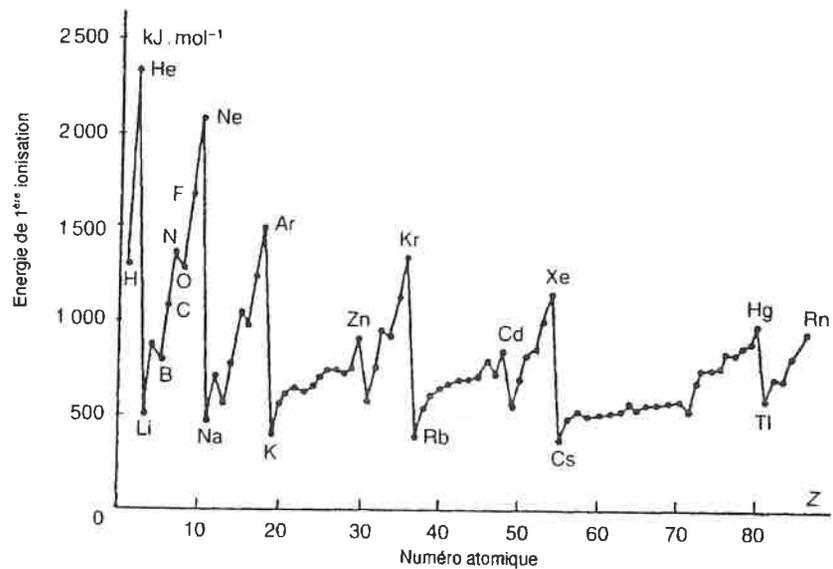


Figure 4 : Variations des potentiels d'ionisation en fonction de Z

2.2 Stabilités des édifices nucléaires

Les abondances cosmiques standards ne sont donc pas déterminées par les propriétés des édifices atomiques et leurs affinités chimiques qui en découlent. Elles sont par contre directement corrélées aux propriétés nucléaires de ces atomes. Pour établir ces corrélations, il est nécessaire de représenter les variations de ces abondances en fonction du nombre de masse A (figure 5).

À l'issue de la découverte des nucléons, des modèles de la structure du noyau ont été proposés pour rendre compte des réactions nucléaires et de la stabilité des édifices nucléaires. Pour simplifier les résultats de ces recherches, nous retiendrons que les deux modèles en couches et de la goutte liquide sont complémentaires pour expliquer les désintégrations radioactives d'une part et la fission d'autre part.

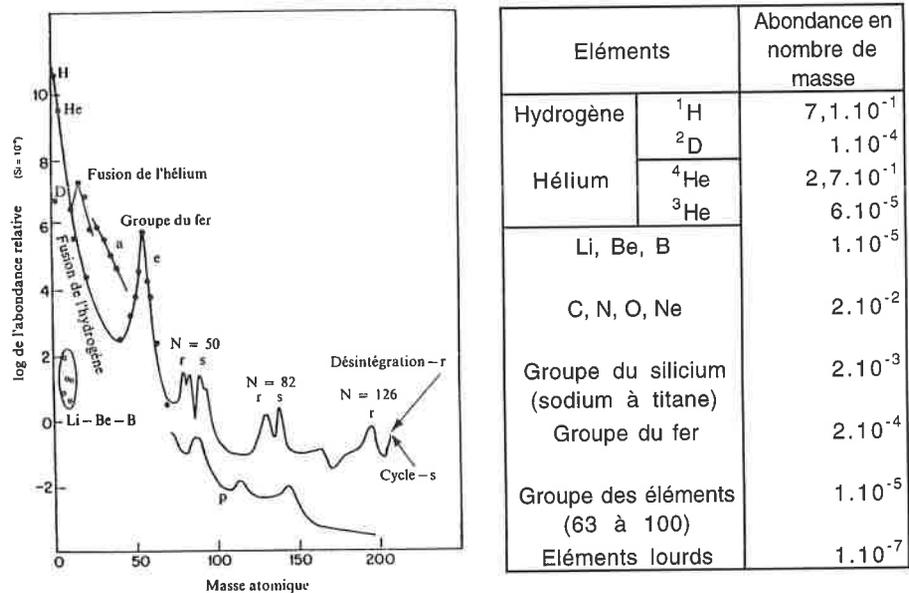


Figure 5 : Abondances cosmiques standards des nucléides en fonction de A.

2.2.a MODÈLE EN COUCHES DU NOYAU

Le modèle en couches s'inspire de celui de la structure électronique des atomes et dispose les nucléons sur des niveaux d'énergie qui définissent des états fondamentaux, des états excités à partir desquels des transitions radiatives sont possibles, ainsi que des états virtuels qui permettent plus particulièrement aux protons de franchir la barrière de répulsion coulombienne au-delà de laquelle les forces de répulsion coulombiennes l'emportent sur les interactions fortes qui assurent la cohésion des nucléons au sein du noyau.

Il est possible de définir, à l'instar du concept de potentiel d'ionisation, un potentiel d'extraction d'un nucléon mesuré par l'énergie dite de séparation du dernier

neutron (neutron situé sur les couches les plus externes). Le modèle en couches permet de calculer cette énergie et de la comparer à la valeur expérimentale de l'énergie d'extraction du neutron. L'écart entre ces deux grandeurs est désigné par $\Delta S_n = (S_n)_{\text{exp}} - (S_n)_{\text{calc}}$ peut être reporté en fonction du nombre de neutrons $N = A - Z$ de chaque nucléide. La courbe obtenue, figure 6, met en évidence des pics correspondant à certaines valeurs remarquables du nombre de neutrons appelées **nombre magique**.

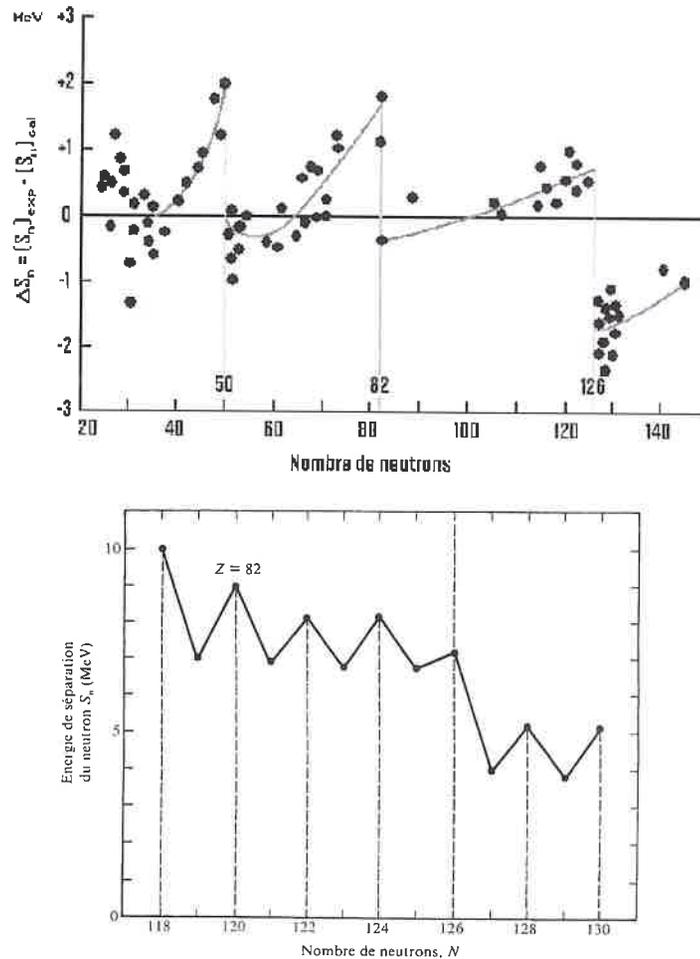


Figure 6 : ΔS_n (écart entre l'énergie d'extraction d'un neutron = grandeur expérimentale et l'énergie de séparation d'un neutron = grandeur calculée (d'après le modèle en couches) en fonction de $N =$ nombre de neutrons.

Il est ainsi montré que les nucléides comportant certains nombres remarquables de neutrons, mais aussi de protons, sont particulièrement stables. Ce sont les nombres : 2, 8, 20, 50, 82, 126. À ces pics de stabilité liés aux nombres magiques correspondent des pics d'abondances cosmiques standards signalés plus haut et que nous retrouvons sur la figure 3 et sur la figure 5.

2.2.b MODÈLE DE LA GOUTTE LIQUIDE

Le modèle de la goutte liquide établit une analogie entre le noyau et une goutte au sein de laquelle la cohésion des molécules est mesurée par une énergie d'extraction ou «énergie d'évaporation» de chaque molécule. Cette énergie est proportionnelle au nombre total de molécules contenues dans la goutte. À partir de cette image, **Bethe et Weizsäcker** ont fourni une formule semi-empirique de l'énergie totale de liaison des nucléons au sein du noyau, $B(A, Z)$ qui est donc proportionnelle aux nombres N et Z de nucléons, et donc aussi au nombre de masse A . À l'image d'une goutte qui se fragmente, ce modèle a le mérite de mieux rendre compte des processus de fission. La formule de Bethe-Weizsäcker est aussi en bon accord avec les déterminations expérimentales des énergies de liaisons des nucléons.

2.2.c DÉFAUT DE MASSE ET ÉNERGIE DE LIAISON DES NUCLÉONS

L'étude des particules fondamentales a permis de mesurer leurs masses. Tel est le cas pour l'électron et les deux nucléons, neutron et proton. Il est donc possible de calculer la masse théorique de chaque nucléide ou de chaque atome connaissant le nombre de charge Z et le nombre de masse A .

$$M^t(A, Z) = Zm_p + (A-Z)m_n \quad \text{pour le nucléide,}$$

$$M^t(A, Z) = Zm_p + (A-Z)m_n + Zm_e \quad \text{pour l'atome neutre correspondant ;}$$

La masse de l'électron étant très faible par rapport à celle des nucléons, elle peut, en première approximation, être négligée.

Mais la masse de chaque atome ou de chaque nucléide peut être aussi déterminée expérimentalement. La spectrométrie de masse, par exemple, fournit des résultats de mesures extrêmement précises. On s'aperçoit alors que ces masses effectives des atomes $M^{eff}(A, Z)$ sont systématiquement inférieures, en valeur absolue, aux masses théoriques calculées. La différence entre ces grandeurs constitue ce que l'on appelle le **défaut de masse** :

$$\Delta M(A, Z) = M^t(A, Z) - M^{eff}(A, Z)$$

L'association des nucléons au sein du noyau se traduit donc par une perte de masse. On est conduit à établir la correspondance entre cette perte de masse et l'énergie de liaison de l'ensemble des nucléons : énergie des interactions fortes, forces fondamentales qui assurent, à courte distance, l'association des nucléons (neutrons et protons). Cette énergie totale que nous désignerons par $\sum E_{(A,Z)}^l$ est égale, d'après la relation d'Einstein, à :

$$\sum E_{(A,Z)}^l = \Delta M_{(A,Z)} \cdot C^2$$

Nous avons vu, qu'à partir du modèle de la goutte liquide, Bethe et Weizsäcker donnent une expression théorique de cette énergie totale de liaison désignée par $B_{(A,Z)}$.

Il est donc possible de définir, pour chaque nucléide, une énergie de liaison moyenne par nucléon telle que :

$$E_{(A,Z)}^l = \frac{\sum E_{(A,Z)}^l}{A} \quad \text{ou} \quad E_{(A,Z)}^L = \frac{B(A, Z)}{A}$$

Notons que cela suppose, mais on le vérifie aisément, que l'interaction forte est équivalente pour les protons et les neutrons.

On dispose donc de deux moyens pour déterminer l'énergie de liaison des nucléons dans chaque nucléide, soit d'une manière totalement théorique d'après le modèle de la goutte liquide et la formule de Bethe-Weizsäcker, soit expérimentalement par la mesure des défauts de masse. On représente les résultats des deux méthodes en reportant $E_{(A,Z)}^I$ vs A et $E_{(A,Z)}^L$ vs A (figure 7).

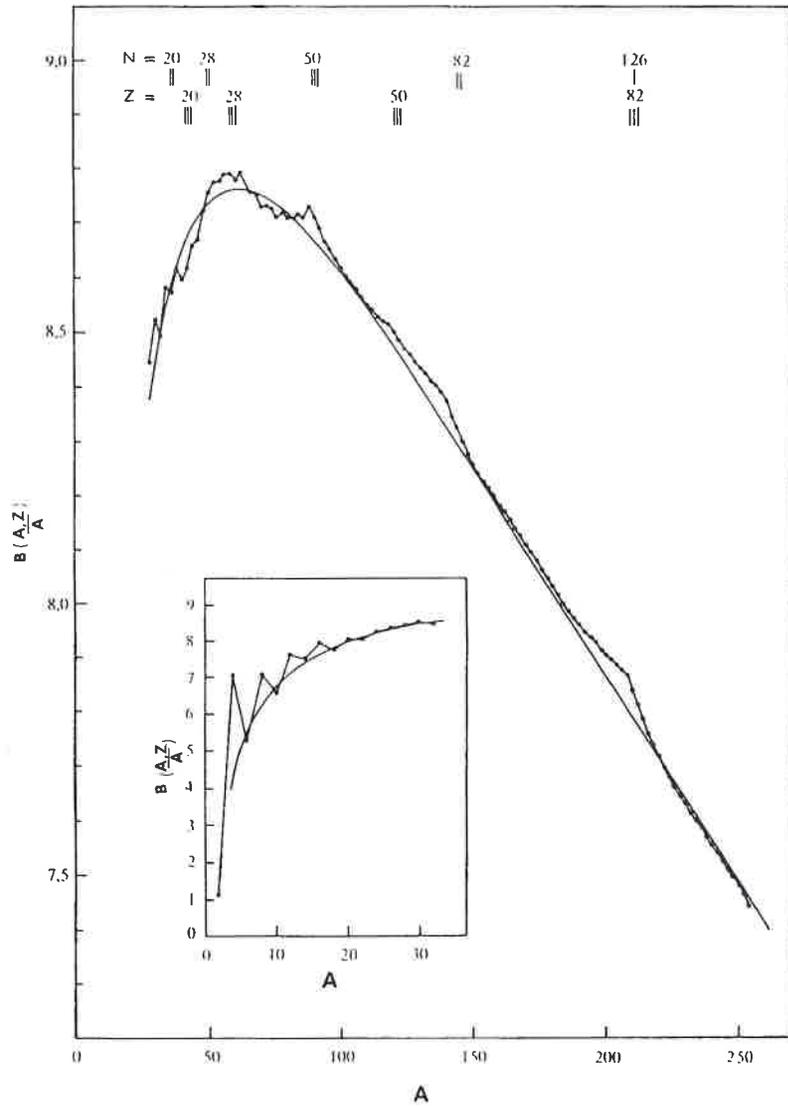


Figure 7 : $E_{(A,Z)}^I$ et $E_{(A,Z)}^L$ en fonction de A

L'accord observé est très satisfaisant et permet de formuler quelques conclusions fondamentales concernant les stabilités relatives des différents nucléides :

- l'énergie de liaison par nucléon est globalement croissante pour les nombres de masse faibles, elle passe par un maximum pour les nucléides du fer et décroît ensuite régulièrement. On en déduit que ce sont les nucléides du fer et éléments voisins qui sont les plus stables et, plus les nucléides sont lourds au-delà du fer, plus ils sont instables.
- La comparaison des deux courbes fait apparaître une stabilité effective plus grande que la stabilité théorique prédite par le modèle de goutte liquide pour les nucléides ayant des nombres magiques de neutrons et de protons. Le modèle en couches en rend mieux compte car, à l'image des structures électroniques des atomes, il est possible d'admettre des stabilités plus grandes pour les couches nucléaires saturées. (Rappelons que les couches électroniques externes saturées avec respectivement 2, 10, 18, 36, 54 et 86 électrons, correspondent aux structures électroniques des gaz rares particulièrement stables et peu réactifs chimiquement).

Il se confirme donc que les abondances cosmiques standards sont étroitement corrélées aux stabilités des édifices nucléaires. Ce sont donc des réactions nucléaires qui sont responsables des abondances et des distributions relatives des éléments dans l'Univers (figure 5).

2.3 Nucléosynthèses

Ce décryptage du langage de l'Univers apporte donc les bases fondamentales à l'élaboration d'un modèle cosmologique rigoureusement contraint.

S'ajoutant à l'observation du fond cosmique de rayonnement radio de 3°K en chaque point de l'Univers, les abondances cosmiques standards confortent l'hypothèse du passage de l'Univers, au cours de son évolution initiale, par une phase de totale homogénéité. L'importance de l'abondance de l'hydrogène et l'extrême dilution des éléments lourds complète l'observation du décalage vers le rouge des spectres d'émission des galaxies lointaines pour soutenir l'idée d'un instant origine commun à toute l'énergie de l'Univers, suivi d'une dilatation rapide. La connaissance des interactions des particules fondamentales et des réactions nucléaires permet aujourd'hui de construire un modèle cohérent globalement désigné par modèle du Big Bang. Ce modèle rend compte de l'origine et des distributions relatives des éléments chimiques et de leurs isotopes en se fondant respectivement :

- sur les phases d'expansion rapide de l'Univers, Big Bang proprement dit ;
- sur les phases d'évolution lente des étoiles ;
- sur les phases d'évolution explosive des étoiles massives ;
- sur les interactions du rayonnement cosmique au sein de la matière interstellaire.

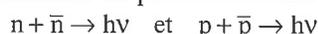
Nous nous limiterons naturellement ici à en fournir les schémas les plus simples.

2.3.a NUCLÉOSYNTHÈSES AU COURS DU BIG BANG : SYNTHÈSE DE L'HYDROGÈNE ET DE L'HÉLIUM

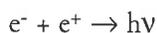
La limite des connaissances actuelles de la physique des particules élémentaires détermine la représentation possible de l'état initial d'un univers fortement condensé et chaud, assemblage compact des particules et antiparticules les plus fondamentales. Cet état est-il lui-même l'aboutissement d'une longue phase antérieure de condensation, voire de plusieurs phases successives de dilatation-compression ? Que se passe-t-il au-delà de notre construction scientifique ? Cet assemblage très instable s'est-il scindé en deux univers de matière et d'antimatière ? Autant de questions sans réponses qui ne nous éloignent pas beaucoup des interrogations des penseurs grecs mais auxquelles l'essor des connaissances scientifiques au cours du dernier siècle a clairement fixé les limites de pertinence.

À partir de cet instant initial, il est possible de fournir une représentation détaillée et précise de ce qui se passe.

La détente et le refroidissement permettent l'association de quarks en hadrons qui, beaucoup plus massiques que les leptons, concentrent alors, et pour un très court instant, l'énergie de l'Univers. Leur refroidissement permet à une forte proportion d'entre eux de s'annihiler en photons suivant les schémas :



L'Univers, outre les hadrons résiduels, se peuple alors de photons et de leptons qui, plus nombreux que les hadrons et infiniment plus lourds que les photons, concentrent à leur tour, et pour un court instant, l'énergie de l'Univers. La poursuite de l'expansion et du refroidissement provoque alors l'annihilation d'une grande partie des leptons suivant un schéma du type :



L'abondance des photons de haute énergie devient prépondérante et l'Univers devient radiatif. Cette phase durera 700 000 ans jusqu'à l'ère stellaire actuelle qui concentre à nouveau dans la matière l'énergie de l'univers. Au cours de ces rapides évolutions, deux barrières importantes sont franchies :

- la première, au cours de l'ère leptonique très brève, où la température s'abaisse au dessous de 10⁹°K, ce qui permet le début de l'association des hadrons en nucléides plus complexes.
- La seconde, au cours de l'ère radiative, où la matière fortement dilatée passe à des températures inférieures à 10⁶°K. Alors l'énergie et le rapprochement des particules ne sont plus suffisants pour vaincre les forces de répulsion coulombienne. L'association des hadrons en nucléides ne peut se poursuivre. Elle se limitera donc à la synthèse des nucléides les plus stables de l'hydrogène et en proportion limitée à ceux de l'hélium.

Définitivement, en moins de 700 000 ans et d'une manière homogène, **la composition de l'Univers est globalement fixée : elle comporte, en nombre d'atomes, 90 % d'hydrogène et 10 % d'hélium.**

La brièveté de ces premiers instants ne peut pas expliquer seule l'interruption de la fusion thermonucléaire à l'hélium. Il faut prendre en compte, d'une part la ciné-

tique des différentes réactions nucléaires possibles et, d'autre part, la plus ou moins grande stabilité des édifices nucléaires synthétisables. Or, nous avons constaté la faible énergie de liaison par nucléon des nucléides des éléments Li, Be, B qui suivent l'hélium dans le tableau de la classification périodique ; durées trop brèves et instabilités trop grandes de ces assemblages de nucléons vont interrompre la chaîne de fusion conduisant aux édifices plus complexes.

La prépondérance et le rapport des abondances de l'hydrogène et de l'hélium seront définitivement fixés par cette brève phase de l'histoire primitive de l'Univers.

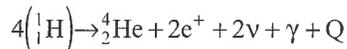
2.3.b NUCLÉOSYNTHÈSES AU COURS DES PHASES CALMES D'ÉVOLUTION DES ÉTOILES

Le refroidissement des photons viendra interrompre l'ère radiative et la prépondérance des forces coulombiennes. À partir de 3 000 °K les forces de gravitation, agissant à longue distance, vont alors redistribuer la matière en amas et rompre l'homogénéité initiale de l'Univers. La très faible densité de matière rend peu probable les interactions photons/particules et permet la fossilisation du rayonnement qui n'évoluera que par refroidissement, jusqu'à la température actuelle de 3 °K, dans un univers totalement transparent. C'est ce qui nous permet de « voir » très loin et très tôt dans toute l'étendue de l'Univers.

Alors, pendant l'ère stellaire, la matière poursuit son évolution au sein des amas de matière condensée et réchauffée par l'action des forces gravitationnelles. De l'importance de l'amas dépendront la rapidité et le degré d'évolution. Lorsque la masse de l'étoile est voisine de celle du soleil, un long équilibre peut s'établir, par phases successives, entre réactions de fusion, condensation de matière et réactions de photodésintégration.

Les mécanismes réactionnels sont complexes et ce n'est pas le lieu de les détailler.

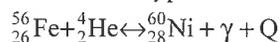
La fusion de l'hydrogène en hélium nécessite des températures supérieures à 10.10^6 °K et des densités $\rho > 10^4$ g/cm³, conditions que l'homme ne sait pas encore maîtriser pour domestiquer l'énergie thermonucléaire. Dans une étoile comme le soleil, elle est également et heureusement lente. Le bilan de la réaction peut être schématisé par :



La quantité de chaleur libérée est considérable et s'oppose à la contraction de l'étoile.

Lorsque le rapport He/H a atteint une valeur assez élevée, la probabilité de la réaction diminue. L'énergie libérée devient trop faible pour compenser les forces de gravitation. Alors la condensation de matière reprend. La densité et la température augmentent à nouveau au cœur de l'étoile où la fusion de l'hélium prend le relais, pendant que la périphérie de l'étoile se dilate poursuivant la combustion de l'hydrogène. L'instabilité des nucléides des éléments Li, Be, B freine ce processus qui, par étapes successives, et suivant des scénarios semblables, façonne une structure en oignon de l'étoile.

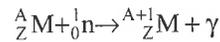
La fusion peut se poursuivre au-delà du fer, mais l'énergie des photons libérés est si grande que la réaction de fusion est équilibrée par la réaction inverse de photodésintégration suivant un schéma du type :



Alors, cette compétition entre réactions de fusion et de photodésintégration va favoriser la synthèse des nucléides les plus stables qui se situent au voisinage de $Z = 26$. Ainsi s'explique le pic du fer des abondances cosmiques standards. Cette phase d'évolution calme des étoiles ne permet pas de synthétiser des éléments très lourds.

2.3.c NUCLÉOSYNTHÈSES AU COURS DES PHASES D'ÉVOLUTION EXPLOSIVE DES ÉTOILES

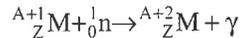
Dans ce ballet de matière, les étoiles naissent et meurent. Lentement pour les étoiles de la séquence principale qui doivent leur prépondérance à leur longue durée de vie. Beaucoup plus rapidement pour les étoiles très massives, leur contraction aboutit à une phase explosive qui soumet leur matière à des flux élevés de particules très énergétiques. Un mécanisme réactionnel simple et efficace va favoriser la synthèse d'éléments de plus en plus lourds, c'est la capture de neutrons. Particules neutres (${}^1_0\text{n}$), les neutrons peuvent s'approcher des noyaux sans avoir à franchir les barrières de répulsion coulombienne. La réaction s'écrit :



La probabilité de capture d'un neutron par un noyau est mesurée par une grandeur homogène à une surface, et appelée **section efficace** de capture d'un neutron (σ). Elle dépend des caractéristiques du noyau cible et de l'énergie des particules incidentes. Ainsi, le nombre de noyaux $dN_{(A+1)}$ formés à partir d'un nucléide ${}^A_Z\text{M}$ ayant capturé des neutrons pendant l'intervalle de temps dt au cours duquel ce nucléide est soumis à un flux ϕ de neutrons est donné par l'expression :

$$dN_{(A+1)} = \sigma_A \cdot N_A \cdot \phi \cdot dt$$

Mais, le nucléide ${}^{A+1}_Z\text{M}$ formé est également soumis aux interactions de capture de neutrons suivant le schéma :



et la quantité $d'N_{(A+1)}$ de noyaux qui disparaissent suivant ce schéma est donnée par la relation :

$$d'N_{(A+1)} = \sigma_{A+1} \cdot N_{A+1} \cdot \phi \cdot dt$$

Le processus se poursuivant, on atteint un équilibre lorsqu'il y a autant de noyaux de ${}^{A+1}_Z\text{M}$ qui disparaissent que de noyaux ${}^{A+1}_Z\text{M}$ qui se forment.

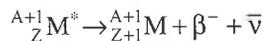
On a donc :

$$dN_{(A+1)} = d'N_{(A+1)}$$

soit :

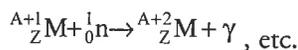
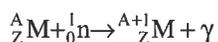
$$\sigma_A \cdot N_A = \sigma_{A+1} \cdot N_{(A+1)}$$

La réaction se complique lorsque les atomes formés sont également radioactifs :



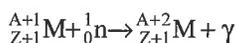
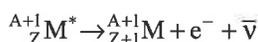
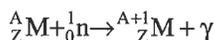
et une compétition s'établit entre les différents mécanismes réactionnels dont le rendement dépendra de la qualité des flux de neutrons (flux élevés, processus *r* (*rapid*), ou flux faibles, processus *s* (*slow*)).

Si le flux de neutrons est élevé, la réaction de désintégration n'aura pas le temps de se produire d'une manière significative et le schéma global sera :



On obtient des noyaux présentant un grand excédent de neutrons (éléments r).

Si le flux de neutrons est faible, alors la réaction de désintégration aura le temps de se produire et le schéma global sera :



On obtient alors des noyaux beaucoup plus équilibrés en neutrons et protons (éléments s).

Le bilan global de ces réactions est traduit par la relation précédente, soit :

$$\sigma_A \cdot N_A = \sigma_{A+1} \cdot N_{(A+1)} = \text{Cte.}$$

On doit donc observer, pour les éléments lourds, une relation de bilan simple entre les abondances standards et les sections efficaces de capture des neutrons des différents nucléides. Cette propriété remarquable est effectivement observée, figure 8.

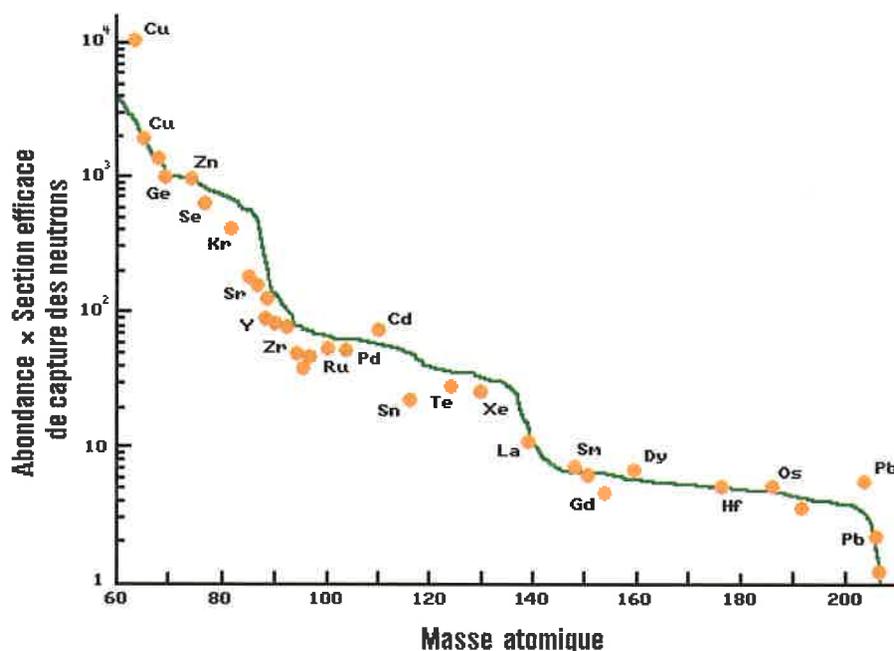


Figure 8 : Relation entre les abondances cosmiques standards et les sections efficaces de capture de neutrons (σ) des nucléides.

Associant un paramètre de l'infiniment grand (abondances cosmiques) à un paramètre de l'infiniment petit (sections efficaces), cette corrélation constitue une vérification expérimentale de l'implication des réactions nucléaires dans le contrôle des abondances cosmiques standards.

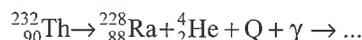
Nous voyons donc que pour synthétiser des éléments lourds (au-delà du fer) il faut faire appel, d'une part, à des réactions nucléaires spécifiques (réactions de captures de neutrons) et, d'autre part, à des conditions particulières (flux de neutrons importants). Ces conditions sont réunies lorsque l'étoile parvient au stade explosif d'une nova et d'une supernova, au cours duquel s'associent les deux fonctions, de synthèse des éléments lourds puis de redistribution dans l'espace.

Ces réactions sont toutefois limitées par l'instabilité croissante des édifices nucléaires de plus en plus riches en nucléons. Aussi la réaction de capture de neutrons est interrompue par la réaction de fission et la radioactivité α . Comme cela se produit pour ${}^{235}_{92}\text{U}$ soumis à un flux de neutrons :



Ces noyaux lourds sont tellement instables que la fission peut être spontanée, comme cela s'observe au laboratoire pour ${}^{254}_{98}\text{Cf}$ qui fissionne avec une période de 60,5 jours.

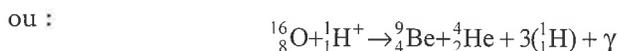
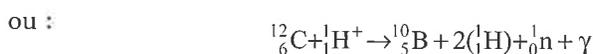
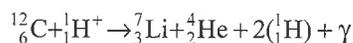
Une sorte de fission limitée caractérise la désintégration α , telle que :



2.3.d NUCLÉOSYNTHÈSES PAR INTERACTIONS DU RAYONNEMENT COSMIQUE

L'Univers se comporte aussi comme un gigantesque accélérateur de particules. Synthétisés à très hautes températures, les atomes sont ionisés, soumis aux champs électromagnétiques intenses des étoiles et des galaxies, les ions formés sont accélérés. Projetés dans l'espace, ces faisceaux d'ions constituent des rayonnements cosmiques issus des différents domaines de l'espace (soleil, galaxie, autres galaxies). Composés essentiellement des particules chargées de l'hydrogène et de l'hélium, ils interagissent avec les atomes de l'espace interstellaire mais aussi avec ceux constitutifs de notre planète Terre, notamment de l'atmosphère. Très énergétiques, ils sont capables de casser ces atomes en d'autres plus légers (**réactions de spallation**).

On aura par exemple :



On voit ainsi apparaître la synthèse des éléments légers Li, Be, B dont on détecte des abondances beaucoup plus élevées dans le rayonnement cosmique que dans la couronne solaire. À l'action des particules chargées s'ajoute celle des flux de neutrons et l'interaction du rayonnement cosmique avec l'atmosphère terrestre provoque ainsi la synthèse de radio-isotopes émetteurs γ et en particulier de $^{14}_6\text{C}^*$ absorbé par les organismes vivants et dont le suivi de la décroissance après leur mort permet de dater les matériaux fossiles.

2.4 Bilan des réactions nucléaires et des nucléosynthèses

2.4.a ÉLÉMENTS ET NUCLÉIDES « NATURELS »

Sur la planète terre, on détecte 90 éléments comprenant 274 isotopes stables et 51 isotopes instables. À partir de $Z = 84$ ($^{84}_{84}\text{Po}$), tous les éléments n'ont que des isotopes instables. De plus, on n'observe pas les éléments technétium ($^{43}_{43}\text{Tc}$) et prométhéum ($^{61}_{61}\text{Pm}$) qui n'ont pas d'isotopes de durée de vie suffisamment longue.

Des isotopes instables, seuls sont mesurables ceux qui ont une période de désintégration assez longue pour ne pas avoir totalement disparu depuis leur formation. Tel est le cas des radionucléides $^{40}_{19}\text{K}^*$, $^{235}_{92}\text{U}^*$, $^{238}_{92}\text{U}^*$, $^{232}_{90}\text{Th}^*$, ou $^{87}_{37}\text{Rb}^*$, utilisés en radiochronologie. Tel est le cas aussi de $^{14}_6\text{C}^*$ fabriqué en permanence par interaction du rayonnement cosmique avec l'atmosphère. On détecte aussi les descendants radiogéniques et radioactifs des radio-isotopes de période de vie longue. Ce sont les radio-isotopes des chaînes de désintégration de l'uranium et du thorium.

Or, les physiciens ont identifié aujourd'hui 111 éléments comprenant 2900 nucléides ; est-ce à dire que les nucléides formés dans l'Univers ne couvrent pas tout le spectre des nucléosynthèses possibles ? La réponse à cette interrogation est négative. Le décalage entre les observations effectuées dans le laboratoire et celles effectuées dans l'Univers n'est que la conséquence des limites des performances techniques de mesure. Au fur et à mesure qu'évoluent ces performances s'atténue ce décalage. Ainsi, les deux éléments cités plus haut ($^{61}_{61}\text{Pm}$ et $^{43}_{43}\text{Tc}$) absents des matériaux terrestre et du soleil, sont détectés dans certaines étoiles prouvant ainsi l'existence des nucléosynthèses dans ces étoiles. L'utilisation des grands accélérateurs de la physique permet d'observer des radionucléides de durée de vie extrêmement brève, mais on ne dispose pas encore des énergies considérables atteintes par les particules du rayonnement cosmique et capables de provoquer la formation de nucléides non observables au laboratoire. Pendant longtemps, les produits de fission ont symbolisé la radioactivité artificielle ; or, depuis la découverte des réacteurs nucléaires fossiles d'Oklo au Gabon, on a retrouvé traces de ces produits de fission dans des formations précambriennes porteuses de fortes concentrations uranifères. Jusque là l'homme a pu donc modifier localement, dans l'espace et dans le temps, les distributions des nucléides, mais son intervention a surtout permis de comprendre les mécanismes fondamentaux qui les contrôlent.

2.4.b BILAN DES RÉACTIONS NUCLÉAIRES : DIAGRAMME DE SEGRÉ

Chaque nucléide étant défini par son nombre de neutrons N et son nombre de protons Z , il est possible de situer tous les nucléides connus dans un diagramme rectangulaire (N, Z) figure 9 proposé par Segré.

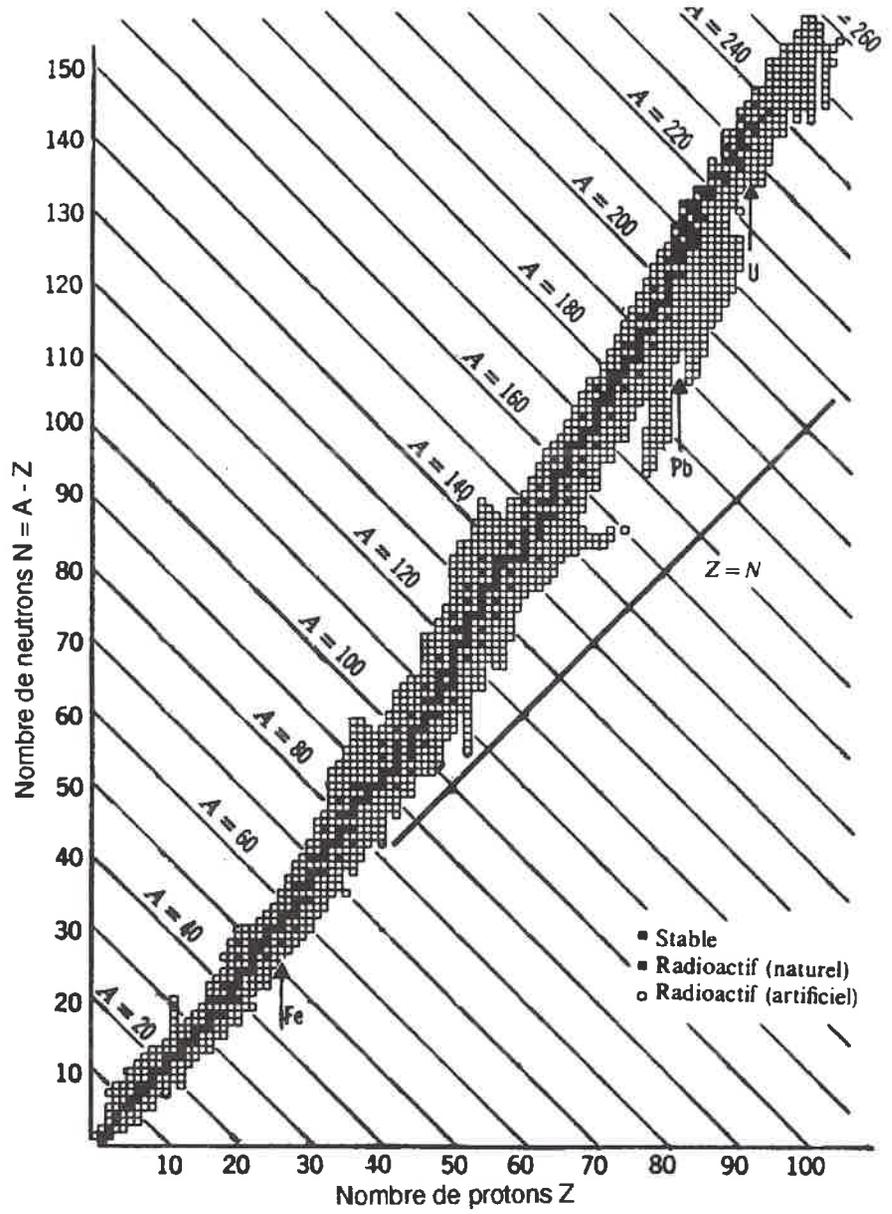
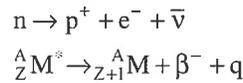


Figure 9 : Diagramme de Segré.

On observe que ces nucléides occupent un étroit domaine allongé qui, jusqu'à $Z = 20$, est très proche de la bissectrice $N = Z$, puis qui s'en écarte de plus en plus lorsqu'augmente le nombre de nucléons. Les assemblages de nucléons, pour être stabilisés, doivent donc incorporer un excès de neutrons par rapport au nombre de protons. Cela résulte du fait que les interactions coulombiennes qui s'exercent entre protons dans le noyau interviennent d'une manière de plus en plus sensible lorsque le nombre de protons augmente. Cette intervention doit être compensée par un excès de neutrons qui accroît l'intensité des interactions fortes.

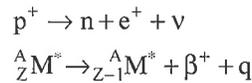
La position relative des différents nucléides dans ce domaine est fonction de leur plus ou moins grande stabilité et explique les modalités de leurs transformations. Il est ainsi possible de distinguer plusieurs sous-domaines :

- les nucléides naturels occupent la partie axiale du domaine qui est donc le lieu de plus grande stabilité des assemblages de neutrons et de protons.
- En haut de cet axe, les nucléides contiennent un excès trop important de neutrons par rapport au nombre de protons. Leur instabilité se manifeste donc par une diminution de ce nombre excessif de neutrons afin d'évoluer vers la partie axiale du diagramme. Cette évolution correspond à un processus de désintégration β^- suivant le schéma :



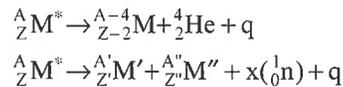
Cette partie du domaine constitue le lieu d'existence des radio-nucléides émetteurs β^- .

- En bas de cet axe se localisent les nucléides présentant un déficit de neutrons par rapport au nombre de protons (ou excès de protons). Instables, leur évolution vers la partie axiale du diagramme s'effectue suivant un processus de désintégration β^+ suivant le schéma :



Cette partie du domaine représente donc le lieu d'existence des radio-nucléides émetteurs β^+ .

- À l'extrémité haute du domaine se situent des nucléides comportant un grand nombre de nucléons, ils sont instables et évoluent vers la partie axiale du domaine par éjection d'assemblages légers de nucléons particulièrement stables, radio-activité α , ou par fission, suivant les schémas :



C'est le domaine des nucléides lourds émetteurs α et fissionnels.

La structure de ce domaine d'existence de tous les nucléides connus est parfaitement décrite par la formule de Bethe et Weizsäcker qui en fournit des coupes per-

pendiculairement à l'axe en exprimant la variation de l'énergie de liaison pour chaque valeur du nombre de masse A.

En faisant intervenir les caractéristiques de la goutte liquide qui conditionnent sa stabilité, en fonction du nombre de particules, cette formule s'écrit :

$$B(A, Z) = (a_v - a_a)A - a_s A^{2/3} \pm \left\{ a_p A^{-1/2} \right\} - \left(\frac{a_c}{A^{1/3}} + \frac{4a_d}{A} \right) Z^2 + 4a_a Z$$

Les coefficients a_s , a_v , a_a , a_c , a_p , sont des constantes de proportionnalité mesurant les influences respectives des différentes caractéristiques de surface a_s , de volume a_v , de symétrie a_a , de charge a_c et d'appariement des particules de la goutte a_p .

Quand $A = \text{Cte}$, l'expression ci-dessus se ramène à l'équation d'une parabole :

$$B(A, Z) = \text{Cte} + AZ^2 + BZ$$

qui traduit la variation de l'énergie de liaison en fonction du nombre Z de protons et donc du nombre de neutrons N puisque $A = N + Z$.

Signalons que le terme d'appariement est nul pour A impair.

La figure 10 donne les représentations graphiques de cette équation respectivement pour A impair et A pair.

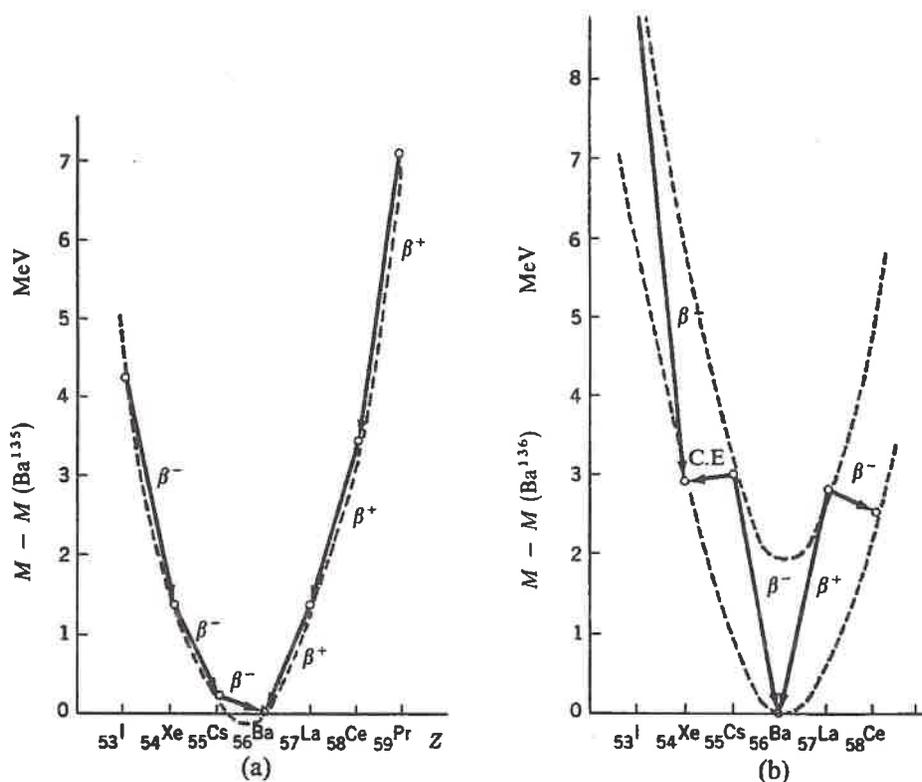


Figure 10 : B(A,Z) vs (Z) pour A pair (figure 10b) et B(A,Z) vs (Z) pour A impair (figure 10a)

- Pour A impair, il y a une seule équation $a_p = 0$.
- Pour A pair, il y a deux équations, donc deux courbes à cause du terme $\pm a_p A^{-1/2}$ qui intervient dans la constante.

De part et d'autre de l'extremum se disposent les radionucléides respectivement émetteurs β^- et β^+ . L'extremum correspond à l'axe de stabilité des nucléides isobares.

Ces diagrammes tracés pour chaque valeur de A expliquent la forme générale du domaine d'existence des nucléides connus qui peut être également représenté dans un diagramme tridimensionnel en prenant comme axe de coordonnées, Z , N , ΔM_{AZ} , figure 11.

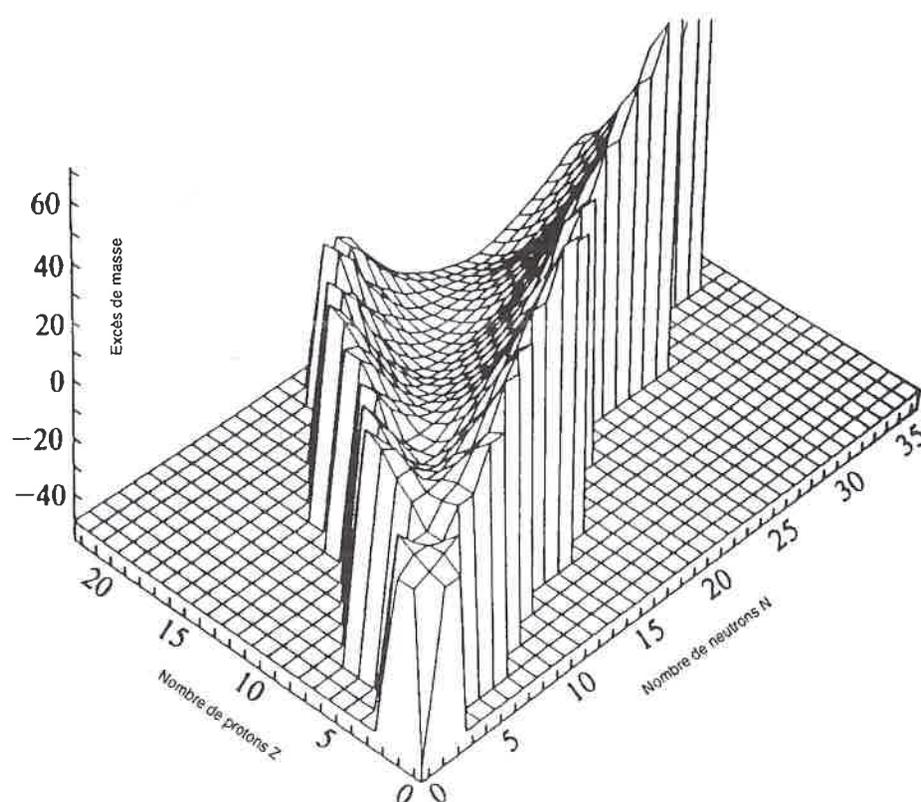


Figure 11 : Diagramme de Segré tridimensionnel.

Ce diagramme a donc la morphostructure d'une vallée dont le thalweg axial est le lieu de plus grande stabilité des nucléides. En fonction de leur composition (excès de neutrons, excès de protons, excès de nucléons), les nucléides instables ont tendance à «rouler» vers le thalweg par désintégrations radioactives ou fission, dont le processus dépend de leur position relative sur les flancs de la vallée. Ce diagramme illustre le bilan des nucléosynthèses qui, en fonction des stabilités des édifices nucléaires, favorise la constitution et la prépondérance des isotopes situés au fond du thalweg.

2.4.c MODES DE REPRÉSENTATION DES ABONDANCES TERRESTRES: EXEMPLE DU DIAGRAMME MASUDA-CORYELL-WINCHESTER

Tout ce qui vient d'être dit démontre que les abondances cosmiques standards sont le résultat de réactions nucléaires qui se sont produites, pour l'essentiel, en dehors du système solaire et bien avant sa formation. Les abondances des éléments dans la planète Terre en sont donc également la conséquence. Mais, dès la formation du système solaire, chaque planète a eu son évolution propre conditionnée par sa masse et sa position par rapport au soleil. Cette évolution, intervenant à des températures beaucoup plus basses que celles envisagées jusqu'ici ($T < 10\,000\text{ }^\circ\text{C}$), a mis en jeu des réactions chimiques dont les bilans sont conditionnés par les structures électroniques des atomes.

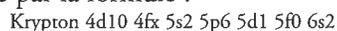
Pour établir ce bilan et repérer les effets des transformations successives de la planète, il est donc nécessaire de filtrer les empreintes des nucléosynthèses antérieures à la formation du système solaire et de la planète terre. Ce filtrage est obtenu en « normalisant » les concentrations des éléments dans les échantillons de roches terrestres par rapport aux abondances cosmiques standards fournies, pour les éléments autres que H et He, par les concentrations dans les chondrites. Pour chaque élément on mesure ainsi un rapport de normalisation dans un échantillon de roche par simple rapport :

$$R_M = \frac{\text{concentration de l'élément M dans la roche}}{\text{concentration de l'élément M dans les chondrites}}$$

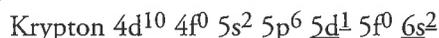
Ce rapport R_M traduit donc, pour l'élément M, le degré de différenciation des matériaux terrestres par rapport à la matière primordiale du système solaire et la composition moyenne de l'Univers.

La meilleure illustration de la méthode est le diagramme proposé par Masuda, Coryell, Winchester, physiciens nucléaires ouverts à la géochimie, pour représenter les abondances des lanthanides dans les roches.

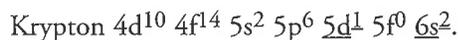
De $Z = 57$ à $Z = 71$, une famille homogène d'éléments dits de « transition interne » est constituée par le remplissage progressif des orbitales 4f qui ont sensiblement la même énergie. Leur structure électronique peut être, en première approximation, représentée par la formule :



La famille comporte ainsi 15 éléments allant du lanthane dont la structure électronique s'écrit :



au lutécium :



La position interne par rapport aux niveaux 5s, 5p, 5d et 6s des orbitales f explique le gradient régulier des propriétés chimiques de ces éléments qui contraste avec le bilan des nucléosynthèses marqué par les abondances plus élevées des éléments de numéro atomique impair, figure 12. Ce bilan n'est jamais effacé dans les objets géologiques dans lesquels on retrouve les mêmes courbes en dents de scie que celles observées dans les chondrites.

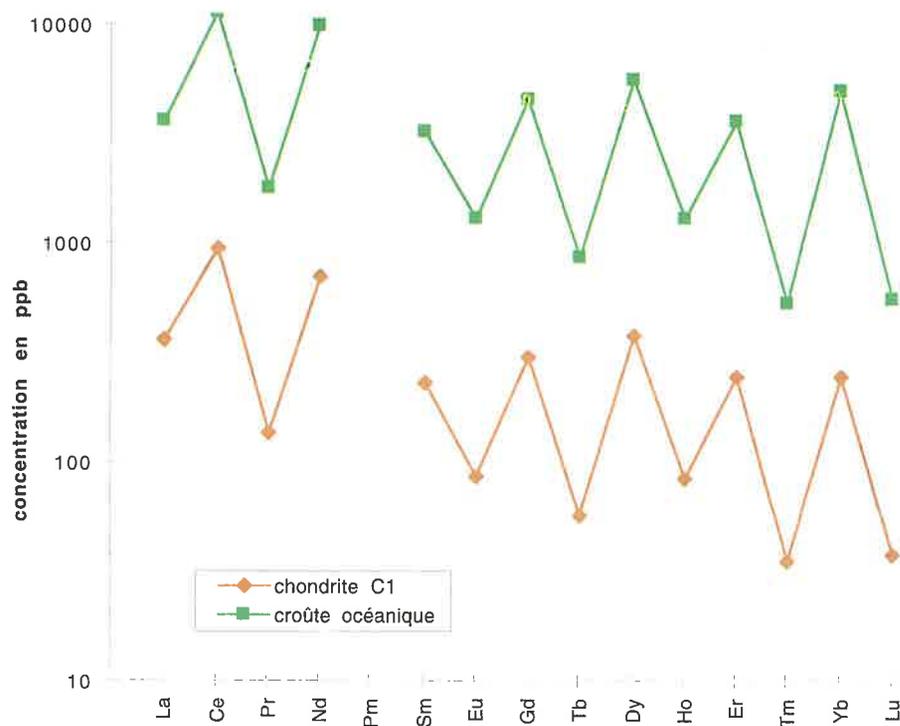


Figure 12 : Diagramme C vs Z des lanthanides (chondrites C1, croûte océanique moyenne)

Cet effet de parité rend peu commode la comparaison des distributions dans les matériaux terrestres. On efface cet effet en « normalisant » aux chondrites dont le résultat est l'obtention de courbes régulières qui traduisent les fractionnements relatifs des éléments au cours des processus pétrogénétiques, figure 13.

La figure 13 fait clairement apparaître la distinction géochimique très significative entre les différents domaines crustaux (croûte océanique moyenne, croûte continentale moyenne, croûte continentale supérieure). Cette distribution peut être corrélée aux modalités de formation de la croûte et aux interactions croûte/manteau.

La représentation proposée par Masuda-Coryell-Winchester offre donc un moyen simple d'identifier et de modéliser les modalités de formation et de transformation des roches ainsi que des grands domaines terrestres dont elles sont issues. Les prochains chapitres fournissent les concepts physico-chimiques et les méthodes élémentaires qui permettent aux géochimistes d'analyser les distributions des éléments dans les matériaux géologiques et de décoder ainsi l'information pétrogénétique qu'elles ont enregistrée.

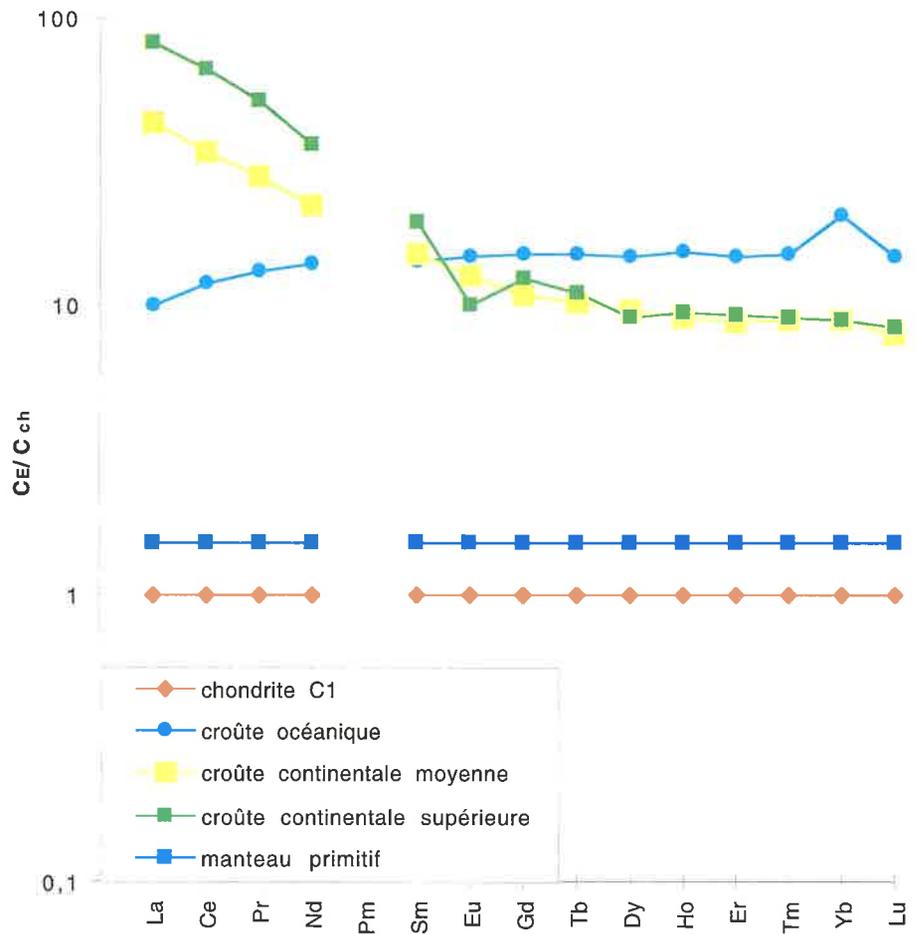


Figure 13 : Diagrammes de normalisation aux chondrites de Masuda-Coryell-Winchester.

3. FACTEURS THERMODYNAMIQUES ET STRUCTURAUX QUI CONTRÔLENT LA RÉPARTITION DES ÉLÉMENTS ENTRE PHASES DES MATÉRIAUX GÉOLOGIQUES

3.1 Décor planétaire

L'analyse d'une roche s'intègre dans une démarche de compréhension d'un système géologique donné et le protocole analytique commence avec l'échantillonnage sur le terrain. Se posent en effet, en premier lieu, les questions de l'intérêt et de l'importance du système géologique étudié ainsi que de la représentativité du système par les échantillons prélevés.

Le choix d'un échantillon fait donc appel à différents critères qui relèvent de connaissances géologiques, pétrographiques, minéralogiques plus larges qui ne seront pas développées ici :

- critères géologiques qui localisent la roche étudiée au sein d'une ou d'un ensemble de formations (faciès, chronostratigraphie, conditions de mise en place, phases tectoniques, ...),
- critères texturaux qui, par les dimensions et les agencements des grains, reflètent les effets des contraintes mécaniques ou des dynamiques de solidification et d'écoulement,
- critères structuraux qui, par la nature et les relations des espèces minérales, traduisent l'évolution des processus réactionnels et l'état thermodynamique du système. Ce très bref rappel veut simplement attirer l'attention sur le fait qu'une analyse chimique n'a de sens que si l'on est en mesure de bien situer l'objet étudié dans un système géologique bien identifié.

Nous entendrons par système, un domaine d'espace particulier, identifiable par un ensemble de propriétés et que l'on distingue du reste de l'Univers (milieu extérieur) pour analyser son état et ses transformations. Un échantillon représentatif est une partie du système qui en a toutes les propriétés. Si le système est parfaitement homogène, chaque partie est en mesure de le représenter. Si le système est hétérogène, la taille et la masse de l'échantillon ne peuvent être définies d'une manière aléatoire et une étude statistique peut être nécessaire.

Conservant à l'esprit ces premières observations, notre propos est d'expliquer les abondances et les distributions des éléments présents en faibles quantités dans les roches et les minéraux et que l'on qualifie d'**éléments en traces**. Cette terminologie implique généralement pour ces éléments l'absence dans le système de phases minérales propres exprimées. Pour différentes raisons dont certaines seront développées plus loin, la géochimie des éléments en traces doit être distinguée de celle des éléments majeurs.

Ces derniers sont les éléments constitutifs des minéraux essentiels et des principaux types de roches. Ils sont donc, de ce fait, indispensables à la description de base pétrographique et minéralogique. Des lois de leurs combinaisons dépendent les états et les changements d'état des systèmes. Leurs abondances à l'échelle de la planète sont la conséquence directe des bilans des nucléosynthèses. Des lois de leurs combinaisons chimiques dépend par contre la zonation chimique de notre planète. Cette planète représente un petit échantillon de matière de la nébuleuse primitive ayant donné naissance à l'ensemble des objets du système solaire. De ce fait, sa composition globale en éléments majeurs est remarquablement simple et très comparable à celle des chondrites. Quatre éléments constituent à eux seuls 93% de la masse planétaire : Fe (35%), O (30%), Si (15%) et Mg (13%). Avec quatre éléments supplémentaires, on atteint 99,5% de la masse : Ni (2,4%), S (1,9%), Al (1,1%) et Ca (1,1%). Les éléments majeurs sont bien ceux dont les édifices nucléaires les plus stables leur ont permis de bénéficier favorablement de l'avancement et du rendement des nucléosynthèses dans l'Univers.

Peu de temps après l'individualisation de la nébuleuse primitive provoquée par l'explosion simultanée d'une ou plusieurs *supernovae*, l'accrétion de ce petit amas de

matière a été accompagnée de l'individualisation du noyau composé essentiellement de fer et d'un alliage Fe-Ni (NiFe).

Puis la décroissance des radio-isotopes de courte période, la convection intense intervenant dans un objet encore largement fondu, ainsi que la nucléation des composés volatils tels que H_2O et CO_2 , ont favorisé un refroidissement accompagné de la solidification du manteau et de l'extraction, plus ou moins rapide et progressive, de la croûte terrestre. La zonation chimique de la planète sera ainsi rapidement acquise, pour l'essentiel, peu après sa formation.

Le manteau conserve une composition proche de la composition moyenne, à l'exception du fer et du nickel piégés dans le noyau, du silicium, de l'aluminium, du sodium et du potassium extraits dans la croûte. L'oxygène y domine et représente à lui seul 43% de sa masse. Mg (23%), Si (21%), et à un degré moindre, Fe (8%) en sont les trois autres éléments majeurs. Avec Ca (2,5%) et Al (1,5%), 6 éléments représentent donc 99% de la masse totale du manteau. La minéralogie est également simple. On considère que silicates ferro-magnésiens du type péridots $(Mg_xFe_{(1-x)})_2SiO_4$ et pyroxènes $(Mg_xFe_{(1-x)})_2Si_2O_6$ ainsi que des spinelles, constituent les assemblages largement dominants. Les péridotites sont des roches représentatives du manteau supérieur qui peuvent être portées à l'affleurement dans des contextes tectoniques et magmatiques favorables.

La croûte terrestre est légèrement plus riche en oxygène (46%) en Si (28%) et surtout en Al (8%), Na (2,1%) et K (2,3%). Par contre elle est beaucoup plus pauvre en Mg (4%) et à un degré moindre en Fe (6%). Elle présente une teneur sensiblement équivalente en calcium (2,4%). Ces huit éléments majeurs constituent 98,8% de sa masse ainsi que les principales phases minérales qui la composent. La minéralogie de la croûte est qualitativement complexe, mais, quantitativement, feldspaths plagioclases $(Na_{2x}Ca_{(1-2x)}Al_2Si_2O_8$, feldspaths alcalins $(Na_xK_{(1-x)})AlSi_3O_8$, quartz SiO_2 et quelques minéraux ferro-magnésiens comme les micas et les pyroxènes en sont les espèces dominantes. Granites et basaltes peuvent être considérées comme les roches les plus représentatives, respectivement de la croûte continentale et de la croûte océanique.

Atmosphère et hydrosphère sont cependant responsables de transformations superficielles efficaces (érosion, sédimentation, développement de la biosphère...) qui ajoutent carbonates, sels divers, phyllosilicates et matière organique aux matériaux qui façonnent la croûte et agissent puissamment sur les interactions croûte/manteau.

Une géodynamique chimique accompagne ces transformations fondamentales de la planète, à laquelle participent tous les éléments du tableau de la classification périodique sous le contrôle rigoureux d'un nombre limité de paramètres thermodynamiques et structuraux. Les lois de répartition et de comportement qui en découlent fournissent des moyens puissants de modélisation des processus pétrogénétiques et géodynamiques.

3.2 Facteurs thermodynamiques contrôlant les répartitions des éléments en traces entre phases de systèmes géologiques

3.2.a RAPPEL SUCCINT DES PRINCIPES DE BASE

La thermodynamique a pour objet la description de l'état d'un système et de son évolution par l'expression des échanges d'énergie du système avec le milieu extérieur.

Toute variation infinitésimale d'énergie dE du système peut s'écrire sous la forme du produit d'une variable intensive et de la différentielle d'une variable extensive, soit :

$$dE_k = L_k dl_k$$

Ces variables L_k et l_k sont des variables d'état du système, elles conditionnent les propriétés du système et son évolution. Les **variables intensives** déterminent le sens d'évolution du système, les **variables extensives** déterminent la quantité d'énergie échangée. Ainsi, tout échange d'énergie mécanique s'écrit : $dW = -P.dV$. L'évolution du système s'effectue dans le sens des domaines de haute pression vers les domaines de basse pression. La pression est la variable intensive qui conditionne le sens des échanges d'énergie mécanique. Le volume est la variable extensive qui conditionne la quantité d'énergie mécanique échangée. Les conventions de signe considèrent positivement tout ce qui est fourni par le système au milieu extérieur.

Tout échange d'énergie thermique s'écrit : $dQ = T.dS$.

La température est la variable intensive qui conditionne le sens des écoulements de chaleur. Cette dernière s'échange toujours des domaines de haute température vers les domaines de basse température.

La variable extensive S qui détermine la quantité de chaleur échangée est appelée **entropie**.

Si l'évolution du système met en jeu des réactions chimiques et des échanges d'éléments chimiques, cela se traduit par des échanges d'**énergie chimique** qui s'expriment sous la forme :

$$dE_c = \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

Cette expression prend en compte n éléments i échangés. n_i est la variable extensive qui définit la quantité d'énergie chimique dE_i échangée par variation dn_i du nombre de moles du constituant i . μ_i est la variable intensive qui définit le sens des échanges d'énergie chimique associés au constituant i ; on l'appelle **potentiel chimique** du constituant i dans le système. Pour le constituant i , on a donc :

$$dE_i = \mu_i dn_i$$

Pour l'ensemble n des constituants i du système, on a donc :

$$dE_c = \sum_{i=1}^n dE_i = \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

Cette expression est plus complexe dans le cas d'un système hétérogène polyphasé.

On doit exprimer les variations d'énergie chimique pour chaque phase du système. Si le système comporte φ phases j , la variation totale d'énergie chimique du système s'écrit donc :

$$dE_c = \sum_{j=1}^{\varphi} \sum_{i=1}^n \mu_i^j dn_i^j$$

La variation totale d'énergie du système est donc la somme des différentes formes d'énergie échangées, soit :

$$dU = \sum dE_k$$

soit :

$$dU = -PdV + TdS + \sum_k L_k dl_k + \sum_{j=1}^{\varphi} \sum_{i=1}^n \mu_i^j dn_i^j$$

La fonction U représente l'énergie interne du système.

Lorsqu'un système n'échange que de la chaleur et de l'énergie mécanique, ses transformations sont dites thermomécaniques. On a :

$$dU = -PdV + TdS$$

Un système est dit **isolé** lorsqu'il n'échange aucune énergie avec l'extérieur, d'où $dU = 0$.

Un système est dit **fermé** lorsqu'il n'échange pas de matière avec l'extérieur.

Un système est dit **ouvert** lorsqu'il échange de la matière avec l'extérieur.

Les changements d'état d'un système ont été étudiés en dressant les bilans des échanges d'énergie qui les accompagnent. Ces bilans ont permis de retenir des **principes** qui, non remis en cause, fondent tous les développements de la thermodynamique. Ces principes ont été établis à partir des expériences de Joule et de l'étude, au XIX^e siècle, du fonctionnement de la machine à vapeur et plus généralement des moteurs thermiques. Les expériences de Joule établissaient l'équivalence de la chaleur et du travail. Le rendement des machines thermiques imposait la formulation du second principe.

Le **premier principe** de la thermodynamique est celui de la conservation de l'énergie. Au cours d'une transformation fermée ou cycle, dont l'état final est confondu avec l'état initial, la somme des énergies échangées par le système avec le milieu extérieur est nulle :

$$\oint dU = 0$$

Le **second principe** traduit les limites de récupération du travail fourni par une machine thermique. Il existe un rendement maximum défini par la température de la source chaude qui fournit de la chaleur au système et la température de la source froide à laquelle le système doit nécessairement restituer de la chaleur pour pouvoir fournir du travail.

Cela résulte du fait que l'entropie n'est pas conservative. Pour pouvoir évoluer spontanément, un système doit créer de l'entropie et l'échange d'entropie entre le système et le milieu extérieur doit se traduire par une augmentation dS_u de l'entropie de l'ensemble, c'est-à-dire de l'Univers.

Le deuxième principe se traduit donc par :

$$dSu \geq 0$$

$dSu = 0$ lorsque le système évolue de façon réversible, c'est-à-dire sans s'éloigner de positions d'équilibre successives. Dans ces conditions seulement, l'entropie est conservative, le bilan total de la quantité d'entropie échangée est nul.

Ces deux principes introduisent un certain nombre de **fonctions d'état** du système, dont les variations ne dépendent que de l'état initial et de l'état final de toute transformation.

Leurs différentielles sont des différentielles totales exactes, leur intégration ne dépend donc pas du chemin parcouru.

À la **fonction énergie interne U**, la plus générale, qui possède ces propriétés d'après le premier principe, on ajoute différentes fonctions qui décrivent les bilans d'énergie pour différentes conditions particulières d'évolution du système :

- fonction **enthalpie H**, dont la variation est égale à la quantité de chaleur échangée pour les transformations thermomécaniques effectuées à pression constante.
- Fonction **enthalpie libre G**, dont la variation est égale aux échanges d'énergie chimique pour les transformations effectuées à pression et température constante.
- Fonction **énergie libre F**, dont la variation est égale aux échanges d'énergie chimique pour les transformations effectuées à volume et température constants.

Ces différentes fonctions d'état ont donc le mérite d'établir d'une manière simple les bilans d'énergie des transformations d'un système.

Prenons le cas de la fonction enthalpie libre G. Cette fonction est définie par la relation :

$$G = U + PV - TS = H - TS.$$

Comme
$$dU = -PdV + TdS + \sum_{j=1}^{\phi} \sum_{i=1}^n \mu_i^j dn_i^j$$

on en déduit :

$$dG = VdP - SdT + \sum_{j=1}^{\phi} \sum_{i=1}^n \mu_i^j dn_i^j$$

Cette différentielle étant une différentielle totale exacte, on peut l'écrire sous la forme :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i^j} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i^j} dT + \sum_{j=1}^{\phi} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial G}{\partial n_i^j} \right)_{T, P, n} dn_i^j$$

L'identification des deux expressions de dG entraîne les relations :

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i^j} \quad S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n} \quad \mu_i^j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i^j} \right)_{T, P, n}$$

Relations qui traduisent de nouvelles définitions du volume, de l'entropie, du potentiel chimique, c'est-à-dire des variables extensives, par rapport aux différentielles partielles de la fonction enthalpie libre. Inversement, l'intégration conduit à l'expression de la fonction G pour des systèmes simples.

Ainsi, pour un gaz parfait, l'équation d'état $PV = nRT$ conduit à la relation :

$$G = G^\circ + nRT \text{ Log} P$$

G° est l'enthalpie libre standard ($P = 1 \text{ atm}$) du système à la température T .

Comme $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P}$, le potentiel chimique du gaz s'écrit :

$$\mu = \mu^\circ + RT \text{ Log} P$$

μ° représente le potentiel chimique standard du gaz, c'est-à-dire à la pression de 1 atmosphère.

Si on considère maintenant un mélange de gaz parfaits, le potentiel chimique de chaque constituant i dans le mélange s'écrit : $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \text{ Log} p_i$

p_i représente la pression partielle du constituant i dans le mélange.

μ_i° est le potentiel chimique standard du constituant i pur.

Pour les systèmes plus complexes, et pour conserver une expression des potentiels chimiques de la même forme que celle établie ci-dessus pour les gaz parfaits, on introduit les concepts de **fugacité** et d'**activité**.

La **fugacité d'un gaz** est la pression fictive qu'il convient de lui attribuer pour exprimer son potentiel chimique sous la même forme que celle d'un gaz parfait placé dans les mêmes conditions de température et de pression égale à la fugacité. La fugacité est reliée à la pression réelle du gaz réel par la relation :

$$P = \gamma f$$

où γ est le coefficient de fugacité.

Le potentiel chimique de ce gaz réel s'écrit donc :

$$\mu = \mu^\circ + RT \text{ Log} f$$

Autrement dit, le gaz réel à la pression P peut être assimilé à un gaz parfait à la pression f .

Dans un mélange de gaz réels, le potentiel chimique de chaque constituant i s'écrit :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \text{ Log} f_i$$

où f_i est la fugacité partielle de i et $f_i = \gamma_i p_i$. γ_i est le coefficient de fugacité de i .

Les lois de **Raoult** et de **Henry** permettent de transposer ces formulations des potentiels chimiques des gaz aux solutions.

D'après la loi de Raoult qui s'applique aux **solutions dites idéales**, la pression partielle d'un constituant i dans la phase gazeuse en équilibre avec une solution contenant ce constituant est liée à la fraction molaire N_i de i dans la solution par la relation :

$$p_i = p_i^\circ N_i$$

où p_i° est la pression de vapeur du constituant i pur en solution.

Dans ces conditions, le potentiel chimique de i dans la solution étant égal à son potentiel chimique dans la phase gazeuse s'écrit :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \text{ Log} N_i$$

où μ_i° est le potentiel chimique standard de i pur en phase liquide.

D'après la loi de Henry qui s'applique aux **solutions diluées**, la pression partielle d'un constituant i dans la phase gazeuse en équilibre avec une solution diluée de i est liée à la fraction molaire N_i de i dans la solution par la relation :

$$p_i = k_i N_i$$

où k_i est la constante de Henry.

Les conditions d'équilibre entre solution et phase gazeuse permettent d'écrire le potentiel chimique de i dans la solution très diluée sous la forme :

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \text{Log} N_i$$

Comme $\mu_i^{\circ} = \mu_i^{\circ} + RT \text{Log} k_i$, μ_i° étant le potentiel chimique standard de i pur gazeux, k_i étant une constante, μ_i° est également une constante.

Lorsque les solutions ne sont ni idéales ni très diluées, **solutions réelles**, on conserve la forme de l'expression du potentiel chimique de chaque constituant i , mais on doit pour cela substituer aux fractions molaires une grandeur appelée **activité de i dans la solution**. On écrit alors :

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \text{Log} a_i$$

et :

$$a_i = \gamma_i N_i$$

où γ_i est le coefficient d'activité.

Cela revient à dire que i , à la fraction molaire N_i , se comporte dans la solution réelle de la même manière que dans une solution idéale au sein de laquelle sa fraction molaire serait égale à a_i . Le coefficient d'activité γ_i mesure, en quelque sorte, l'écart de la solution réelle aux propriétés d'une solution idéale (écart à l'idéalité).

Comme cela a été indiqué plus haut, le potentiel chimique est la variable intensive qui contrôle le sens des échanges chimiques. Si l'on considère deux phases α et β d'un système contenant chacune le constituant i aux fractions molaires respectives N_i^{α} et N_i^{β} , les échanges de ce constituant i entre les deux phases ne s'effectuent pas nécessairement de la phase où la fraction molaire est la plus forte vers la phase où la fraction molaire est la plus faible. Ils s'effectuent par contre de la phase où le potentiel chimique de i est le plus élevé vers la phase où le potentiel chimique de i est le plus faible. De la même manière que la chaleur s'écoule, entre deux barres métalliques accolées, de celle qui a la plus forte température vers celle qui a la plus faible température et non de la barre la plus massive vers la barre la moins massive.

Ainsi, si $\mu_i^{\alpha} > \mu_i^{\beta}$, les échanges de i se feront dans le sens de α vers β . À l'équilibre thermodynamique les échanges dans les deux sens sont équivalents et on a :

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$$

En conclusion, les échanges d'énergie chimique, et donc les échanges d'éléments entre phases des systèmes naturels sont contrôlés par le potentiel chimique de chaque constituant i dans chaque phase des systèmes considérés. L'équilibre thermodynamique traduit une égalité des potentiels chimiques de chaque constituant dans les différentes phases du système considéré.

L'exposé précédent nous permet d'établir l'expression générale des potentiels chimiques par référence aux lois des gaz parfaits, des solutions idéales et des solutions diluées.

3.2.b COEFFICIENTS DE PARTAGE

Considérons un système géologique dont on prélève un échantillon de roche représentatif.

Cet échantillon reflète l'état du système. Ses compositions chimique, minéralogique sont le résultat d'une ou de plusieurs transformations successives qui, à partir d'un état initial, ont déterminé son état actuel. Le but de l'analyse est d'établir l'ensemble des propriétés du système pour pouvoir remonter à la description de l'état initial et modéliser les transformations qui l'ont conduit à l'état final observé. En fonction de ses propriétés, chaque élément chimique va coder une partie de l'information. C'est l'assemblage de toutes les lettres de l'alphabet qui constitue un langage totalement compréhensible. L'objectif est de connaître les règles de cet assemblage.

Les phases minérales du système résultent des lois de combinaison des éléments majeurs. En fonction des variations des variables intensives, chaque transformation peut effacer l'assemblage minéralogique antérieur pour lui substituer un nouvel assemblage stable dans les nouvelles conditions atteintes. La mémoire minéralogique n'est donc pas, en général, rémanente. Par contre, les abondances relatives des éléments chimiques, même si ces éléments sont redistribués dans les différentes phases successives, peuvent conserver des empreintes d'états très antérieurs. C'est ainsi que l'on retrouve dans tous les objets géologiques des empreintes des nucléosynthèses. La mémoire chimique préserve donc toujours une partie rémanente des transformations successives. Les subtilités de la démarche résident dans la compréhension rigoureuse du fonctionnement de ces différentes mémoires, notamment du couplage entre propriétés minéralogiques et propriétés chimiques afin de pouvoir décrire toute l'histoire du système.

Les lois de la thermodynamique permettent de quantifier les répartitions des éléments en traces entre phases minérales constitutives du système étudié. Considérons un système biphasé. L'échantillon de roche qui le représente comporte deux espèces minérales α et β . Au cours de l'évolution du système, tout élément i va être incorporé dans les deux phases α et β dans des proportions qui sont réglées par les potentiels chimiques μ_i^α et μ_i^β de l'élément i dans les deux phases α et β . Si $\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta$, l'élément aura tendance à migrer de la phase α dans la phase β . Ce sera naturellement l'inverse si $\mu_i^\alpha < \mu_i^\beta$. Si la transformation évolue vers un **état d'équilibre** qui représentera un état stable du système, les échanges entre les deux phases parviendront à la relation :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

D'après les expressions des potentiels chimiques nous avons :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^{\circ\alpha} + RT \text{Log} a_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^{\circ\beta} + RT \text{Log} a_i^\beta$$

On en tire :

$$\text{Log} \frac{a_i^\alpha}{a_i^\beta} = \frac{\mu_i^{\circ\beta} - \mu_i^{\circ\alpha}}{RT}$$

soit :

$$\frac{a_i^\alpha}{a_i^\beta} = \exp \left[\frac{\mu_i^{\circ\beta} - \mu_i^{\circ\alpha}}{RT} \right] = K_i^{\alpha/\beta}(T)$$

$\mu_i^{\circ,\alpha}, \mu_i^{\circ,\beta}$, potentiels chimiques standards étant des constantes, R, constante des gaz parfaits, $K_i^{\alpha/\beta}(T)$ ne dépend que de T.

À l'équilibre, le rapport des activités d'un élément i dans deux phases α et β du système est fixé par la température.

L'utilisation pratique de cette relation se heurte aux possibilités de mesure effective des activités qui peuvent s'exprimer, comme nous l'avons vu plus haut, en fonction des fractions molaires.

$$a_i^\alpha = \gamma_i^\alpha N_i^\alpha \quad a_i^\beta = \gamma_i^\beta N_i^\beta$$

On en déduit :

$$\frac{N_i^\alpha}{N_i^\beta} = \frac{\gamma_i^\beta}{\gamma_i^\alpha} \cdot K_i^{\alpha/\beta}$$

Malheureusement, dans le cas de solutions quelconques, $\gamma_i^\alpha, \gamma_i^\beta$, coefficients d'activité, sont des fonctions complexes de la composition des systèmes et la relation simple obtenue pour les activités n'est pas transposable aux fractions molaires. Le rapport des concentrations de l'élément i dans les phases α et β à l'équilibre dépend de la température mais également de la composition des systèmes considérés.

Deux cas particuliers permettent d'écarter ces difficultés et fournissent des références simplificatrices pour l'étude des systèmes complexes : le cas des solutions idéales et celui des solutions diluées.

• *Cas des solutions idéales*

Elles obéissent à la loi de Raoult et se traduisent par :

$$\gamma_i^\alpha = \gamma_i^\beta = 1$$

La relation traduisant la répartition de l'élément i entre les phases α et β à l'équilibre devient :

$$\frac{N_i^\alpha}{N_i^\beta} = K_i^{\alpha/\beta}$$

$K_i^{\alpha/\beta}$ ne dépend que de la température, on l'appelle **coefficient de partage** de l'élément i entre les phases α et β . On a :

$$\text{Log} K_i^{\alpha/\beta} = \frac{\mu_i^{0\beta} - \mu_i^{0\alpha}}{RT}$$

$$\text{Log} K_i^{\alpha/\beta} = \frac{\text{Cte}}{T}$$

Cette relation fournit la base d'une méthode de géothermométrie. Il suffit de l'étalonner au laboratoire en mesurant à différentes températures la répartition d'un élément i entre deux minéraux d'un système porté à l'équilibre. On trace ainsi la relation expérimentale :

$$\text{Log} K_i^{\alpha/\beta} = \text{Log} \frac{N_i^\alpha}{N_i^\beta} = \frac{\text{Cte}}{T}$$

Les résultats expérimentaux permettent de vérifier cette relation et d'utiliser la courbe expérimentale pour déterminer la température d'équilibre entre deux phases d'un système naturel. Un tel géotherme demeure, cependant, d'un usage délicat et d'une portée pratique limitée. Il est souvent difficile de s'assurer que les phases considérées sont bien à l'équilibre et qu'elles ne s'écartent pas de l'idéalité.

• *Cas des solutions diluées*

Ce cas constitue une référence moins délicate car il suffit que l'élément i soit contenu en très faibles concentrations dans les phases α et β considérées. Cette situation correspond aux éléments en traces, éléments les plus nombreux du tableau de la classification périodique.

Ces solutions satisfont les lois de Henry qui se traduisent par la constance des coefficients d'activité :

$$\gamma_i^\alpha = \text{Cte} \quad \gamma_i^\beta = \text{Cte}$$

On peut donc écrire :

$$\frac{N_i^\alpha}{N_i^\beta} = K_{i(T)}^{\alpha/\beta}$$

$K_{i(T)}^{\alpha/\beta}$ ne dépend que de la température ; il est désigné également coefficient de partage de l'élément i entre les phases α et β . Cette relation justifie en partie l'intérêt que l'on accorde à la géochimie des éléments en traces ainsi que les spécificités de leurs propriétés par rapport aux éléments majeurs. On doit s'attendre à ce que leurs distributions obéissent à des lois plus simples et aisément interprétables. Cette relation thermodynamique simple qui relie le coefficient de partage à la température d'équilibre du système se heurte toutefois aux mêmes difficultés qui découlent du fait que généralement les transformations spontanées des systèmes naturels s'effectuent hors des conditions d'équilibre. De plus, les hétérogénéités des systèmes, les cinétiques des réactions ou de diffusion des éléments, limitent fortement les possibilités d'accès à une situation d'équilibre et de sa représentativité.

Nous retiendrons, pour les éléments en traces, que leur répartition entre phases minérales est largement contrôlée par la température et que le bilan de cette répartition peut être identifié et quantifié par une grandeur simple appelé **coefficient de partage** qui détermine le rapport de leurs concentrations entre phases à l'équilibre.

3.2.c COEFFICIENTS DE RÉPARTITION, COEFFICIENTS GLOBAUX DE RÉPARTITION

Dans le but de surmonter les difficultés évoquées plus haut, l'analyse des systèmes naturels complexes va utiliser les modèles thermodynamiques comme des références et supports d'interprétation des grandeurs physiques et chimiques réellement accessibles et mesurables.

Ainsi, dans un échantillon de roche, en l'absence de certitudes sur les conditions d'équilibre, on substitue au coefficient de partage $K_i^{\alpha/\beta}$, une grandeur qui ne fait pas *a priori* d'hypothèse thermodynamique et qui mesure le rapport des concentrations

massiques de i dans α et β . On l'appelle **coefficient de répartition** par analogie au concept de coefficient de partage. Nous le désignerons par $D_i^{\alpha/\beta}$ et il se définit par la relation :

$$D_i^{\alpha/\beta} = \frac{C_i^\alpha}{C_i^\beta}$$

Si les phases α et β sont à l'équilibre thermodynamique, et si i est très dilué dans les phases α et β , on a naturellement :

$$D_i^{\alpha/\beta} = K_i^{\alpha/\beta}$$

La définition du coefficient de répartition $D_i^{\alpha/\beta}$ suppose cependant que l'élément i puisse effectivement s'échanger entre les phases α et β , c'est-à-dire que α et β soient bien en interactions chimiques dans le système considéré. Une répartition entre deux phases étrangères entre elles et étrangères au système considéré n'aurait naturellement aucun sens. Cette condition est toutefois aisément vérifiable. Les concentrations sont directement mesurables par les techniques analytiques modernes et le concept de coefficient de partage sert de support à la compréhension et à l'interprétation.

Considérons maintenant un système polyphasé complexe. Les relations chimiques entre les différentes phases sont souvent assurées dans un milieu réactionnel commun à partir duquel se forment ou interagissent les différentes phases. Deux milieux réactionnels interviennent puissamment dans les transformations de la planète, ce sont : les solutions aqueuses pour ce qui concerne la géodynamique externe, les bains silicatés fondus pour ce qui concerne la géodynamique interne. Les réactions sont facilitées par les valeurs élevées des coefficients de diffusion, la faible viscosité et la mobilité des constituants dans le liquide.

Imaginons une phase liquide L au sein de laquelle ont cristallisé différentes phases solides j . Pour chaque élément i , on peut définir un **coefficient de répartition** entre la phase solide j et la phase liquide tel que :

$$D_i^{j/L} = \frac{C_i^j}{C_i^L}$$

Si les différentes phases j ont cristallisé simultanément à partir du liquide, l'ensemble constitue un solide polyphasé S et il est possible de préciser le bilan de la répartition de chaque élément i entre ce solide global hétérogène S et la phase liquide L homogène par ce que l'on appelle un **coefficient global de répartition** tel que :

$$D_i^{S/L} = \frac{C_i^S}{C_i^L}$$

Si on désigne par X_j la proportion de chaque phase j dans le solide S , on peut exprimer, par simple bilan de masse, ce coefficient global de répartition en fonction des différents coefficients de répartition que, par simplification d'écriture, nous désignerons respectivement par D_i et D_i^j . On obtient aisément, si le modèle est composé de φ phases j :

$$D_i = \sum_{j=1}^{\varphi} D_i^j X_j$$

Si le solide ne contient que deux phases minérales α et β on a naturellement :

$$D_i = D_i^\alpha X_\alpha + D_i^\beta X_\beta$$

D_i , coefficient global de répartition solide/liquide permet donc de déterminer dans quelle proportion l'élément i s'enrichit ou s'appauvrit dans le liquide lorsque le solide cristallise ou lorsque le solide fond partiellement. Considérons, par exemple, une lave basaltique issue d'un réservoir magmatique profond. Il est possible de considérer que cette lave est un échantillon du magma comprenant la phase liquide et les minéraux en voie de cristallisation. Cette lave est donc un échantillon du système réservoir magmatique profond. Dans cette lave, on peut distinguer et séparer les minéraux (phénocristaux) qui ont cristallisé dans le réservoir et la partie microcristalline de la lave (pâte ou mésostase) qui représente la phase liquide du réservoir trempée par refroidissement rapide lorsque la lave arrive à la surface. L'analyse des différents minéraux, par exemple olivines, pyroxènes, plagioclases, ainsi que celle de la mésostase permet de déterminer les différents coefficients de répartition et coefficients globaux de répartition de chaque élément i au sein du réservoir magmatique. Ces différentes grandeurs traduisent les affinités de chaque élément i pour les différentes phases minérales et pour la phase liquide. Dans un tel système, on constate par exemple que K_{Ni}^{Ol} , coefficient de répartition du nickel entre l'olivine qui cristallise et le liquide, est élevé ($K_{Ni}^{Ol} \approx 10$). Cette valeur traduit la forte affinité du nickel pour l'olivine qui s'explique par la facilité de substitution de cet élément au magnésium et au fer, éléments majeurs constitutifs de cette phase. On observe par contre que le scandium a un coefficient de répartition K_{Sc}^{Ol} faible ($K_{Sc}^{Ol} \approx 0,5$) marquant la faible affinité de cet élément pour l'olivine. Par contre l'affinité de cet élément pour le pyroxène est très marquée et on a $K_{Sc}^{Pyr} \approx 2$. Certains éléments, comme les lanthanides, ont des coefficients de répartition systématiquement faibles et leur coefficient global de répartition solide/liquide est donc très petit ($D_{Ln} \ll 1$). Cela marque l'affinité forte de ces éléments pour la phase liquide. D'une telle analyse systématique des répartitions des éléments dans les laves, on peut établir une distinction globale entre deux groupes extrêmes d'éléments :

- d'une part les éléments dits **compatibles** qui ont une forte affinité pour les phases solides qui cristallisent et qui, de ce fait, vont, par effet de bilan, s'appauvrir dans la phase liquide lorsque se poursuit la cristallisation,
- d'autre part, les éléments dits **incompatibles** qui ont une faible affinité pour les phases solides. Éléments également qualifiés **hygromagmaphiles** pour traduire leur forte affinité pour la phase liquide et leur enrichissement dans cette dernière phase lorsque se produit la cristallisation.

À la première catégorie appartient la famille des éléments de transition 3d de la 4^e ligne du tableau de la classification périodique, allant du scandium $_{21}Sc$ au zinc,

^{30}Zn . Ces éléments se substituent aisément au magnésium et au fer dans les minéraux ferromagnésiens. À la seconde catégorie correspondent les gros éléments alcalins et alcalino-terreux (^{19}K , ^{37}Rb , ^{55}Cs , ^{88}Sr , ^{56}Ba) des colonnes I et II du tableau de la classification périodique d'une part, les éléments de transition 4d, 4f et 5f des 5^e, 6^e et 7^e ligne du tableau de la classification périodique d'autre part. Ce sont ^{39}Y , ^{40}Zr , ^{41}Nb , ^{42}Mo , les lanthanides (de ^{57}La à ^{71}Lu), ^{72}Hf , ^{73}Ta , ^{74}W , puis les actinides avec surtout ^{90}Th et ^{92}U . Ces éléments se substituent mal aux éléments majeurs à cause des tailles et des charges de leurs ions et peuvent donner des molécules complexes qui accroissent leur solubilité et donc leur affinité pour la phase liquide.

Nous verrons plus loin l'usage que l'on peut faire de ces propriétés pour décoder l'information concernant les propriétés et l'évolution des systèmes magmatiques.

3.2.d COEFFICIENTS DE FRACTIONNEMENT

Si le coefficient de partage ne dépend que de la température, cette propriété n'est pas vérifiée pour les coefficients de répartition qui dépendent de nombreux facteurs, notamment de la composition des différentes phases. Aussi le coefficient de répartition d'un élément entre deux phases α et β dépend de la structure électronique de ses atomes mais aussi d'un ensemble de variables qui définissent l'état du système. Si on analyse, dans un même système, le comportement relatif de deux éléments, ce dernier ne dépend plus des variables qui caractérisent le système puisqu'elles sont identiques pour l'un et l'autre élément, il dépend donc fondamentalement des structures électroniques respectives des deux éléments considérés.

Pour repérer ce comportement relatif de deux éléments i et u dans un système on peut définir un **coefficient de fractionnement** tel que :

$$\Phi_{i,u}^{\alpha/\beta} = \frac{D_i^{\alpha/\beta}}{D_u^{\alpha/\beta}}$$

et un **coefficient global de fractionnement solide/liquide** tel que :

$$\Phi_{i/u} = \frac{D_i}{D_u}$$

L'hypothèse simplificatrice exposée ci-dessus permet d'envisager des régularités plus simples pour les coefficients de fractionnement que pour les coefficients de répartition et de disposer ainsi de paramètres plus clairs pour repérer le comportement des éléments dans chaque système. Nous fournirons une illustration de cette méthode. Comme cela sera exposé plus loin dans le présent ouvrage, les répartition des isotopes stables d'un élément sont mesurées par des coefficients de fractionnement relativement à des références (eau de mer, atmosphère, ...). On peut parler de même de fractionnements élémentaires et mettre en évidence des lois similaires à celles des isotopes lorsqu'on considère des éléments de propriétés chimiques très proches (ex : Zr-Hf, Nb-Ta,...), que nous pouvons qualifier d'**éléments quasi-isotopes**.

3.3 Facteurs structuraux

3.3.a STRUCTURES ÉLECTRONIQUES, AFFINITÉS CHIMIQUES ET CLASSIFICATION GÉOCHIMIQUE DES ÉLÉMENTS

Les conditions thermodynamiques qui règnent sur la planète terre, températures inférieures à 4 000°K, pressions faibles en surface et limitées à 2 000 Kbars au centre de la terre, laissent les transformations sous le contrôle dominant des forces électromagnétiques et des réactions chimiques. Face à l'infinie diversité des combinaisons chimiques possibles que reflète l'étendue des variétés d'espèces minérales et organiques naturelles, c'est l'un des apports scientifiques majeurs de la géochimie, au cours de la seconde moitié du XX^e siècle, que d'avoir mis en évidence les répartitions régulières et suivant des lois remarquablement simples de tous les éléments dans la planète Terre.

À l'émergence de la géochimie, il y a à peine un demi-siècle, ni les observations et descriptions des formations géologiques et des roches, ni les résultats expérimentaux et les considérations théoriques des autres disciplines scientifiques ne permettaient de prévoir un tel résultat. Beaucoup concevaient même l'inverse, à savoir qu'avec les progrès des techniques analytiques rendant possible la détermination avec une grande précision de tous les éléments à des teneurs inférieures à la p.p.b. (1 partie par milliard, soit 1 mg de l'élément dans une tonne de roche), on allait faire apparaître des distributions complexes voire même statistiquement aléatoires.

L'exemple des basaltes de la croûte océanique illustre clairement ces régularités (fig. 14a et b). Quel que soit le domaine océanique considéré (Océan Atlantique, Océan Pacifique, Océan Indien), les mêmes abondances et rapports élémentaires ou isotopiques se retrouvent dans les échantillons situés dans des contextes géotectoniques comparables (basaltes des dorsales médio-océaniques, basaltes des îles océaniques, basaltes des arcs insulaires, ...). Fait remarquable, ces régularités ont été d'autant plus évidentes et interprétables qu'ont augmenté les précisions des outils analytiques. On repère aujourd'hui dans ces roches des variations des abondances élémentaires au 1/100^e et celles des rapports isotopiques au 1/100 000^e pour des concentrations élémentaires variant de quelques ppb à quelques ppm.

Autre fait remarquable, les variations observées à l'échelle du minéral (quelques micromètres) sont souvent plus importantes, parfois de plusieurs ordres de grandeur, que celles mises en évidence à l'échelle des grandes formations géologiques. Ces effets d'échelle sont souvent sources d'erreurs méthodologiques graves et d'interprétations erronées.

Sans vouloir anticiper sur la suite de l'ouvrage, mais pour faciliter la compréhension du lecteur, soulignons que ces régularités sont des arguments en faveur de l'hypothèse d'une évolution de la planète Terre à partir d'un état initial homogène et de sa zonation primitive individualisant un nombre limité de grands réservoirs (noyau, manteau inférieur, manteau supérieur, croûte continentale, hydrosphère, atmosphère).

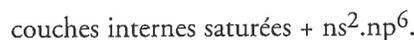
Les processus pétrologiques successifs qui façonnent lentement la physionomie de la planète sont gouvernés par quelques grands facteurs coopératifs associés aux deux milieux réactionnels fondamentaux qui gouvernent les interactions manteau/croûte :

- l'eau dans les domaines supergènes,
- les liquides silicatés dans les domaines endogènes.

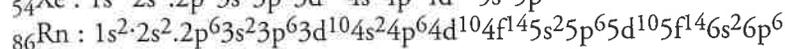
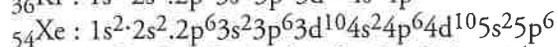
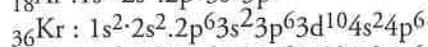
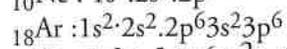
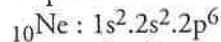
Dans le grand scénario d'évolution de l'univers les structures nucléaires des atomes ont déterminé la composition de cet état initial homogène de la planète. Dans celui de l'évolution du système solaire, les structures électroniques des atomes ont gouverné les régularités des distributions des éléments et la zonation chimique de la planète terre.

Ce qui vient d'être exposé invite à ne pas se perdre dans toutes les subtilités de mécanismes réactionnels complexes. La simple lecture du tableau de la classification périodique fournit une base solide de compréhension des grandes distributions des éléments en fonction de leurs structures électroniques.

La **colonne 0**, à droite du tableau, constitue la référence. Les **gaz rares**, éléments de cette colonne, ont une structure électronique particulièrement stable et caractérisée par :



Le premier de ces éléments, ${}^2\text{He}$ a la structure $1s^2$. Puis on a successivement :



Ces éléments très stables ont de ce fait une très faible réactivité et évoluent généralement sous la forme d'atomes simples inertes très mobiles et donc très volatils. On les retrouve préférentiellement dans le grand réservoir gazeux de la planète à savoir l'atmosphère. Ils sont qualifiés d'**éléments atmosphiles**.

Les réactivités et affinités chimiques des autres éléments du tableau de la classification périodique peuvent s'expliquer globalement par le fait que leurs structures électroniques tendent à évoluer pour atteindre la structure électronique stable du gaz rare le plus proche.

Les éléments de la **colonne VII**, les **halogènes**, n'ont qu'un électron de déficit pour accéder à la configuration du gaz rare. Leur structure électronique s'écrit :
structures internes saturées $ns^2.np^5$.

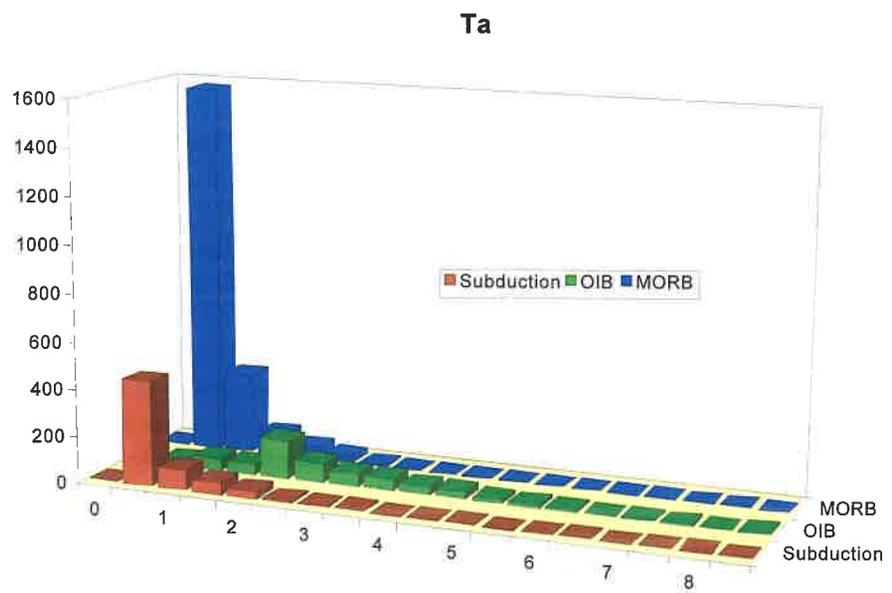
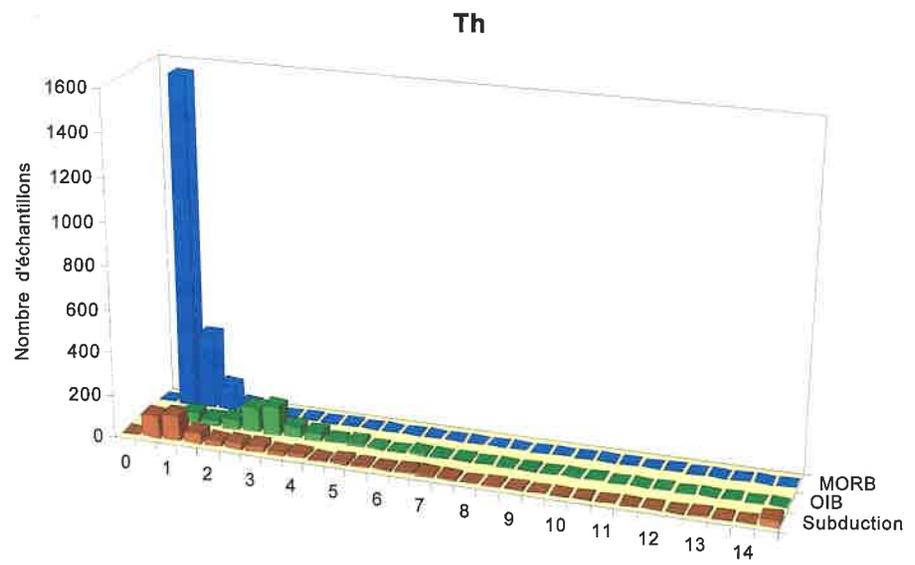


Figure 14a : Histogrammes des abondances de quelques éléments en traces dans les basaltes (dorsales médio-océaniques, îles océaniques, domaines de subduction).

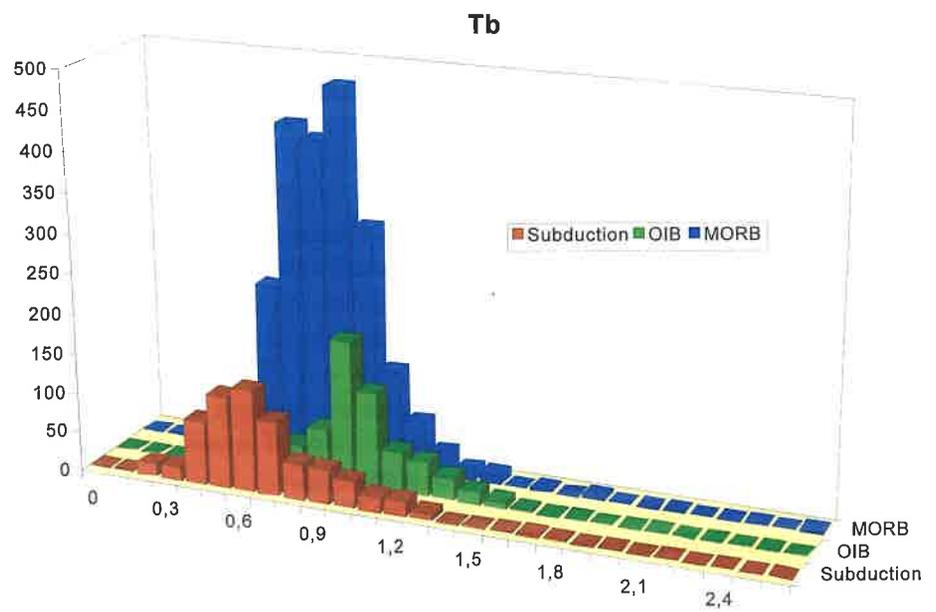
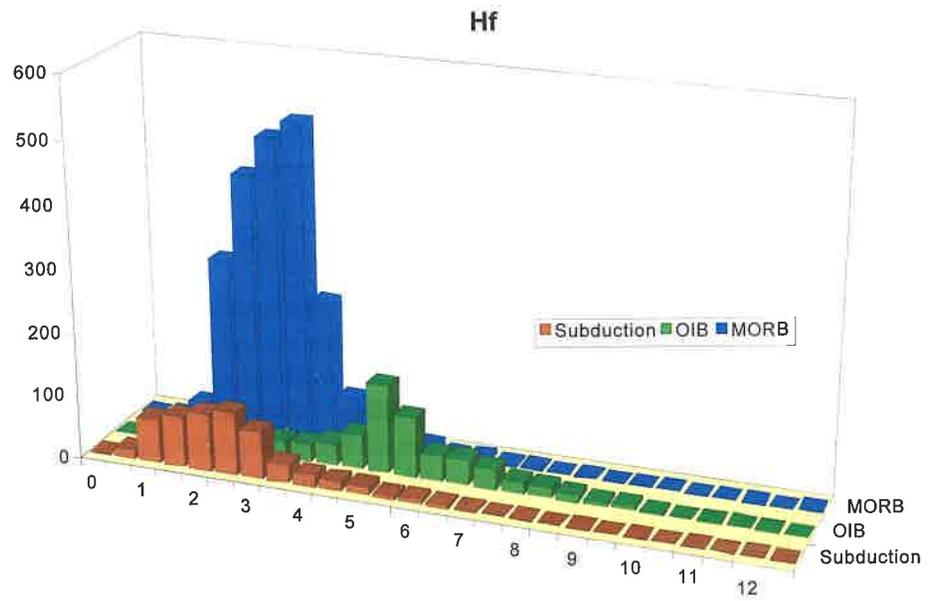


Figure 14b : Histogrammes des abondances de quelques éléments en traces dans les basaltes (dorsales médio-océaniques, îles océaniques, domaines de subduction).

Ce déficit peut être comblé de deux manières :

- soit par capture d'un électron, donnant des ions négatifs X^- particulièrement stables. Ces éléments sont dits **électronégatifs**. Le plus électronégatif d'entre eux est celui qui capture le plus aisément l'électron, c'est-à-dire celui dont le cortège électronique externe est le plus proche du noyau ; c'est le fluor 9F dont la structure électronique est : $1s^2 2s^2 2p^5$. La structure électronique de l'ion fluorure F^- s'écrit : $1s^2 2s^2 2p^6$, structure électronique du néon.

Le fluor est l'élément le plus électronégatif de tous les éléments du tableau de la classification périodique.

Ces anions stables s'associent par attractions électrostatiques à des cations, donnant des liaisons ioniques fortes mais dissociées dans un solvant polaire comme l'eau. Les sels de ces éléments sont donc fortement solubles et, de ce fait, il seront enrichis dans l'hydrosphère, on peut les qualifier d'**éléments hydrophiles**. Les teneurs en Cl et Na de l'eau de mer en attestent. Les plus faibles teneurs en Br, I et F découlent des abondances cosmiques beaucoup plus faibles de ces éléments. Signalons, pour les mêmes raisons, que la solubilité de ces éléments est également forte dans les liquides silicatés des magmas, nous pouvons aussi les qualifier d'**éléments hygromagmaphiles** (forte affinité pour la phase liquide des magmas). Cela facilite leur extraction du manteau et leur enrichissement dans la croûte.

- Soit par acquisition d'un électron supplémentaire, réalisée par mise en commun d'un électron entre deux atomes, donnant une liaison covalente ou homopolaire qui assure aux deux atomes associés une structure de gaz rare dans une molécule diatomique X_2 particulièrement stable, mobile et volatile à l'image des gaz rares. Ces éléments auront donc aussi tendance à s'enrichir dans la phase gazeuse, on les dit **atmosphiles**.

À l'autre extrémité du tableau de la classification périodique, **colonne I** et **colonne II**, les atomes sont caractérisés par un léger excès d'électrons par rapport à la structure électronique de type gaz rare : gaz rare + ns^1 pour les alcalins, gaz rare + ns^2 pour Be, Mg, Ca et les alcalino-terreux. Leur affinité chimique est donc contrôlée par leur tendance à acquérir cette structure gaz rare en perdant un ou deux électrons, ils sont **électropositifs**. Le plus électropositif de tous est celui qui a la plus forte tendance à perdre un électron, c'est-à-dire celui dont le cortège électronique externe est le plus éloigné du noyau, à savoir le francium ${}_{87}Fr$ mais qui n'a pas d'isotope stable ; **des éléments stables le plus électropositif est donc le césium ${}_{55}Cs$.**

Ces éléments vont donc pouvoir s'associer par liaisons ioniques fortes aux éléments électronégatifs comme les halogènes. Pour les mêmes raisons, ils donnent donc des sels ioniques fortement solubles dans l'eau et peuvent être qualifiés d'**éléments hygrophiles**. Également solubles dans les liquides magmatiques, ils sont **hygromagmaphiles**, ce qui favorise leur extraction dans la croûte. Les alcalins sodium et potassium illustrent particulièrement bien ces propriétés à la fois enrichis dans la croûte continentale où ils font figure d'éléments majeurs et dans l'eau de mer.

1																	2
H																	He
3																	10
Li	Be															Ne	
11	12															18	
Na	Mg															Ar	
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Se	Br	Kr	
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104			
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

Tableau I : Tableau de la classification périodique, structures électroniques et propriétés géochimiques essentielles des éléments.

L'héritage des bilans des nucléosynthèses favorise cet enrichissement crustal. En effet, parmi les éléments les plus abondants figurent **oxygène** et **silicium** appartenant aux colonnes IV et VI du tableau de la classification périodique. Déjà éloignés de la colonne des gaz rares et appartenant à deux colonnes proches l'une de l'autre, ces deux éléments peuvent favoriser leur évolution vers la structure gaz rare par mise en commun d'électrons et liaisons covalentes. Ainsi se forment les **silicates**, anions les plus abondants de la planète. La structure SiO_4^{4-} , par exemple, est celle d'un anion particulièrement stable puisque l'oxygène y acquiert la structure du néon, et le silicium celle de l'argon.

Ces anions silicatés peuvent s'associer par liaisons ioniques à des cations fortement électropositifs, notamment ceux des alcalins et alcalino-terreux qui seront d'autant plus solubles dans les liquides magmatiques que le cation est plus électropositif. C'est ainsi que silicates et aluminosilicates plus complexes vont favoriser l'extraction préférentielle de Ca, Na et K par rapport à Mg et Fe dans la croûte terrestre.

Ces éléments qui accompagnent O et Si lors de l'extraction de la croûte sont dits **éléments lithophiles**.

Aux éléments alcalins et alcalino-terreux, il convient d'ajouter les éléments des colonnes III, principalement yttrium, lanthanides et actinides eux aussi très électropositifs, ainsi que B, Al qui, à l'instar du silicium, peuvent s'associer à l'oxygène.

Lorsqu'on se déplace de gauche à droite du tableau de la classification périodique le caractère électropositif décroît, mais il augmente par contre du haut en bas de chaque colonne. Aussi les éléments des 5^e, 6^e et 7^e lignes des colonnes IVB, VB, VIB sont encore des métaux électropositifs et peuvent s'associer aux anions silicatés. Mais le **caractère lithophile** qui en résulte est amplifié par deux propriétés supplémentaires. Leur ionisation, pour atteindre la configuration de type gaz rare, donne des ions fortement chargés, ce qui ne facilite pas leur incorporation dans les structures silicatées du manteau. On les dit **incompatibles**. Ce sont également des éléments de transition caractérisés par des orbitales d non saturées. La saturation de ces orbitales peut être obtenue par apport d'un donneur assurant ainsi, par des liaisons de coordinence, la formation d'ions ou de molécules complexes stables. Ces ions complexes, fortement solubles dans les liquides magmatiques, favorisent leur extraction dans la croûte. Cette propriété d'éléments **hygromagmaphiles** accroît donc leur **caractère lithophile**.

Le comportement des autres éléments du milieu du tableau de la classification périodique est contrôlé par celui de deux éléments majeurs très importants, le **fer** et le **soufre**. L'abondance prépondérante du fer découle, comme nous l'avons vu, des nucléosynthèses. L'image retenue pour rendre compte de la différenciation primitive de la planète terre est celle du haut fourneau. Porté à haute température le minerai de fer se différencie en une phase de fer fondu, une gangue silicatée et, si le minerai est riche en soufre, en une matte sulfurée. Ainsi peut être séparé et extrait le fer. Ce processus est à la base de l'essor de la métallurgie au XIX^e siècle. On observe que les métaux électropositifs accompagnent la gangue silicatée. Les autres éléments se

partagent entre le fer fondu et la phase sulfurée, les premiers sont dits **sidérophiles**, les seconds **chalcophiles**.

Ainsi, lors de la différenciation noyau/manteau, les métaux proches du fer (même degré d'oxydation, même rayon ionique) peuvent l'accompagner dans le noyau. Tel est le cas du nickel (NiFe), mais aussi de l'ensemble des éléments des colonnes VIII. Ce sont les **éléments sidérophiles**.

En évoluant vers la droite du tableau de la classification périodique, le caractère électronégatif augmente. À l'extrémité du tableau se trouvent les métalloïdes. Entre métaux très électropositifs et métalloïdes, se situent des éléments ayant une forte affinité pour le soufre, ce sont des éléments **chalcophiles**. La plupart des gisements d'intérêt économique de ces éléments, à l'instar du cuivre, sont constitués par des minerais sulfurés. Cette famille est donc liée à l'abondance du soufre et à l'insolubilité très grande de leurs sulfures. Ces éléments, qui font partie des colonnes IB, IIB, IIA, IVA, VA, présentent des gradients de propriétés déterminés notamment par l'augmentation du caractère électropositif du haut en bas des colonnes qui prolonge ce caractère chalcophile jusqu'au bas de la colonne VIA avec le polonium ${}_{84}\text{Po}$.

Cette classification fut proposée très tôt par les premiers grands géochimistes du début de ce siècle dès que fut connu et expliqué le tableau de la classification périodique (Goldschmidt). Elle introduisait cette vision de la répartition des éléments entre grands réservoirs définis par une différenciation précoce de la planète, vision qui sera confirmée et précisée par les investigations quantitatives précises étendues à l'ensemble des éléments.

3.3.b RÈGLES DES SUBSTITUTIONS ISOMORPHES

Ces régularités observées à grande échelle trouvent des explications à l'échelle microscopique en analysant le comportement relatif des éléments en relation avec leur plus ou moins grande faculté d'incorporation dans les phases minérales prépondérantes des formations géologiques.

Nous avons souligné plus haut que ces phases prépondérantes sont finalement en nombre limité : Fe et alliage Fe(Ni) dans le noyau, silicates et oxydes ferromagnésiens dans le manteau, aluminosilicates sodi-calciques et potassiques, aluminosilicates ferromagnésiens, carbonates calco-magnésiens, oxydes et hydroxydes de fer et manganèse dans la croûte.

Compte tenu de l'abondance prépondérante de l'oxygène et du silicium dans la croûte et le manteau, de celle, ensuite, du fer et du magnésium dans le manteau, de celle, enfin, de l'aluminium, du calcium, du sodium et du potassium dans la croûte, un modèle simplificateur peut être proposé en repérant le comportement des éléments par rapport à leur plus ou moins grande faculté d'incorporation dans les sites cristallins des silicates ferromagnésiens d'une part, des aluminosilicates sodi-calciques, sodi-potassiques et ferromagnésiens d'autre part. Les cations du fer Fe^{2+} , Fe^{3+} , du magnésium, Mg^{2+} , du calcium, Ca^{2+} , du sodium et du potassium Na^+ et K^+ , en tout 5 espèces cationiques majeures, s'associent aux anions silicatés et

alumino-silicatés dont l'organisation tridimensionnelle détermine les principales structures au sein desquelles les cations, en fonction de leurs propriétés, occupent des sites de dimensions et de symétries variées. Il est donc possible de définir le comportement de tous les éléments par les aptitudes de leurs ions à se substituer aux cations majeurs, c'est le mécanisme des substitutions isomorphes sur lequel Goldschmidt a fondé les règles qui lui sont attribuées.

Dans les structures cristallines dominantes, les cations majeurs très électropositifs sont associés aux anions silicatés par des liaisons essentiellement ioniques.

Au sein d'un site, l'énergie réticulaire découle des interactions électrostatiques qui s'exercent entre les cations et les anions. Cette énergie est proportionnelle à Z^2/R d'après la loi de Coulomb (Z = charge du cation et R = rayon cristallin = distance entre les noyaux du cation et de l'anion). Toute substitution d'un cation par un autre, fait varier cette énergie réticulaire. On peut donc admettre qu'elle est d'autant plus aisée que l'énergie nécessaire est faible, c'est-à-dire que la variation d'énergie réticulaire qui l'accompagne est faible. On en déduit qu'un élément se substitue d'autant mieux à un autre élément au sein d'un site cristallin que les différences de charges et de rayons ioniques des ions de ces éléments sont faibles.

Notons au passage, que le rayon ionique ne se confond pas avec le rayon cristallin qui mesure la distance interatomique au sein d'un site. Cette distance dépend naturellement des liaisons qui interviennent au sein des sites, elle varie d'un site à l'autre et n'est pas une propriété intrinsèque de l'élément.

Le rayon ionique représente la dimension d'un ion isolé, c'est-à-dire le rayon défini par son cortège électronique le plus externe. Une telle grandeur peut être accessible au sein d'un plasma très dilué constitué d'ions de l'élément considéré. C'est donc une grandeur intrinsèque de l'élément qui dépend de sa structure électronique.

De même, le degré d'oxydation ou la charge de l'ion d'un élément sont des grandeurs liées à la structure électronique puisque le potentiel d'ionisation évolue avec la périodicité des structures électroniques des atomes.

Aussi, si l'on souhaite définir le comportement de deux éléments au sein d'une phase minérale spécifique, il est logique de prendre en compte les rayons cristallins mesurés dans cette phase. Mais, si l'on compare le comportement relatif des éléments vis à vis d'un ensemble plus diversifié de phases minérales, alors il convient de se référer aux paramètres intrinsèques de ces éléments tels que les charges de leurs cations et leurs rayons ioniques respectifs, paramètres simples et quantitatifs qui traduisent les effets des structures électroniques des atomes.

Les règles très générales des substitutions isomorphes ont donc été fondées sur le concept de rayon ionique. Les premiers auteurs tels L. Pauling ont établi des échelles des rayons ioniques à partir des structures électroniques. Ultérieurement, des tableaux ont été élaborés sur la base des mesures des distances interatomiques dans des structures particulières (oxydes, fluorures) (Shannon), ce sont donc des tableaux de rayons cristallins non équivalents aux premiers, d'où naturellement les confusions qui en découlent.

Pour répondre à notre propos, nous devons donc nous reporter aux valeurs homogènes de Pauling ou à celles des auteurs qui, comme Ahrens, ont complété l'échelle de Pauling.

Compte tenu de l'évolution des structures électroniques, les facultés de substitutions isomorphes évoluent suivant trois directions du tableau de la classification périodique.

Verticalement, suivant une même colonne, les éléments ont même structure électronique externe. Ils ont donc tendance à échanger le même nombre d'électrons et à présenter le même degré d'oxydation. Leurs ions ont donc généralement des charges identiques (M^+ pour les alcalins, M^{2+} pour les alcalino-terreux, M^- pour les halogènes, ...). **L'identité de la charge des ions favorise donc les substitutions réciproques des éléments d'une même colonne.**

Mais, du haut en bas d'une colonne, le nombre d'électrons augmente, les ions sont donc de plus en plus volumineux. **Cette augmentation du rayon ionique tend à accroître les difficultés des substitutions des éléments d'une même colonne.**

Ainsi, dans les feldspaths plagioclases ($Na_{2x}Ca_{1-x}Al_2Si_2O_8$, Na^+ et Ca^{++} dont les rayons ioniques sont très proches, respectivement $0,95\text{\AA}$ et $0,99\text{\AA}$, donnent une solution solide dans une large gamme de composition. Du fait de leur charge, les alcalins devraient pouvoir se substituer aisément au sodium, or cela ne se produit pas à cause de l'augmentation rapide du rayon ionique du haut en bas de la colonne ($K^+(1,33\text{\AA})$, $Rb^+(1,47\text{\AA})$, $Cs^+(1,67\text{\AA})$).

Par contre, dans les feldspaths alcalins, ($Na_xK_{1-x}AlSi_3O_8$, du fait de l'identité de leurs charges, Na^+ et K^+ donnent aussi une solution solide dans une large gamme de composition. Dans cette structure, où les dimensions des sites sont plus importantes, Rb^+ et Cs^+ se substituent aisément à Na^+ et K^+ .

Cet effet des rayons est important pour la colonne II. En dépit d'une même structure électronique externe, ces éléments ont des comportements très distincts et ne se substituent que très difficilement les uns aux autres. Mg^{++} ($0,65\text{\AA}$) ne se substitue pas à Ca^{++} dans les feldspaths et se rapproche du fer dans les silicates ferro-magnésiens. Sr^{++} ($1,12\text{\AA}$) n'est pas incorporé aisément dans les plagioclases et Ba^{++} ($1,34\text{\AA}$) se substitue préférentiellement au potassium dans les feldspaths alcalins. Il y a là une situation assez exceptionnelle aux colonnes I et II où les variations importantes des rayons ioniques donnent à ce paramètre une prépondérance sur la charge des ions dans le contrôle des substitutions. On trouve dans ces deux colonnes les cations les plus petits (Li^+ ($0,68\text{\AA}$), Be^{++} ($0,35\text{\AA}$)) et les plus gros (Cs^+ ($1,67\text{\AA}$) et Ba^{++} ($1,34\text{\AA}$)), si on écarte Fr^+ ($1,76\text{\AA}$) et Ra^{++} ($1,43\text{\AA}$) qui n'ont pas d'isotopes stables.

Alors que le magnésium, élément fortement compatible, se distingue par sa stabilité dans les minéraux du manteau, les gros alcalins (K, Rb, Cs) et les gros alcalino-terreux (Sr, Ba) sont les plus incompatibles et sont préférentiellement incorporés dans les feldspaths alcalins de la croûte, ce sont les éléments les plus fortement lithophiles. La cristallisation d'un magma basaltique illustre bien ces propriétés. L'abondance du magnésium caractérise les premiers minéraux qui cristallisent (olivines). Sodium et calcium accompagnent la cristallisation des pyroxènes et des

plagioclases. À l'opposé, potassium, rubidium, césium et baryum s'enrichissent dans la phase liquide résiduelle jusqu'à la cristallisation de phases plus tardives comme les feldspaths alcalins. La formation et l'évolution des magmas conditionnent donc l'extraction du manteau et l'enrichissement de ces éléments dans les produits les plus différenciés de la croûte.

La colonne III met bien en relief ces effets relatifs de charge et de rayon. Dans la colonne IIIA, le scandium est essentiellement trivalent (Sc^{3+} (0,81Å)). Trop chargé et trop gros, il se substitue mal à Mg^{2+} et Fe^{2+} dans les olivines mais se substitue mieux à Ca^{2+} dans les pyroxènes. Avec l'yttrium, les lanthanides et les actinides, on a affaire à des cations pour la plupart trivalents, M^{3+} , dont les rayons ioniques se rapprochent de ceux du calcium et du sodium ($0,85\text{Å} < R_i < 1,15\text{Å}$). Toutefois, l'écart de charge rend difficile leur substitution à Na, Ca et K dans les feldspaths. Trop volumineux pour être incorporés dans les minéraux ferromagnésiens, ils sont, à l'instar des gros alcalins et alcalino-terreux, fortement lithophiles.

Pour le groupe des lanthanides, les effets des variations des rayons ioniques sont particulièrement nets. Ces rayons diminuent régulièrement du lanthane (La^{3+} (1,14Å)) au lutécium (Lu^{3+} (0,85Å)). Plus proches des alcalins et du calcium, les lanthanides légers sont mieux incorporés dans les feldspaths que les lanthanides lourds. Au contraire, ces derniers sont plus aisément substituables aux cations majeurs des clinopyroxènes que les lanthanides légers. Les variations régulières des rayons ioniques en fonction du remplissage progressif des orbitales 4f de même énergie confèrent à cette famille un gradient très régulier d'évolution de leurs propriétés, gradient largement mis à profit pour la modélisation des processus pétrogénétiques.

Dans la colonne IIIA, l'augmentation du volume du cortège électronique a un effet spectaculaire sur l'évolution des propriétés. Le bore est un métalloïde et son comportement est gouverné par son association à l'oxygène, donnant des oxyanions, les borates, fortement solubles dans l'eau et les liquides silicatés. Il est de ce fait fortement lithophile et hydrophile. En descendant dans la colonne, le caractère métallique électropositif augmente. L'aluminium donne aussi des oxyanions, aluminates beaucoup moins solubles et son cation très petit Al^{3+} (0,51Å) favorise sa substitution au silicium dans les silicates. Compagnon du silicium, l'aluminium est aussi fortement lithophile. Au-delà de l'aluminium, la géochimie du gallium, de l'indium et du thallium est plus complexe. Deux degrés d'oxydation +I et +III les rapprochent tantôt des alcalins, tantôt du scandium et de l'yttrium et, à ce titre, ils peuvent être considérés comme éléments lithophiles. Mais, leur faible électropositivité leur confère un caractère chalcophile particulièrement marqué pour l'indium et le thallium dont les concentrations métallifères sont souvent des sulfures.

Horizontalement, le long d'une même ligne, le nombre d'électrons périphériques externes augmente et avec lui le degré d'oxydation et l'électronégativité. La charge des cations s'accroît et, à l'extrémité du tableau, les métalloïdes donnent des anions de grosse taille (F^- (1,36Å), Cl^- (1,80Å), Br^- (1,95Å), I^- (2,16Å) qui interdisent leurs substitutions aux cations majeurs.

À partir des colonnes IVB se trouve le bloc des éléments de transition d. On passe d'un élément à l'autre le long d'une ligne par addition d'électrons sur des orbitales de même énergie. Cela entraîne une grande diversité de degrés d'oxydation. L'exemple du manganèse, souvent cité, illustre cette propriété. Pour cet élément tous les degrés d'oxydation de +II (Mn^{2+} , ion manganoux) à +VII (MnO_4^- ion permanganate) sont possibles. Il en découle une complexification des comportements, surtout en domaines exogènes où varient fortement les conditions d'oxydo-réduction. Au degré d'oxydation +II, les sels manganoux sont fortement solubles. Au degré d'oxydation +IV le manganèse est fortement insoluble sous la forme MnO_2 ; il redevient soluble dans des conditions fortement oxydantes à cause de l'ion permanganate MnO_4^- très stable. Mais, d'une manière générale, les éléments de transition 3d ont des cations de faible dimension et relativement proches qui expliquent leur forte association au magnésium et au fer dans les minéraux ferro-magnésiens. Ce sont donc globalement des éléments fortement compatibles fortement enrichis dans le manteau, à un degré moindre dans les roches basiques, contribuant fortement à la distinction entre croûte océanique et croûte continentale. Le long de la ligne s'effectue toute la transition des éléments lithophiles vers les éléments sidérophiles, puis chalcophiles.

En descendant dans les colonnes, l'augmentation du volume électronique favorise la stabilité des degrés d'oxydation élevés, les éléments deviennent rapidement incompatibles et fortement lithophiles. Il en est ainsi pour Zr, Nb, Mo dont les degrés d'oxydation stables sont respectivement +IV, +V et +VI. Le technétium n'ayant pas d'isotopes stables, on passe rapidement avec le ruthénium à des éléments fortement chalcophiles.

Pour l'ensemble du bloc des éléments de transition, le phénomène de contraction lanthanidique joue un rôle essentiel. Entre le baryum $_{56}\text{Ba}$ et le hafnium $_{72}\text{Hf}$, le remplissage progressif des orbitales 4f est accompagné d'un effet d'écran et du rapprochement du noyau des fonctions radiales orbitales des électrons les plus externes, le cortège électronique se resserre. Cela se traduit globalement par un rapprochement des dimensions des atomes des éléments de la 6^e ligne de celles des atomes des éléments de la 5^e ligne. Les ions de ces éléments sont pratiquement identiques (Hf^{4+} (0,78Å) et Zr^{4+} (0,79Å), Ta^{5+} (0,68Å) et Nb^{5+} (0,69Å), W^{6+} (0,62Å) et Mo^{6+} (0,62Å). Ces couples d'éléments se comportent comme des **quasi-isotopes**.

La contraction lanthanidique rapproche donc les caractéristiques structurales des ions des éléments d des 5^e et 6^e lignes et on évolue simultanément le long de ces deux lignes par diminution progressive du caractère électropositif. On passe de couples d'éléments électropositifs très lithophiles tels que (Zr, Hf), (Nb, Ta) et (Mo, W) à des couples d'éléments plus sidérophiles tels (Tc, Re), puis de plus en plus sidérophiles et chalcophiles tels que les éléments de la famille de la mine de platine ((Ru, Os), (Rh, Ir), (Pd, Pt)) qui se concentrent dans le noyau et le manteau de la planète, puis aux éléments franchement chalcophiles ((Ag, Au), (Cd, Hg)), cette dernière propriété se prolongeant au-delà du bloc d aux éléments des colonnes III_A (In, Tl), IV_A (Sn, Pb), V_A (Sb, Bi), VI_A (Te, Po).

La contraction lanthanidique favorise aussi le rapprochement des éléments suivant la **diagonale descendante** de droite à gauche du tableau de la classification

périodique. Cette **troisième direction** de lecture du tableau rend compte de certaines similitudes de propriétés telles que Li-Mg, Na-Ca, K-Sr, Rb-Ba ou encore Ca-Y.

Globalement, ces deux paramètres charges et rayons ioniques qui sont étroitement corrélés aux structures électroniques des atomes, conditionnent largement les facultés d'incorporation des éléments dans les sites cristallins et permettent de rendre compte des propriétés géochimiques essentielles. Il est nécessaire de préciser que la **géométrie ou la symétrie des sites** joue également un rôle important dans les mécanismes de substitutions isomorphes des éléments de transition d. La **théorie du champ cristallin**, que nous ne développerons pas ici, en rend compte en analysant les effets couplés du champ électrostatique et de la symétrie à l'intérieur d'un site sur les niveaux d'énergie des orbitales d.

Pour un ion de transition isolé, ou placé à l'intérieur d'un site de symétrie sphérique, les différentes orbitales d (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2-dz^2}$) se distinguent par des formes et des orientations différentes le long des axes de coordonnées mais ont des énergies identiques. Si on place le même ion dans un site de symétrie octaédrique, le champ électrostatique des anions a une influence différente sur ces orbitales en fonction de leurs orientations dans l'espace ; elles n'ont plus la même énergie. On dit qu'il y a **lever de dégénérescence des niveaux d**. Il s'en suit une énergie de stabilisation supplémentaire de l'ion dans le site qui est fonction de son nombre d'électrons sur les orbitales d. C'est ainsi que les ions Co^{++} , Ni^{++} , Cr^{3+} , V^{3+} bénéficient fortement de cette énergie de stabilisation supplémentaire dans les sites octaédriques des minéraux ferro-magnésiens, ce qui renforce leur caractère compatible et leur piégeage préférentiel dans le manteau et dans les minéraux de cristallisation précoce lors de la différenciation des magmas basaltiques.

En toute rigueur, il convient de prendre en compte le **couplage de ces différents paramètres**, et l'analyse peut être d'une certaine manière inversée en considérant que chaque ion est une entité active qui agit sur son environnement par le potentiel électrostatique qu'elle exerce. Cette action d'un ion dans un site est donc liée à sa charge et à son rayon dont le couplage est mesuré par le rapport Z_i/R_i appelé **potentiel ionique**, potentiel électrique induit dans l'environnement de l'ion. Goldschmidt a introduit ce paramètre pour rendre compte de la solubilité dans l'eau des éléments et de leurs comportements dans les processus supergènes. Les fameux diagrammes qui portent son nom définissent des domaines de plus ou moins grande solubilité et donc de plus ou moins grande mobilité (figure 15). On distingue ainsi les éléments dont la solubilité est liée à leur caractère très électropositif donnant des cations de faible charge et de gros rayon ($Z/R < 3$) fortement solubles. Ce sont des éléments hygrophiles tels les alcalins et alcalino-terreux. On peut classer également dans ce domaine l'ion Mn^{++} .

À l'autre extrémité on trouve les cations de forte charge et de petit rayon ($Z/R > 10$) dont le pouvoir polarisant est responsable de la formation avec l'oxygène d'oxyanions très solubles. Nous trouvons dans ce domaine AlO_2^- , BO_2^- , MnO_4^- , ... C'est également le domaine de solubilité des éléments très électronégatifs aux degrés d'oxydation élevés (ClO_4^- ...). Entre ces deux domaines, Goldschmidt situe celui des

hydrolysats insolubles. Ce sont des ions dont Z/R est trop élevé pour donner des cations simples solubles et trop faible pour donner des anions solubles. Dans ce domaine, on situe Mn^{4+} avec MnO_2 , Fe^{3+} avec $Fe(OH)_3$, etc.

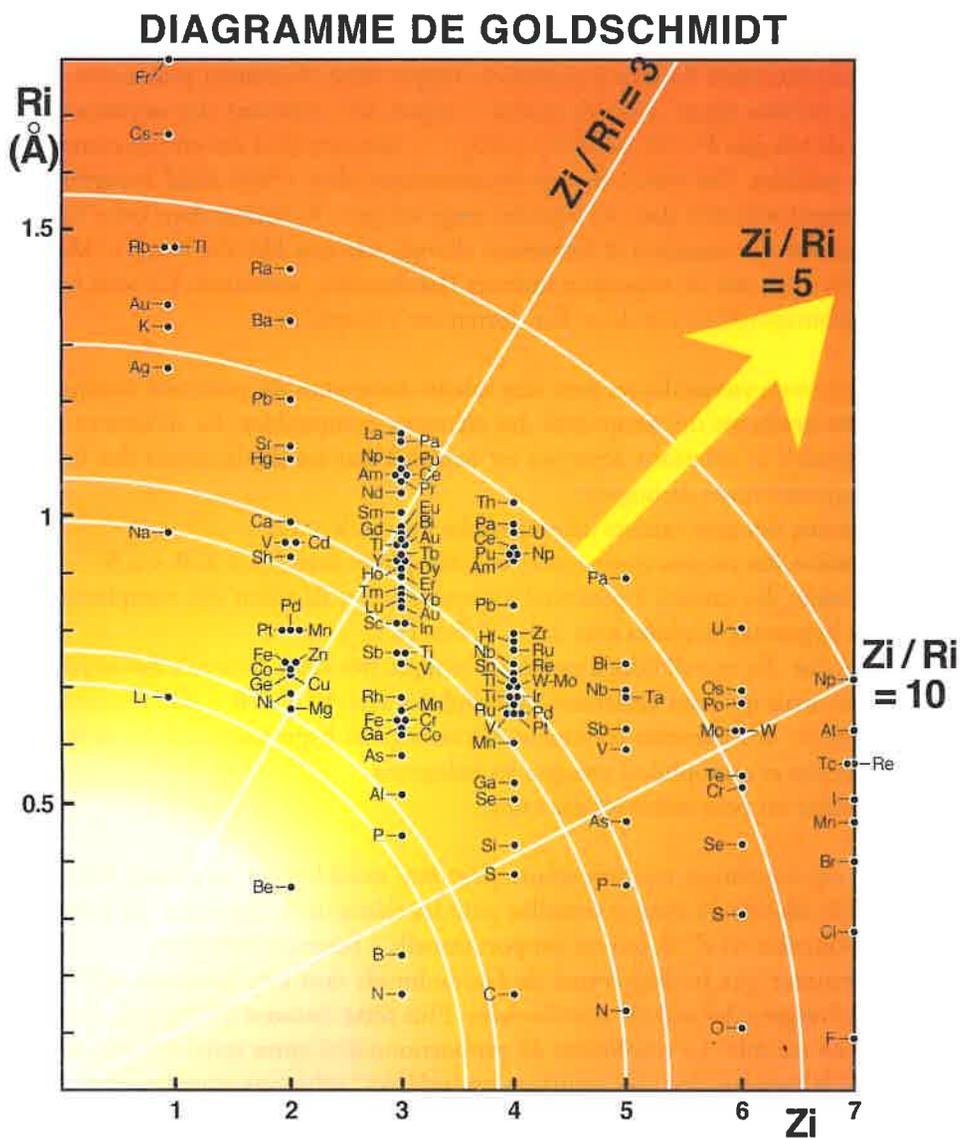


Figure 15 : Diagramme de Goldschmidt
(l'intensification de la couleur rouge marque l'augmentation de la solubilité)

Ce concept de potentiel ionique peut également être mis à profit pour situer le comportement des éléments dans l'autre milieu réactionnel fondamental de la planète, à savoir les liquides silicatés des magmas.

Les ions à potentiel ionique faible, gros alcalins et alcalino-terreux sont fortement solubles sous la forme d'ions simples stables dans la phase liquide. Ils sont, de ce fait, aisément extraits du manteau et enrichis dans la croûte continentale. Ils sont fortement lithophiles.

À l'autre extrémité les ions à potentiel ionique élevé, fortement polarisants, vont établir des liaisons fortes avec les anions ; anions O^{2-} donnant des oxyanions, ou anions variés tels que F^- , Cl^- , ou BO_2^- , SiO_4^{4-} , ... formant ainsi des entités complexes fortement solubles. Ces ions à champ électrostatique élevé (*High Field Strength*) sont alors fortement stabilisés dans les liquides magmatiques. Se situent dans cette catégorie les éléments de transition d fortement chargés tels que Hf, Zr, Nb, Ta, Mo, W, ainsi que les éléments de transition internes (lanthanides, actinides). Ce sont les éléments hygromagmaphiles et de ce fait, fortement lithophiles.

En situation intermédiaire, avec des valeurs moyennes du potentiel ionique, on retrouve les gradients des propriétés des éléments compatibles. La différence entre liquides silicatés et solutions aqueuses est marquée par un déplacement des limites. On peut grossièrement distinguer :

- le domaine des gros cations incompatibles avec $Z/R \leq 1,5$
- le domaine des cations compatibles et sidérophiles avec $1,5 < Z/R < 2,5$
- le domaine des cations à potentiel ionique élevé et donnant des complexes, éléments hygromagmaphiles avec $2,5 < Z/R \leq 10$
- le domaine des métalloïdes à potentiel ionique très élevé donnant des oxyanions solubles mais qui sont également chalcophiles avec $10 < Z/R < 20$
- le domaine des éléments fortement électronégatifs hygromagmaphiles et volatils (lithophiles et atmosphiles) tels que les halogènes.
- à la limite, on peut situer les gaz rares.

Cette représentation très imparfaite peut être notablement améliorée en tenant compte de la théorie du champ cristallin pour les éléments de transition 3d et en prenant une fonction en Z^2/R qui est proportionnelle à l'énergie réticulaire.

Cela montre que le diagramme de Goldschmidt doit être lu en considérant la distance à l'origine des axes de coordonnées. Plus cette distance à l'axe est forte, plus l'élément est soluble. Le coefficient de proportionnalité entre solubilité et distance dépend de la composition des solutions considérées (solutions aqueuses et liquides silicatés).

À l'issue de cet exposé qualitatif, le lecteur ne doit pas commettre l'erreur de croire que nous avons abordé ici une étude des mécanismes réactionnels. Ces mécanismes ne peuvent être appréhendés que par des études physico-chimiques approfondies de systèmes relativement simples, et la confusion serait grande de vouloir rapprocher trop vite ces études de celles des lois de répartition des éléments à l'échelle des grands

ensembles géologiques. Ce rapprochement n'est utile que s'il conduit à identifier les paramètres essentiels qui aident à la compréhension et à la modélisation des régularités des distributions observées dans les matériaux géologiques. Pour ce faire, il est nécessaire à la fois d'analyser et de dépasser la complexité des réactions à petite échelle en utilisant les gradients des propriétés des éléments contrôlés par ceux de leurs configurations électroniques. De nombreux progrès restent à faire dans ce sens, mais nous allons montrer comment l'association de ces concepts simples de coefficients de partage et de substitutions isomorphes permet d'analyser et de modéliser le comportement des éléments au cours des processus pétrogénétiques.

4. QUANTIFICATION DES RÉPARTITIONS DES ÉLÉMENTS ENTRE PHASES ET LOIS DE COMPORTEMENT AU COURS DES PROCESSUS PÉTROGÉNÉTIQUES : EXEMPLE DES PROCESSUS MAGMATIQUES

De nombreuses illustrations des concepts que nous venons d'exposer seront fournies dans les différents chapitres du présent ouvrage. Notre but, ici, est d'introduire l'aspect méthodologique de la quantification et de la modélisation des distributions des éléments en traces dans les roches et les formations géologiques.

Afin de concrétiser cette présentation, nous partirons de la classification qualitative des éléments que nous venons d'exposer qui est fondée sur un modèle de différenciation de la planète et plus particulièrement sur les interactions manteau/croûte. Ces dernières serviront de support à l'étude des lois de comportement des éléments en traces en nous limitant naturellement à quelques processus les plus fondamentaux et les mieux connus, illustrant l'utilisation des concepts de coefficients de partage et de coefficients de répartition.

4.1 Cadre géodynamique

La différenciation primitive de la planète en un noyau et un manteau fut suivie d'une évolution rapide de ce dernier accompagnée de la formation d'une hydrosphère qui conditionne celle d'une atmosphère proche de sa composition actuelle. À la fin de cette phase une première croûte apparaît. Les roches crustales les plus anciennes retrouvées jusqu'ici datent de 3,8 Ga et les empreintes fossiles d'une vie aquatique intense sont identifiées dans des anciennes formations sédimentaires de cette époque. En moins de 800 Ma, les principaux « réservoirs » géochimiques furent donc individualisés.

Des processus en chaîne sont responsables de transformations aussi spectaculaires.

À haute température et à l'état de fusion, la convection mantellique était extrêmement intense. Gaz carbonique et eau, solubles à haute pression dans les liquides silicatés, sont dégazés dans les parties ascendantes et supérieures des cellules de convection. Cela conduit rapidement au dégazage quasi total du manteau, à la formation de l'hydrosphère et d'une atmosphère riche en gaz carbonique.

À partir de ce stade, le régime convectif est rapidement transformé à cause de plusieurs facteurs qui se conjuguent. Avec la phase de convection rapide, une grande partie de la chaleur dégagée par la formation du noyau a été évacuée. La plupart des radio-isotopes de courte période, hérités de la nébuleuse primitive, producteurs intenses de chaleur, ont pratiquement disparu. Seul $^{235}_{92}\text{U}^*$ demeure en proportion non négligeable par rapport aux radio-isotopes de longue période, $^{238}_{92}\text{U}^*$, $^{232}_{90}\text{Th}^*$, $^{40}_{19}\text{K}^*$ qui fournissent actuellement l'essentiel de l'énergie de la Terre.

L'évacuation de l'eau et du CO_2 augmente fortement les points de fusion des silicates à haute pression.

L'ensemble de ces facteurs agit dans le sens d'une solidification et d'une zonation rapide du manteau. De ce manteau sera extraite une partie des silicates les plus fusibles pour donner la première croûte continentale accompagnée des éléments lithophiles. Alors commence le cycle supergène. L'altération de la croûte par l'hydrosphère provoque la précipitation des carbonates et une nouvelle transformation radicale de l'atmosphère privée ainsi de son gaz carbonique et enrichie en oxygène par les effets conjugués de la photolyse et de la photosynthèse qui accompagne l'émergence de la vie.

Nous retiendrons que la première croûte continentale s'est formée il y a environ 4Ga en accompagnement d'une solidification rapide et fractionnée du manteau. Depuis, la croûte continentale sert d'enregistreur de toutes les transformations de la planète dont la tectonique des plaques fournit pour les périodes récentes un modèle global qui guide l'ensemble des investigations.

Nous situons donc dans ce cadre les migrations d'éléments gouvernées par la genèse des magmas basaltiques et leurs transferts à travers la lithosphère. De ce vaste mouvement orchestré par la convection mantellique entraînant les plaques lithosphériques émerge un bilan géochimique global marqué par l'enrichissement des éléments les plus lithophiles dans la croûte continentale croissante et insubmersible d'une part, par une redistribution des éléments moins lithophiles dans le manteau accompagnant le recyclage mantellique de la croûte océanique d'autre part.

Les vecteurs essentiels de ces transferts sont incontestablement les liquides silicatés très mobiles des magmas. Des solubilités et stabilités relatives des éléments dans ces liquides dépendent donc leurs migrations différentielles et leurs distributions relatives dans la croûte et le manteau.

Nous nous proposons d'illustrer ces migrations par la prise en compte de deux processus fondamentaux, la cristallisation fractionnée des magmas et la fusion partielle des matériaux mantelliques. **La cristallisation fractionnée** est le processus majeur qui se produit lors de la remontée des magmas issus du manteau. Cette remontée est accompagnée d'une décompression et d'un refroidissement provoquant donc une cristallisation des phases dans l'ordre de leur caractère réfractaire décroissant. La cristallisation et les migrations différentielles des phases exprimées provoquent une évolution de la composition de la phase liquide suivant une loi de Rayleigh. Mélanges de magmas, interactions avec les roches encaissantes peuvent compliquer le modèle, mais ce processus en constitue à la fois la base et la référence essentielle.

La fusion partielle des matériaux mantelliques est naturellement le processus premier et incontournable pour rendre compte de la genèse des magmas basiques. La difficulté est de pouvoir en identifier les mécanismes. La fusion est naturellement contrôlée par les conditions de pression, température, pressions partielles des fluides qui règnent à l'intérieur du manteau. Mais les modalités de la fusion sont déterminées également par les propriétés rhéologiques des matériaux qui gouvernent notamment l'extraction des liquides du domaine mantellique où ils sont formés. Il est possible d'imaginer localement un processus de fusion fractionnée au cours duquel chaque goutte du liquide formée percole à travers le solide. À plus large échelle ce processus se heurte à la forte viscosité et aux faibles contrastes de densité des différentes phases aux pressions considérées. De plus, la percolation des liquides est nécessairement drainée le long de directions d'écoulement imposées par la convection et l'hétérogénéité des contraintes. Cela doit provoquer le rassemblement des liquides en amas de dimensions suffisantes pour permettre leur ascension à travers la lithosphère.

À l'image d'une éponge, il est donc raisonnable de penser que la phase liquide ne peut s'individualiser et percoler à grande échelle que lorsqu'elle représente une fraction massique non négligeable du système considéré. Cela implique des taux de fusion suffisants et une extraction de la phase liquide formée à des stades où les contrastes rhéologiques, les propriétés mécaniques, l'évolution des contraintes le permettent. On dit que la fusion évolue en système fermé, voire à l'équilibre thermodynamique, jusqu'à l'extraction de l'amas de liquide silicaté formé. C'est le processus de fusion partielle en système fermé, ou *batch partial melting*. Nous retiendrons ce modèle pour analyser le comportement des éléments au cours de la genèse des magmas basiques dans le manteau. Les régularités géochimiques observées nous permettent de le justifier.

Notre objectif est donc de déterminer les comportements des éléments en analysant leurs distributions dans la phase liquide des magmas. Les laves aphyriques (dépourvues de phéno et xéno-cristaux) et les échantillons microcristallins de roches magmatiques, voire la mésostase des échantillons plus grenus, fournissent de bons échantillons des liquides magmatiques. Mais il découle de ce qui vient d'être exposé ci-dessus que les abondances des éléments mesurés dans les échantillons parvenus en surface sont la conséquence de toute l'histoire complexe de la genèse et de la différenciation des magmas. Le but de la géochimie est de décoder toute cette histoire pour pouvoir remonter notamment jusqu'aux caractéristiques géochimiques des sources mantelliques d'où ces magmas sont extraits.

Nous commencerons donc par étudier les comportements des éléments au cours des transferts des magmas et nous montrerons comment les propriétés remarquables des éléments hygromagmaphiles ou incompatibles permettent de caractériser les liquides primaires issus de la fusion.

4.2 Transferts et différenciation des magmas Modèle de cristallisation fractionnée, loi de Rayleigh

Un chapitre de l'ouvrage (voir Villemant) est consacré à l'étude d'une série de roches volcaniques différenciées suivant un processus de cristallisation fractionnée.

Aussi nous nous limiterons ici à l'introduction des principes de base et à la présentation de quelques conclusions utiles à notre propos.

Considérons un liquide dit « primaire » c'est-à-dire extrait directement à l'issue de la fusion partielle du manteau. Considérons une masse W^u de ce liquide au stade initial de son transfert vers la surface, contenant une masse m^u d'un élément M. À un instant t , un léger refroidissement est accompagné de la cristallisation d'une petite quantité de liquide de masse dW qui donne une quantité équivalente que nous désignons par dP de solide. Une masse dm de l'élément M est extraite du liquide et incorporée dans le solide. Soit $dp = dm$ la masse de l'élément incorporée dans le solide.

À cet instant, la masse de liquide résiduel est W , elle contient la masse m de l'élément M. La petite quantité de solide cristallisé dP peut être considérée à l'équilibre avec le liquide. Si le solide est monophasé, la répartition de l'élément M entre le solide et le liquide est réglée par le coefficient de partage K . Si le solide est polyphasé, cette répartition est déterminée par le coefficient global de répartition D^c (l'indice c désignant le coefficient de répartition au cours de la cristallisation). On écrit :

$$D^c = \frac{C_s}{C_L}$$

avec :

$$C_s = \frac{dp}{dP} = \frac{dm}{dW} = \text{concentration dans le solide}$$

$$C_L = \frac{m}{W} = \text{concentration dans le liquide}$$

$$D^c = \frac{dm/dW}{m/W}$$

Il en découle :

$$\frac{dm}{m} = D^c \frac{dW}{W}$$

Si la cristallisation se poursuit en séparant du liquide chaque fraction de solide cristallisé, les variations de masse dans la phase liquide sont fournies par l'intégration de la relation précédente, soit :

$$\text{Log } m = D^c \text{Log } W + \text{Cte}$$

ce qui suppose que $D^c = \text{Cte}$. Cela est vérifié si le système évolue à l'équilibre. La valeur de la constante d'intégration est obtenue en écrivant que $m = m^u$ lorsque $W = W^u$, d'où :

$$\text{Log } \frac{m}{m^u} = D^c \text{Log } \frac{W}{W^u}$$

La quantité $\frac{W}{W^u} = f$ représente la fraction de liquide résiduel au stade considéré de la cristallisation fractionnée, d'où :

$$\frac{m}{m^u} = f^{D^c}$$

en multipliant les deux termes de l'égalité par le rapport $\frac{W^u}{W}$ il vient :

$$C_L = C_L^u \cdot f^{(D^c-1)}$$

que nous écrivons pour simplification d'écriture :

$$C = C^u \cdot f^{(D^c-1)}$$

C'est la loi de Rayleigh exprimant, à chaque instant de l'évolution de la cristallisation fractionnée, la concentration de tout élément M dans la phase liquide.

f mesure le degré d'avancement du processus et varie de 1 à 0.

Lorsque f = 1, tout le système est liquide.

Lorsque f = 0, tout le système a cristallisé.

C^u est la concentration de l'élément dans le liquide primaire (système initial, f = 1).

D^c est le coefficient global de répartition solide/liquide.

Si le système qui cristallise est polyphasé on a :

$$D^c = \sum_{j=1}^{\phi} D^j \cdot X_j$$

D^j est le coefficient de répartition de l'élément M entre la phase j qui cristallise et le liquide.

X_j est la proportion massique de la phase j dans le solide qui cristallise. L'intégration dans toute l'étendue du processus suppose que D^c soit constant. De fait, et pour s'affranchir de toute contrainte thermodynamique, on peut effectuer l'intégration par parties en considérant des étapes de cristallisation successives au cours desquelles D^c demeure constant.

L'étude de séries de roches volcaniques bien définies a permis de vérifier que D^c ne varie de manière significative que lorsque la nature et la proportion des phases qui cristallisent sont brusquement et fortement modifiées aux étapes majeures d'évolution du système.

Le comportement de chaque élément i s'exprime par la même loi, soit :

$$C_i = C_i^u \cdot f^{(D_i^c-1)}$$

et :

$$D_i^c = \sum_{j=1}^{\phi} D_i^j \cdot X^j$$

Le critère d'identification de cette loi est sa linéarisation en coordonnées logarithmiques, on a :

$$\text{Log}C_i = \text{Log}C_i^u + (D_i^c - 1)\text{Log}f$$

L'évolution de la concentration de chaque élément dans le liquide dépend de sa concentration initiale C_i^u et de son coefficient global de répartition D_i^c.

Les éléments compatibles tels les éléments de transition 3d qui sont fortement incorporés dans les minéraux de cristallisation précoce (olivines, pyroxènes, plagioclases) sont caractérisés par $D_i^c \gg 1$. Leur concentration décroît rapidement dans le liquide avec l'avancement du processus (f diminue).

Les éléments hygromagphiles ou incompatibles sont caractérisés par $D_i^c \ll 1$. Leur concentration va au contraire rapidement augmenter dans le liquide lorsque f diminue. Il y a naturellement tout un gradient des comportements en fonction des valeurs de D_i^c . La figure 16 illustre ces variations suivant la loi de Rayleigh pour différentes valeurs de D_i^c .

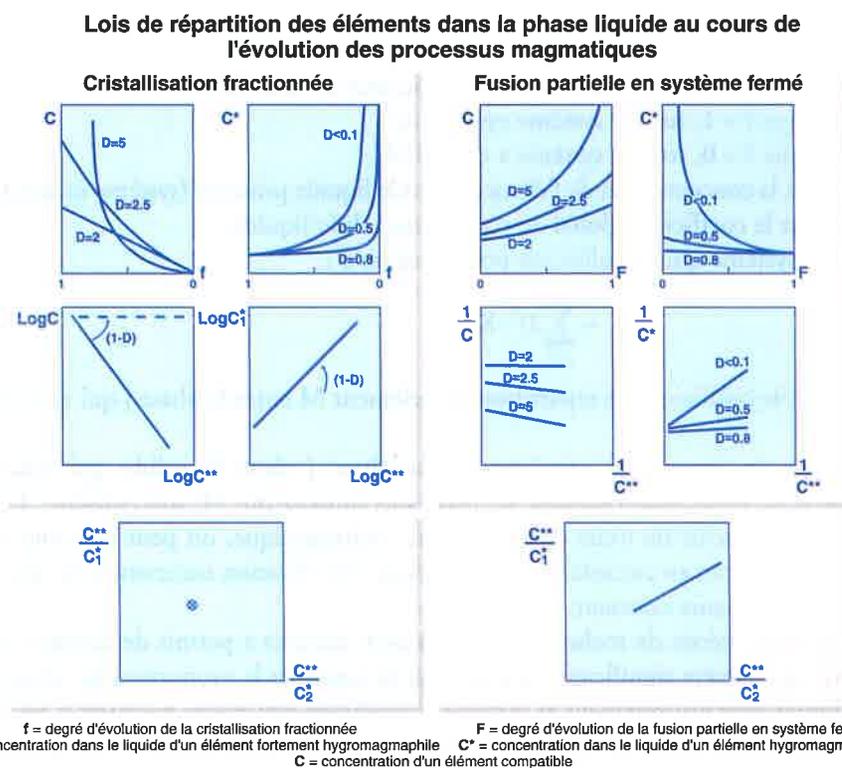


Figure 16 : Présentation des variations des concentrations des éléments dans le liquide au cours des processus magmatiques.

- Figure 16a : Cristallisation fractionnée
- Figure 16b : Fusion partielle
- Figure 16c : Image de la source.

C'est un critère essentiel d'identification d'un modèle de cristallisation fractionnée que d'observer de telles corrélations pour une population d'échantillons faisant apparaître des décroissances très fortes des éléments de transition 3d.

Une loi limite est obtenue pour $D_i^c = 0$. On a alors :

$$C_i \approx \frac{C_i^u}{f}$$

soit :
$$\text{Log}C_i = \text{Log}C_i^u - \text{Log}f$$

En fait, cette relation est vérifiée dès que $D_i^c \ll 1$.

C'est ce qui caractérise les éléments hygromagmaphiles. La variation de leurs concentrations dans le liquide ne dépend que du degré d'avancement du processus. Il est alors possible de mesurer ce paramètre en considérant les variations des concentrations dans le liquide de l'élément le plus fortement hygromagmaphile.

On a :
$$C_* = C_*^u / f$$

d'où :
$$f = C_*^u / C_*$$

et pour tout élément i on aura :

$$\text{Log}C_i = \text{Log}C_i^u + (D_i^c - 1)\text{Log}C_*^u + (1 - D_i^c)\text{Log}C_*$$

$$\text{Log}C_i = \text{Cte} + (1 - D_i^c)\text{Log}C_*$$

La figure 17 présente les corrélations obtenues pour la série de Mururoa (Pacifique). Les comportements relatifs des différentes familles d'éléments sont clairement illustrés et soulignent les grandes étapes de la cristallisation fractionnée d'un magma basaltique aboutissant à la formation de liquides hyperalcalins très riches en silice. Les coefficients globaux de répartition mesurés par les pentes des droites de corrélation quantifient les propriétés géochimiques des éléments.

Considérons maintenant deux éléments hygromagmaphiles. Le rapport de leurs concentrations dans le liquide est donné par la relation :

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{C_1^u}{C_2^u} \frac{f^{(D_1^c - 1)}}{f^{(D_2^c - 1)}}$$

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{C_1^u}{C_2^u} \cdot f^{(D_1^c - D_2^c)}$$

Or la différence de deux nombres petits étant un nombre petit, on a :

$$f^{(D_1^c - D_2^c)} \approx f^0 = 1$$

(propriété d'autant mieux vérifiée que f demeure voisin de 1) d'où :

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{C_1^u}{C_2^u}$$

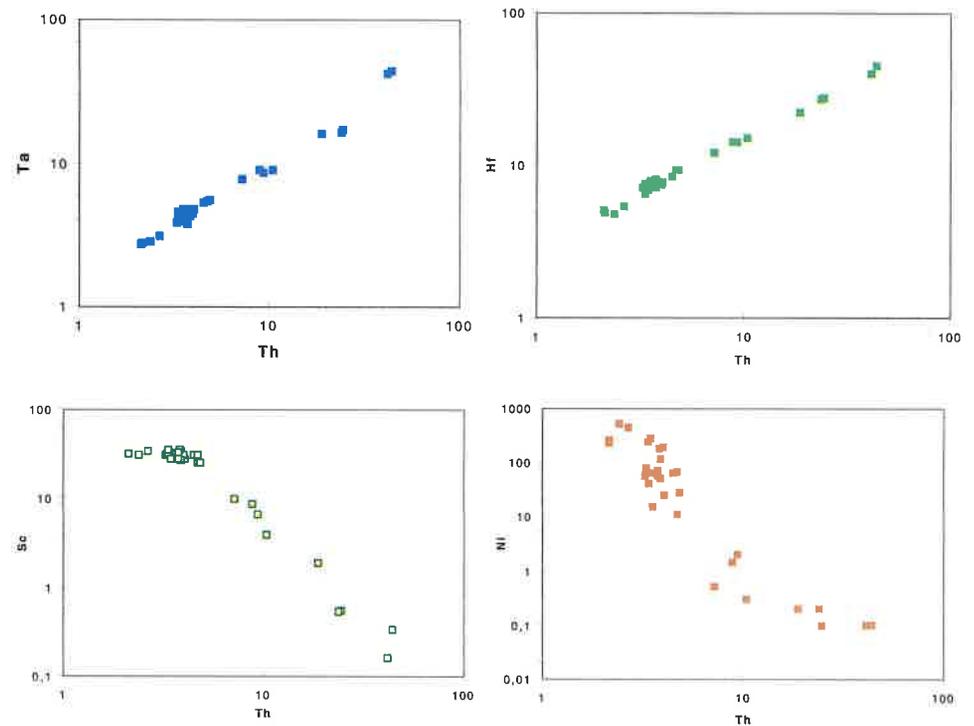


Figure 17 : Illustration de la cristallisation fractionnée, série de Mururoa (île océanique du Pacifique).

Le rapport des concentrations de deux éléments hygromagmaphiles dans le liquide n'est pas modifié au cours de la cristallisation fractionnée, il demeure constant et égal au rapport de leurs concentrations dans le liquide primaire.

Ces éléments offrent donc un moyen géochimique simple de caractériser et de distinguer les liquides primaires des séries basaltiques, à condition de ne pas considérer les échantillons trop différenciés.

Ce rapide exposé démontre que l'étude des distributions des éléments en traces dans des séries de roches volcaniques permet :

- d'identifier un modèle de cristallisation fractionnée,
- de représenter les variations des concentrations des éléments dans le liquide tout au long de la différenciation,
- de repérer les principales étapes de la cristallisation fractionnée,
- de caractériser les liquides primaires.

Le chapitre suivant illustrera la modélisation quantitative complète d'une série bien identifiée.

4.3 Genèse des magmas basaltiques Modèle de fusion partielle en système fermé

Nous considérons un domaine du manteau supérieur solide S dont la masse initiale est P° . Ce solide initial contient la masse p° d'un élément M. La concentration initiale de cet élément dans ce domaine mantellique est donc :

$$C_S^{\circ} = \frac{p^{\circ}}{P^{\circ}}$$

Le modèle de fusion partielle retenu implique que la phase liquide ne soit pas extraite au cours du processus et demeure en interaction chimique avec le solide résiduel. Il est possible que le système soit à l'équilibre thermodynamique, on parlera alors de fusion partielle à l'équilibre et la répartition des éléments entre phases solides et le liquide est réglée par les coefficients de partage. Cette dernière condition n'étant pas nécessairement vérifiée, et le solide étant polyphasé, nous considérons simplement que le bilan de la répartition de chaque élément entre le solide global et le liquide est défini par le coefficient global de répartition D^F (l'indice F précisant qu'il s'agit du coefficient de répartition au cours du processus de fusion).

À un instant t d'évolution du processus, la masse de liquide formé est W, elle a incorporé une masse m de l'élément considéré. La masse de solide résiduel est P qui contient une masse p de l'élément M.

Les concentrations de l'élément M dans le solide et le liquide sont respectivement :

$$C_S = \frac{p}{P} \text{ et } C_L = \frac{m}{W}$$

On traduit que le système est fermé par les équations de conservation de masse, soit :

$$\begin{aligned} P^{\circ} &= P + W \\ p^{\circ} &= p + m \end{aligned}$$

Le taux de fusion est mesurée par la quantité :

$$F = \frac{W}{P^{\circ}}$$

soit : $W = FP^{\circ}$
 et : $P = P^{\circ} [1-F]$

Des expressions des concentrations on tire :

$$p^{\circ} = C_S^{\circ} \cdot P^{\circ}$$

$$p = C_S \cdot P$$

$$m = C_L \cdot W$$

en reportant dans l'équation de conservation de la masse de l'élément on a :

$$C_S^{\circ} P^{\circ} = C_S P + C_L W$$

$$\text{soit :} \quad C_S^{\circ} P^{\circ} = C_S P^{\circ} [1 - F] + C_L^u P^{\circ} F$$

$$\text{et :} \quad C_S^{\circ} = C_S [1 - F] + C_L^u F$$

Le coefficient global de répartition solide/liquide est égal à :

$$D^F = \frac{C_S}{C_L^u}$$

$$\text{d'où :} \quad C_S = D^F \cdot C_L^u$$

En reportant dans l'expression précédente on a :

$$C_S^{\circ} = C_L^u \cdot D^F [1 - F] + C_L^u \cdot F$$

d'où il vient :

$$C_L^u = \frac{C_S^{\circ}}{F + D^F [1 - F]} = \frac{C_S^{\circ}}{D^F + F [1 - D^F]}$$

que par simplification nous écrivons :

$$C^u = \frac{C^{\circ}}{F + D^F [1 - F]} = \frac{C^{\circ}}{D^F + F [1 - D^F]}$$

Cette expression donne donc la variation de la concentration de tout élément M dans le liquide en fonction du taux de fusion F, de la concentration initiale de l'élément dans le solide et de son coefficient global de répartition solide/liquide. Le taux d'enrichissement de l'élément dans le liquide dépend donc de son caractère hygromagmaphile qui est d'autant plus marqué que D^F est petit. Un critère d'identification du modèle de fusion partielle en système fermé est la linéarisation de la fonction représentative des variations de l'inverse des concentrations dans le liquide, ce qui le distingue d'un modèle de mélange (linéarisation des concentrations) ou d'un modèle de cristallisation fractionnée (linéarisation du logarithme des concentrations). On a :

$$\frac{1}{C^u} = \frac{D^F}{C^{\circ}} + \frac{1 - D^F}{C^{\circ}} \cdot F$$

Pour tout élément i on écrit donc :

$$\frac{1}{C_i^u} = \frac{D_i^F}{C_i^{\circ}} + \frac{1 - D_i^F}{C_i^{\circ}} \cdot F$$

Une loi limite est obtenue pour les éléments fortement hygromagmaphiles caractérisés par :

$$D_*^F \ll 1$$

soit :

$$\frac{1}{C_i^u} = \frac{1}{C_i^o} \cdot F$$

d'où :

$$F = \frac{C_i^o}{C_i^u}$$

Il est donc possible de mesurer le degré d'avancement du processus en prenant l'inverse de la concentration d'un élément fortement hygromagmaphile dans le liquide, permettant ainsi théoriquement de repérer le comportement de chaque élément i , on a en effet:

$$\frac{1}{C_i^u} = \frac{D_i^F}{C_i^o} + \left[(1 - D_i^F) \frac{C_*^o}{C_i^o} \right] \cdot \frac{1}{C_*^u}$$

La difficulté d'utilisation pratique de cette propriété est la quasi impossibilité d'échantillonnage des liquides primaires qui subissent une différenciation plus ou moins poussée au cours de leur remontée.

La figure 16b illustre le comportement relatif des éléments au cours de la fusion suivant leur caractère géochimique défini par leur coefficient global de répartition solide/liquide.

On observe :

- que les éléments hygromagmaphiles sont extraits rapidement dans la phase liquide et ce d'autant plus que les taux de fusion sont faibles ;
- que l'ensemble des autres éléments se distingue par la faible variation des concentrations dans le liquide au cours de la fusion.

Si D^F est voisin de 1, $C_u \approx C^o$.

Si D^F est grand, on a : $\frac{1}{C^u} \approx \frac{D^F}{C^o}$, si F est petit.

Or les taux de fusion dans le manteau demeurent faibles ($F < 0,30$). Les éléments compatibles sont donc caractérisés par la constance de leurs concentrations dans le liquide, ce qui constitue un critère très sensible d'identification du modèle de fusion partielle en système fermé et, notamment, de sa distinction très nette de celui de cristallisation fractionnée.

Sur la base de ce critère, il est possible de repérer des échantillons de basaltes peu différenciés et de sélectionner, dans des contextes tectoniques favorables, des séries d'échantillons qui se prêtent ainsi à l'étude de la fusion partielle.

La figure 18 illustre les régularités géochimiques observées pour la série de basaltes alcalins quaternaires de Catalogne (Espagne). Ces basaltes sont émis dans un contexte de rift continental dont la tectonique distensive très active a favorisé la remontée rapide des magmas qui échantillonnent, par extractions successives, des liquides de taux de fusion variés du manteau.

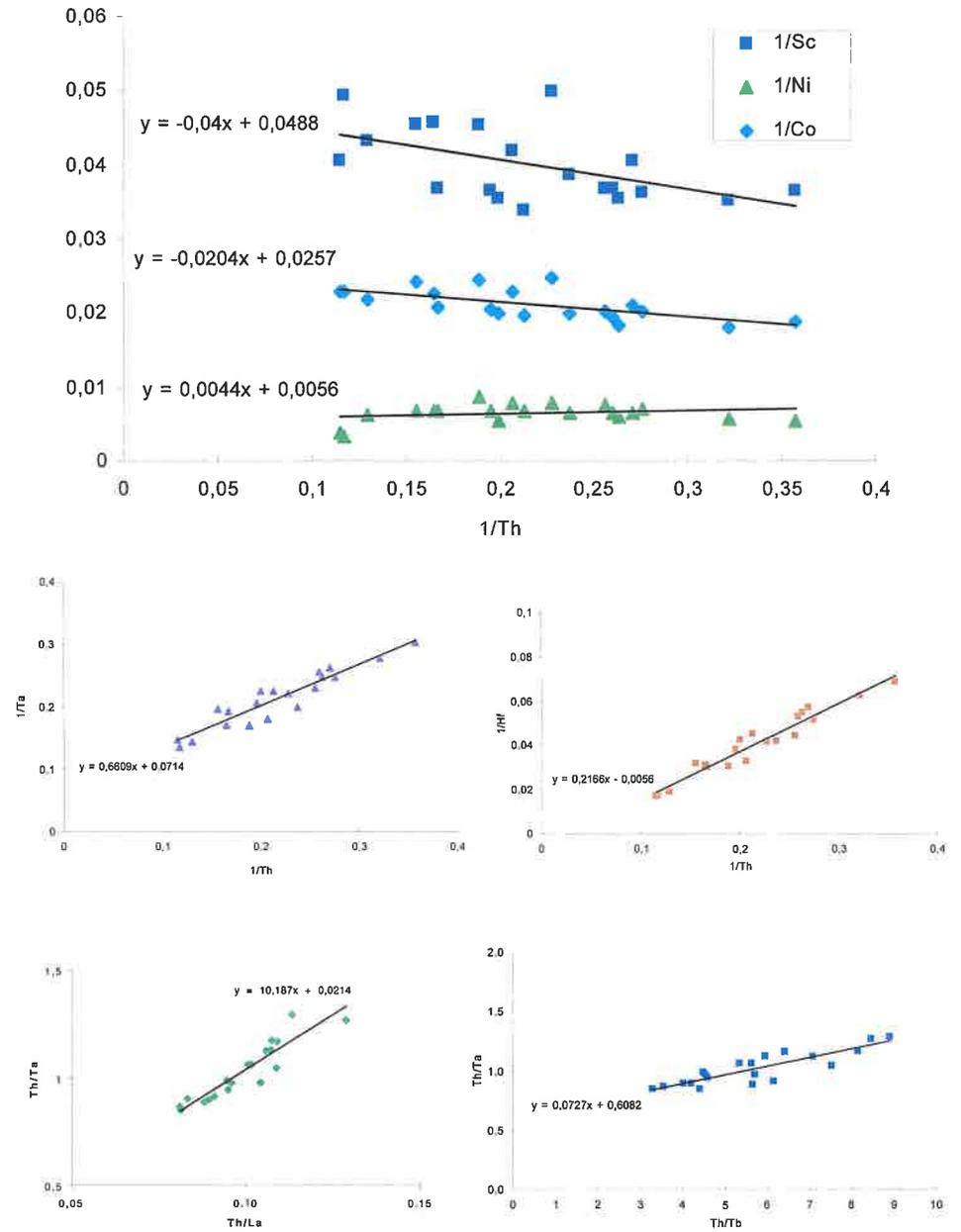


Figure 18 : Illustration de la fusion partielle, série de Catalogne (Espagne).

La fusion partielle est donc très efficace pour extraire sélectivement les éléments hygromagmaphiles du manteau, ce qui éclaire leur caractère fortement lithophile. L'extension limitée des taux de fusion est un facteur majeur de ce fractionnement qui dissocie nettement éléments lithophiles et éléments compatibles. L'abaissement au cours des temps géologiques de ces taux de fusion a vraisemblablement favorisé l'extraction et la différenciation géochimique de la croûte continentale.

La cristallisation fractionnée des liquides primaires prend le relais pour accentuer cette différenciation. Le bilan global des deux processus est traduit par l'expression :

$$C = C^u \cdot f^{(D^c-1)} = \frac{C^o}{D^F + F(1-D^F)} \cdot f^{(D^c-1)}$$

Si l'on considère le rapport des concentrations de deux éléments 1 et 2 mesurées dans des échantillons de laves, on a :

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{C_1^o}{C_2^o} \left[\frac{D_2^F + F(1-D_2^F)}{D_1^F + F(1-D_1^F)} \right] \cdot f^{(D_1^c - D_2^c)}$$

ou encore :

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{C_1^o}{C_2^o} \left[\frac{F + D_2^F(1-F)}{F + D_1^F(1-F)} \right] \cdot f^{(D_1^c - D_2^c)}$$

Pour un couple d'éléments quelconques, ce rapport dépend de l'ensemble de ces paramètres dont les contributions respectives ne peuvent être aisément distinguées.

Pour des couples d'éléments hygromagmaphiles, le terme cristallisation fractionnée peut être éliminé puisque $f^{(D_1^c - D_2^c)} = 1$ si D_1^c et $D_2^c < 1$, propriété d'autant mieux vérifiée que f est assez grand (liquides peu différenciés).

Les variations des rapports des concentrations des éléments hygromagmaphiles dans des séries de roches basaltiques sont donc liées directement au processus de fusion partielle.

Remarquons que si les taux de fusion sont suffisamment élevés et si les coefficients globaux de répartition sont très faibles, on a aussi, puisque $1-F < 1$,

$$D^F (1-F) \ll F$$

il en découle :

$$\frac{C_1}{C_2} \approx \frac{C_1^o}{C_2^o}$$

Les éléments fortement hygromagmaphiles se comportent alors comme des « quasi-isotopes » et leurs rapports de concentrations sont égaux aux rapports des concentrations dans la source mantellique dont ils sont issus.

Les conditions à satisfaire sont importantes, mais la méthode est suffisante pour distinguer les grands domaines mantelliques d'où sont issus les magmas basiques dans les différents contextes géotectoniques. La figure 19 illustre pour Th, Ta et Hf la mise en pratique de cette méthode.

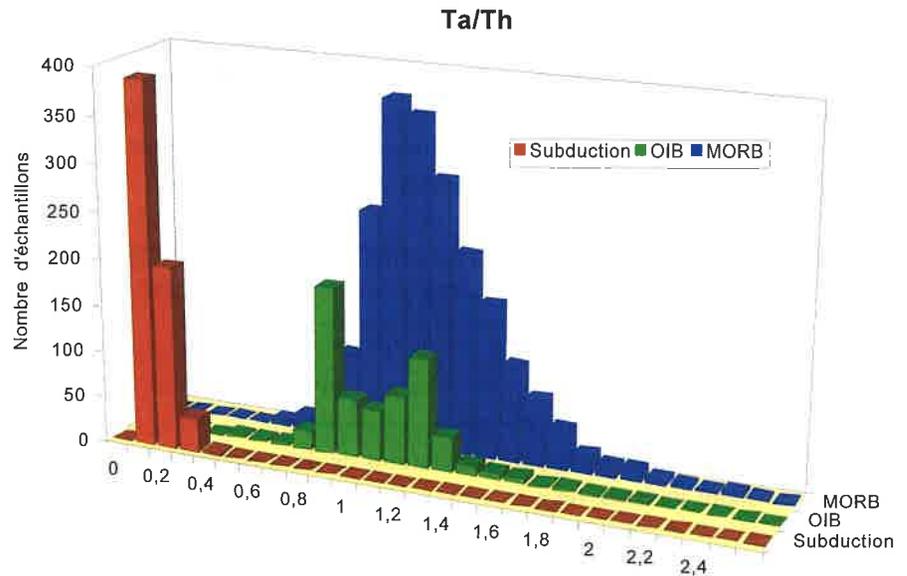


Figure 19 : Comparaison des rapports d'éléments hygromagmaphiles dans les basaltes et distinction des grands domaines mantelliques.

4.4 Un enjeu majeur : l'étude des propriétés géochimiques du manteau Géochimie des éléments en traces et géochimie isotopique

L'utilisation du concept d'éléments quasi-isotopes se heurte aux difficultés de vérification des conditions requises. Elles peuvent être surmontées par l'identification des empreintes géochimiques du processus de fusion partielle. Les propriétés remarquables des éléments hygromagmaphiles permettent d'atteindre cet objectif.

Considérant 3 éléments hygromagmaphiles désignés par *, 1, 2, classés dans cet ordre en fonction de leur caractère hygromagmaphile décroissant tel que :

$$D_*^F < D_1^F < D_2^F < 1$$

Des lois de la fusion partielle exposées ci-dessus, on en déduit la relation suivante :

$$\frac{C_*}{C_1} = \left[\frac{D_1^F - D_*^F}{D_2^F - D_*^F} \cdot \frac{C_2^\circ}{C_1^\circ} \right] \cdot \frac{C_*}{C_2} + \left[\frac{D_2^F - D_1^F}{D_2^F - D_*^F} \cdot \frac{C_*^\circ}{C_1^\circ} \right]$$

À la constance des coefficients globaux de répartition, s'ajoutent les caractéristiques des termes de l'équation précédente, faisant intervenir des rapports des différences de ces coefficients qui traduisent de plus des gradients de propriétés d'éléments très proches. Ces termes peuvent être considérés constants pour une large extension du processus.

L'équation précédente est donc celle d'une droite. On vérifie ainsi si les régularités géochimiques obtenues pour une série de laves correspondent à un modèle de fusion partielle en système fermé.

La figure 18 illustre les résultats obtenus pour la série de Catalogne déjà citée. La constance des concentrations des éléments de transition et les corrélations linéaires entre rapports d'éléments hygromagmaphiles sont donc conformes à l'hypothèse que les liquides primaires de ces laves sont produits par des taux variés de fusion, suivant un modèle de fusion partielle en système fermé, d'un domaine mantellique homogène.

Ainsi, les rapports des concentrations des éléments hygromagmaphiles varient au cours de la fusion, mais il est possible de repérer ces variations. Les coordonnées des droites de corrélation obtenues dans les diagrammes $\frac{C_1^*}{C_1}$ vs $\frac{C_2^*}{C_2}$ permettent d'accéder aux propriétés géochimiques du manteau (figure 20b). Toutefois, ces coordonnées conjuguent les caractéristiques minéralogiques mesurées par les coefficients globaux de répartition D^F , et les caractéristiques chimiques mesurées par les rapports des concentrations. Le problème serait totalement résolu si l'on pouvait déterminer les coefficients globaux de répartition solide/liquide. Il y a là un enjeu majeur de recherche en Géochimie.

Dans cette attente, des solutions sont proposées qui donnent une bonne image des hétérogénéités de la zonation chimique du manteau. La figure 20a illustre cette image des domaines mantelliques sources des basaltes des dorsales médio-océaniques et des îles océaniques. Nous ne développerons pas ici la démonstration de la méthode dont le principe repose sur la projection des droites de corrélations attachées à la fusion des diagrammes précédents, dans un diagramme triangulaire $\frac{C_1^*}{C_1}$ vs $\frac{C_2^*}{C_2}$ vs $\frac{C_3^*}{C_3}$. Compte-tenu des propriétés de ces droites de corrélation, la projection rabat tous les points représentatifs des liquides primaires issus d'une même source en un point commun image de la source.

L'excellente corrélation obtenue entre les variations des rapports des éléments hygromagmaphiles et les rapports isotopiques conforte le bien-fondé de la méthode. La zonation régulière du manteau que reflète la courbe obtenue dans de tels diagrammes triangulaires (HYGMA = *Hygromagmaphile Mantle Array*), souligne la relative simplicité du phénomène de différenciation responsable de cette zonation empreinte de l'extraction de la croûte continentale et, ou, du recyclage de la lithosphère océanique.

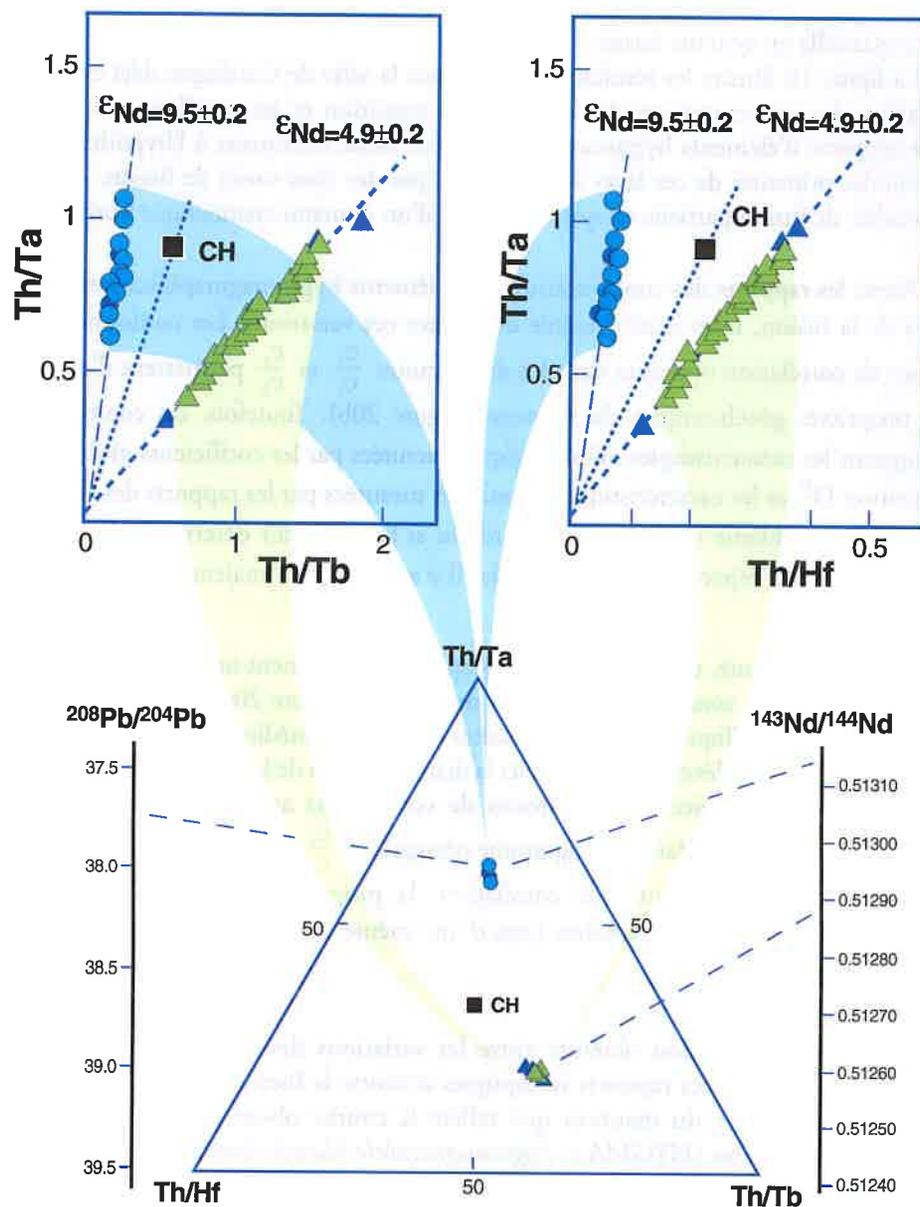


Figure 20 a : Projection des droites de corrélations caractérisant la fusion mise en évidence dans des diagrammes $\frac{C_2}{C_1}$ vs $\frac{C_2}{C_3}$, dans un diagramme triangulaire

$$\frac{C_2}{C_1} \text{ vs } \frac{C_2}{C_2} \text{ vs } \frac{C_2}{C_3} \text{ donnant l'image du point source}$$

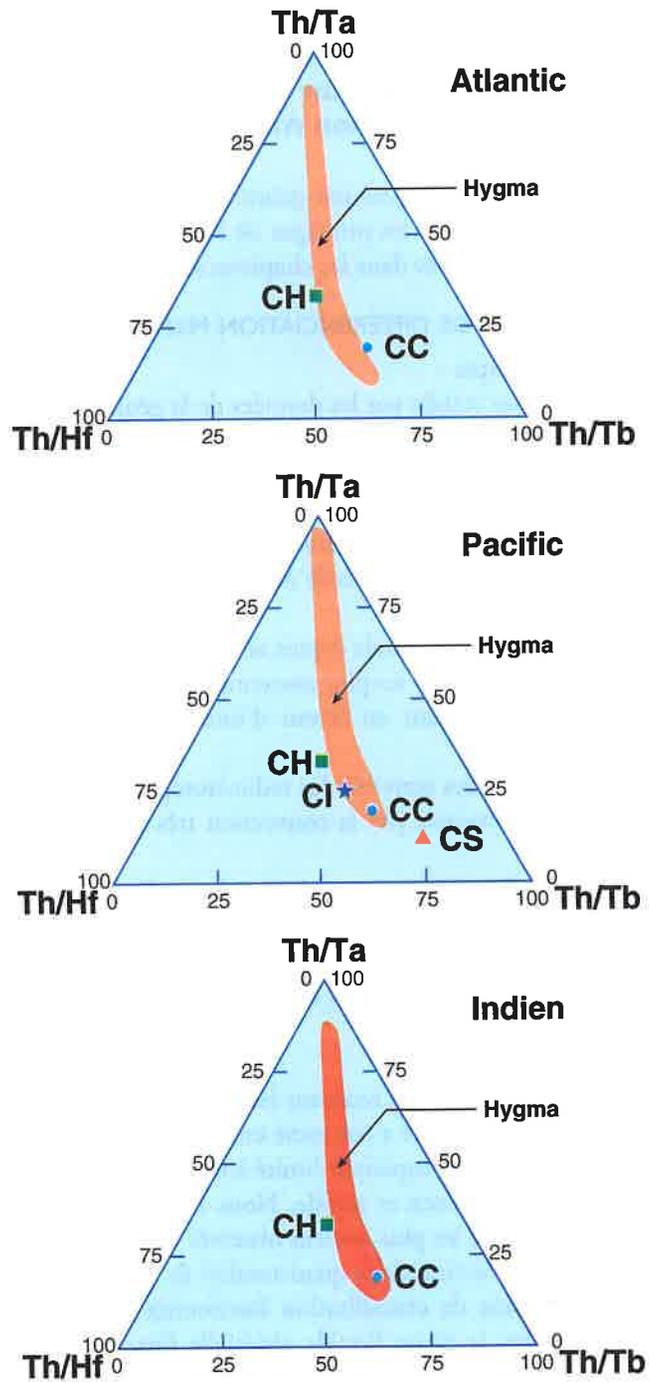


Figure 20 b : Diagrammes triangulaires de variation des rapports de concentration des éléments hygromagmaphiles dans les basaltes. La courbe obtenue pour les MORB et les OIB est l’empreinte de la zonation géochimique du manteau (HYGMA = Hygromagmaphile element mantle array)

4.5 Relation entre géochimie des éléments en traces et géochimie isotopique

Illustration quantitative sur la base d'un modèle simplifié de différenciation manteau/croûte

Notre but est de donner une expression quantitative aux concepts présentés ci-dessus et d'établir une relation avec les principes de la géochimie isotopique et de la radiochronologie qui seront exposés dans les chapitres suivants.

4.5.a MODÈLE SIMPLIFIÉ DE DIFFÉRENCIATION MANTEAU/CROÛTE

Ce modèle prend en compte :

- la zonation du manteau établie par les données de la géophysique, de la géochimie et de la pétrologie expérimentale. Nous retiendrons la transition majeure à 670 km de profondeur qui délimite un manteau supérieur source principale des magmas basaltiques, fortement affecté par les interactions manteau/croûte, et un manteau inférieur peu sollicité chimiquement par la tectonique des plaques, ayant conservé une composition proche de celle du manteau primitif individualisé lors de la formation du noyau.
- l'existence d'une croûte continentale depuis au moins 3,8 Ga, comme l'attestent les datations des roches crustales les plus anciennes observées.
- les considérations qui plaident en faveur d'une différenciation rapide manteau/croûte :
 - ◊ décroissance brutale des activités des radio-isotopes de courte période producteurs de chaleur évacuée par la convection très active dans un manteau fondu,
 - ◊ dégazage intense des constituants volatils tels que l'eau et le gaz carbonique qui favorisaient à haute pression la fusion des silicates,
 - ◊ extraction rapide, dès la formation d'une proto-croûte continentale, des éléments hygromagmaphiles, U, Th, K dont les radio-isotopes sont devenus les producteurs essentiels de chaleur.

À partir de ces considérations nous retenons les hypothèses suivantes :

- La différenciation manteau/croûte a concerné essentiellement la partie supérieure du manteau primitif (manteau supérieur limité à 670 km).
- Cette différenciation fut précoce et rapide. Nous retiendrons, pour les calculs, l'âge des matériaux crustaux les plus anciens observés de 3,8 Ga.
- Elle s'est traduite par l'extraction de la quasi-totalité de la croûte continentale.
- Elle résulte d'un processus de cristallisation fractionnée du manteau supérieur dont la croûte représente la phase liquide résiduelle fortement enrichie en éléments lithophiles. Le manteau supérieur résiduel est constitué des phases solides successives de cette cristallisation, très appauvries en éléments lithophiles.
- Le degré de vraisemblance d'un tel modèle est fortement dépendant des éléments choisis. Aussi nous limiterons son application première aux éléments fortement hygromagmaphiles concentrés dans les fractions de liquide les plus résiduelles.

De plus, ces éléments de transition internes sont particulièrement inertes au cours des processus d'altération et du métamorphisme de la croûte. Cela limite pour ces éléments les effets d'une complexification du modèle prenant en compte des phases successives d'extraction et de recyclage mantelliques des matériaux crustaux.

Nous allons déterminer les implications quantitatives d'un tel modèle sur les répartitions des éléments et des isotopes. Nous nous limiterons, pour les motifs énoncés ci-dessus, aux isotopes du couple samarium/néodyme.

Nous utiliserons la **composition du manteau primitif** qui découle de l'analyse des météorites et des arguments que nous avons développés conduisant à attribuer à la planète une composition chondritique, ainsi que la **composition moyenne de la croûte continentale** qui découle d'une compilation très exhaustive des résultats d'analyse des matériaux géologiques (tableau 2).

Du degré de cohérence des résultats obtenus dépendront le degré de vraisemblance du modèle ainsi que la pertinence de son choix pour illustrer les concepts géochimiques présentés. Ces résultats doivent être, en particulier, concordants avec les études géochimiques de la lithosphère océanique qui explorent les propriétés du manteau actuel.

4.5.b BILAN DE LA RÉPARTITION DES ÉLÉMENTS EN TRACES AU COURS DE LA DIFFÉRENCIATION

Au cours de la cristallisation fractionnée du manteau supérieur supposé totalement liquide au début du processus, la concentration de tout élément i dans la phase liquide résiduelle est donnée par la loi de Rayleigh :

$$C_i = C_i^{\circ} \cdot f^{(D_i - 1)}$$

C_i° représente la concentration de i dans le système initial, c'est-à-dire dans le manteau primitif,

D_i est le coefficient global de répartition solide/liquide de i ,

f est la fraction de liquide résiduel par rapport à la masse totale de manteau primitif totalement liquide.

Au cours du processus, la concentration de i dans le solide qui cristallise est égale à :

$$C_i^S = D_i C_i = D_i C_i^{\circ} \cdot f^{(D_i - 1)}$$

Au début de la cristallisation, la concentration dans le solide formé est égale à :

$$C_i^S = D_i C_i^{\circ} \quad (f = 1)$$

et à la fin du processus, lorsque le liquide résiduel est extrait du manteau :

$$C_i^S = D_i C_i^{\circ} \cdot f_{CC}^{(D_i - 1)}$$

Une zonation chimique du manteau intervient donc en accompagnement de l'évolution du processus de cristallisation fractionnée.

	Météorite CI	manteau primitif	croûte océanique	croûte continentale moyenne	croûte continentale supérieure		Météorite CI	manteau primitif	croûte océanique	croûte continentale moyenne	croûte continentale supérieure
SiO ₂	34,20%	49,90%	49,50%	57,30%	66%	Y	2,225ppm	3,4ppm	32ppm	20ppm	22ppm
TiO ₂	0,11%	0,16%	1,50%	0,90%	0,50%	Zr	5,54ppm	8,3ppm	80ppm	100ppm	190ppm
Al ₂ O ₃	2,44%	3,64%	16%	15,90%	15,20%	Nb	375ppb	0,56ppm	2,2ppm	11ppm	25ppm
FeO	35,80%	8%	10,50%	9,10%	4,50%	Mo	1,38ppm	59ppb	1ppm	1ppm	1,5ppm
MgO	23,70%	35,10%	7,70%	5,30%	2,20%	Ru	1071ppb	4,3ppb	1ppb		
CaO	1,89%	2,89%	11,30%	7,40%	4,20%	Rh	201ppb	1,7ppb	0,2ppb		
Na ₂ O	0,98%	0,34%	2,80%	3,10%	3,90%	Pd	836ppb	3,9ppb	<0,2ppb	1ppb	0,5ppb
K ₂ O	0,10%	0,02%	0,15%	1,10%	3,40%	Ag	330ppb	19ppb	26ppb	80ppb	50ppb
Σ	99,20%	100,10%	99,50%	100,10%	99,90%	Cd	1010ppb	40ppb	130ppb	98ppb	98ppb
G				5,80%	15,70%	In	117ppb	18ppb	72ppb	50ppb	50ppb
Ge			0,89%	6,30%	20,10%	Sn	2,52ppm	<1ppm	1,4ppb	2,5ppm	5,5ppm
As			23,70%	26,20%	13,60%	Sb	233ppb	25ppb	17ppb	0,2ppm	0,2ppm
Ar			30,70%	26,20%		Te	3,42ppm	22ppb	3ppb		
Br			21,60%	4,70%	6,10%	Cs	279ppb	18ppb	30ppb	1ppm	3,7ppm
Ply			5,90%	24,10%	9,90%	Ba	3,41ppm	5,1ppm	25ppm	250ppm	550ppm
Cl			16,60%			La	267ppb	50ppb	2,7ppm	16ppm	30ppm
H			2,60%	1,70%	0,95%	Ce	367ppb	140ppb	1,3ppm	33ppm	54ppm
						Pr	137ppb	20ppm	1,8ppm	3,9ppm	7,1ppm
Li	2,4ppm	0,83ppm	10ppm	13ppm	20ppm	Nd	71ppb	1067ppb	10ppm	16ppm	26ppm
Be	40ppb	60ppb	0,5ppm	1,5ppm	3ppm	Sm	231ppb	34ppm	2,3ppm	3,9ppm	4,9ppm
B	1,9ppm	0,8ppm	4ppm	10ppm	15ppm	Eu	87ppb	13ppm	1,3ppm	1,7ppm	1,8ppm
Na	7245ppm	2500ppm	2,08%	2,30%	2,89%	Gd	306ppb	45ppm	4,8ppm	3,9ppm	3,8ppm
Mg	14,30%	21,20%	4,64%	3,20%	1,33%	Tb	59ppb	87ppb	0,87ppm	0,6ppm	0,64ppm
Al	1,29%	1,93%	8,47%	8,41%	8,04%	Dy	381ppm	57ppm	5,7ppm	4,7ppm	3,9ppm
Si	16,00%	23,30%	23,10%	26,77%	30,80%	Ho	85ppb	12ppm	1,3ppm	0,7ppm	0,8ppm
K	854ppm	180ppm	1250ppm	0,91%	2,80%	Er	249ppb	30ppm	3,7ppm	2,7ppm	2,3ppm
Ca	1,35%	2,07%	8,08%	5,29%	3%	Tm	39ppb	54ppm	0,54ppm	0,32ppm	0,33ppm
Sc	8,64ppm	13ppm	38ppm	30ppm	11ppm	Yb	246ppb	37ppm	4,1ppm	2,7ppm	4,2ppm
Ti	654ppm	960ppm	0,90%	5400ppm	3000ppm	Lu	36ppb	57ppb	0,56ppm	0,3ppm	0,33ppm
V	85ppm	128ppm	250ppm	230ppm	60ppm	Hf	179ppb	0,27ppm	2,5ppm	3ppm	5,8ppm
Cr	3975ppm	3000ppm	270ppm	185ppm	35ppm	Ta	25ppb	0,04ppm	0,3ppm	1ppm	2,2ppm
Mn	2940ppm	1000ppm	1000ppm	1400ppm	600ppm	W	89ppb	19ppb	0,5ppm	1ppm	2ppm
Fe	27,80%	6,22%	8,16%	7,07%	3,50%	Re	55ppb	0,25ppb	0,9ppb	0,5ppb	0,5ppb
Co	764ppm	100ppm	47ppm	29ppm	10ppm	Os	1049ppb	3,8ppb	<0,004ppb		
Ni	1,65%	2000ppm	135ppm	105ppm	20ppm	Ir	710ppb	3,2ppb	0,02ppb	0,1ppb	0,02ppb
Cu	168ppm	28ppm	86ppm	75ppm	25ppm	Pt	1430ppb	8,7ppb	2,3ppb		
Zn	462ppm	50ppm	85ppm	80ppm	71ppm	Au	218ppb	1,3ppb	0,23ppb	3ppb	1,8ppb
Ga	15,2ppm	3ppm	17ppm	18ppm	17ppm	Hg	585ppb		20ppb		
Ge	48,3ppm	1,2ppm	1,5ppm	1,6ppm	1,6ppm	Tl	215ppb	6ppb	12ppb	360ppb	750ppb
As	2,87ppm	0,1ppm	1ppm	1ppm	1,5ppm	Pb	3,65ppm	120ppb	0,8ppm	8ppm	20ppm
Se	27,3ppm	41ppb	160ppb	0,05ppm	0,05ppm	Bi	167ppb	10ppb	7ppb	60ppb	127ppb
Rb	3,45ppm	0,55ppm	2,2ppm	32ppm	112ppm	Po	48ppb	9ppb	0,2ppm	3,5ppm	0,7ppm
Sr	11,9ppm	17,8ppm	130ppm	260ppm	350ppm	At	182ppb	18ppb	0,1ppm	0,4ppm	2,8ppm

Tableau 2 : Tableau des abondances des éléments dans les chondrites dans le manteau primitif et dans la croûte continentale moyenne, d'après Taylor et McLennan (1985).

Si l'on considère que la totalité de la croûte continentale représente la fraction f_{CC} de liquide résiduel extrait à la fin du processus de cristallisation fractionnée, alors :

$$f_{CC} = \frac{M_{CC}}{M_{MS} + M_{CC}}$$

M_{CC} , M_{MS} représentant les masses respectives de la croûte continentale et du manteau supérieur. Or :

$$M_{CC} = 0,00374 M_T$$

$$M_{MS} + M_{CC} = 0,18273 M_T$$

M_T représente la masse de la totalité de la planète d'où :

$$f_{CC} = 0,02047$$

Un premier test du modèle peut être fourni à partir de la loi de Rayleigh, considérant un élément fortement hygromagmaphile ($D^* \ll 1$)

$$C_i = C_i^{\circ} / f_{CC}$$

soit :

$$f_{CC} = \frac{C_i^{\circ}}{C_i}$$

Si on retient le tungstène comme élément le plus fortement hygromagmaphile, nous avons, d'après le tableau 2 :

$$C_i^{\circ} = 16 \text{ ppb et } C_i = 1,0 \text{ ppm.}$$

On en déduit :

$$f_{CC} = 0,0160$$

La concordance des deux valeurs obtenues est satisfaisante, d'autant que l'écart peut s'expliquer par le fait que la croûte continentale actuelle n'est pas uniquement constituée de matériaux issus du manteau dégazé. Un excès de masse découle par exemple de la précipitation des carbonates piégeant le CO_2 de l'atmosphère, ou tout simplement la différence des deux valeurs reflète partiellement l'accroissement crustal au cours du temps qui affecte peu la répartition du tungstène fortement hygromagmaphile. Aussi nous retiendrons, pour la suite des calculs, la valeur :

$$f_{CC} = 0,016$$

Ce choix correspond donc à l'hypothèse que le tungstène est l'élément le plus fortement hygromagmaphile et qu'il est suffisamment réfractaire lors des processus d'alération supergènes pour ne pas être recyclé dans le manteau.

Connaissant f_{CC} , et toujours à partir de la loi de Rayleigh, il est alors possible de déterminer les coefficients globaux de répartition solide/liquide des différents éléments.

Nous avons en effet :

$$\text{Log}C_i = \text{Log}C_i^{\circ} + (D_i - 1)\text{Log}f_{CC}$$

soit :

$$D_i = 1 + \frac{\text{Log}(C_i/C_i^{\circ})}{\text{Log}f_{CC}}$$

d'où :

$$D_i = 1 - \frac{\text{Log}(C_i/C_i^{\circ})}{1,79588}$$

C_i mesurant la concentration moyenne de i dans la croûte continentale, C_i° mesurant la concentration de i dans le manteau primitif.

On en déduit le tableau 3.

Elément	D _{élément}	Elément	D _{élément}
W	0	La	0,185
Th	0,0323	Ce	0,242
U	0,0513	Pr	0,289
Ta	0,222	Nd	0,345
Nb	0,28	Sm	0,441
Zr	0,398	Eu	0,485
Hf	0,418	Gd	0,523
Mo	0,316	Tb	0,533
Cs	0,0285	Dy	0,549
Eb	0,0173	Ho	0,563
K	0,0513	Er	0,571
Na	0,463	Tm	0,57
Li	0,335	Yb	0,57
Ba	0,0588	Lu	0,598
Sr	0,352		
Be	0,222		
Mn	0,919		

Tableau 3 : Coefficients globaux de répartition solide/liquide des éléments hygromagmaphiles non volatils et réfractaires.

En effet, ce calcul suppose que C_i n'ait pas été modifié sensiblement depuis l'extraction de la croûte.

L'excellente cohérence des résultats obtenus et leur concordance avec les valeurs déterminées à partir de séries de fusion partielle ou d'après des considérations théoriques que nous ne développerons pas ici, fournissent un autre argument fort en faveur de la vraisemblance du modèle. Nous obtenons ainsi une quantification précise des caractères hygromagmaphiles et lithophiles décrits plus haut.

À partir des D_i , il est alors possible de calculer les concentrations des éléments dans le manteau résiduel appauvri en éléments hygromagmaphiles et zoné chimiquement par le processus de cristallisation fractionnée.

Le domaine le plus appauvri est défini par :

$$f = 1 \text{ et } C_i^S = D_i C_i^o$$

Nous calculerons aussi les concentrations dans des domaines moyennement appauvris, en prenant différentes valeurs de f ($0,50 \leq f \leq 0,10$) soit :

$$C_i^S = \frac{D_i C_i^0}{f^{(1-D_i)}}$$

Le tableau 4 donne les résultats de ces calculs qui illustrent les caractéristiques géochimiques du manteau supérieur prévues par le modèle.

	Domaine le plus appauvri	Domaine le moins appauvri
Mo	18,64	
Th	2,07	113,2
U	0,92	46,51
Ta	8,88	221,62
Nb	156,8	3078,8
Zr	3303	39813,3
Hf	112,9	1252,8
La	102	2966
Ce	347,5	7984
Pr	59,5	1126
Nd	368,1	5524
Sm	153	1544
Eu	63,54	534,5
Gd	240	1725
Tb	46,4	320
Dy	314	2027
Ho	72,1	439,3
Er	213,5	1258
Tm	30,8	182,3
Yb	212	1255
Lu	34,1	179,8

Tableau 4 : Concentrations calculées des éléments hygromagphiles dans le manteau supérieur (en ppb).

La figure 21 illustre, à l'aide du diagramme Masuda-Coryell-Winchester, les distributions des lanthanides dans ces grands domaines planétaires.

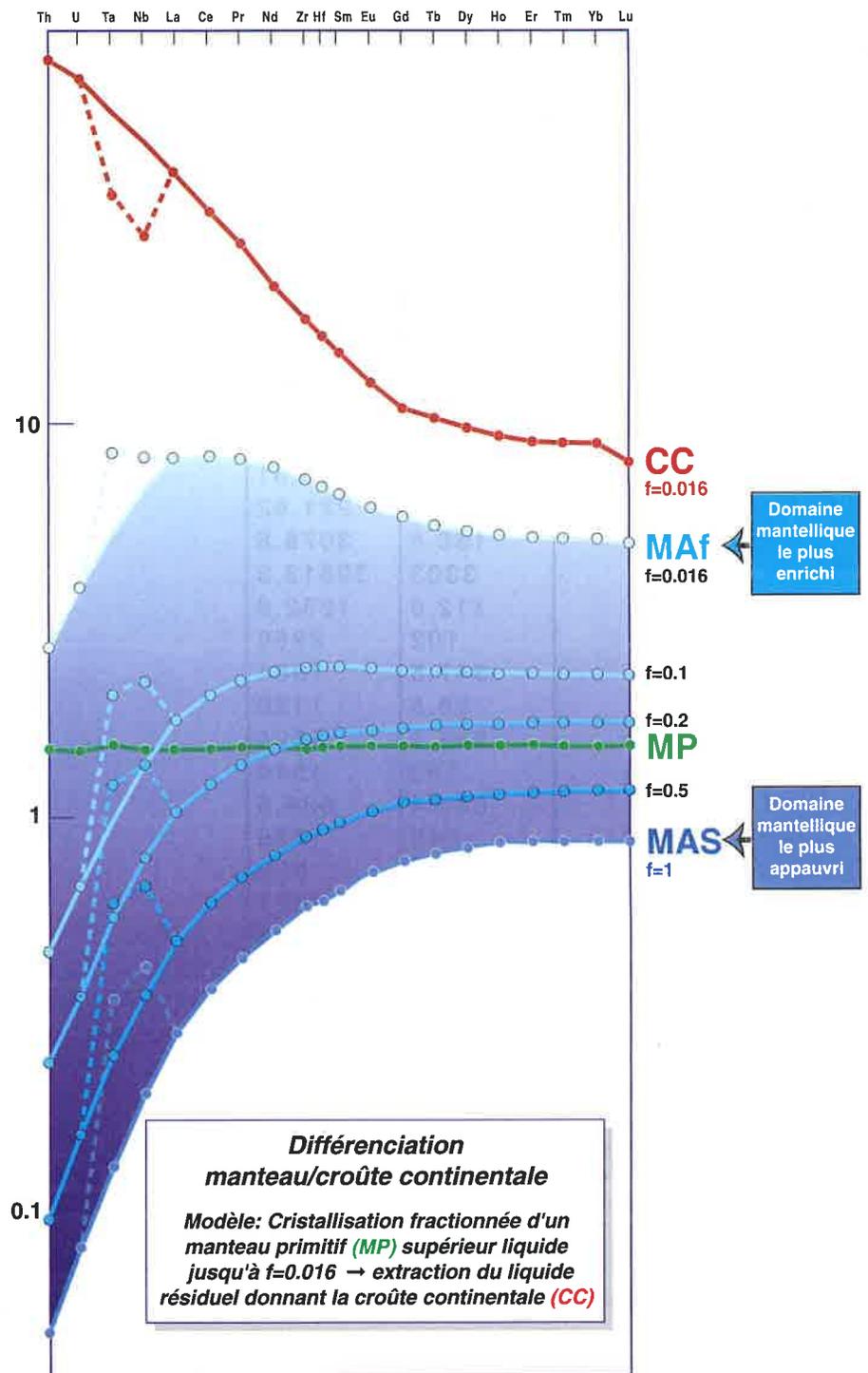


Figure 21 : Diagramme Masuda-Coryell-Winchester étendu illustrant les distributions des éléments hygromagphiles dans le manteau supérieur.

4.5.c INCIDENCES ISOTOPIQUES DU MODÈLE, EXEMPLE DU COUPLE Sm/Nd

Les similitudes de comportement des isotopes stables d'un même élément lourd peuvent être caractérisées par l'identité de leurs coefficients globaux de répartition.

Par contre, les isotopes père et fils d'un couple radiochronologique subissent des fractionnements au cours des processus pétrogénétiques qui compliquent le mécanisme de l'horloge, mais qui enrichissent la description historique de l'évolution des systèmes géologiques.

Nous allons illustrer, dans le cadre du modèle présenté, ce couplage des fractionnements chimiques et des désintégrations radioactives en prenant l'exemple particulièrement remarquable du couple samarium/néodyme.

Le samarium ${}_{62}\text{Sm}$ et le néodyme ${}_{60}\text{Nd}$ comprennent chacun sept isotopes. Parmi ceux-ci ${}^{147}_{62}\text{Sm}^*$ et ${}^{143}_{60}\text{Nd}$ sont respectivement radioactif et radiogénique liés par le schéma de désintégration α suivant :



La constante de désintégration λ est égale à $6,54 \cdot 10^{-12} \text{ an}^{-1}$, soit :

$$T(147) = 105,963 \cdot 10^9 \text{ ans} = 105,963 \text{ Ga.}$$

Les abondances isotopiques fixées par les réactions de nucléosynthèse demeurent constantes depuis la formation de la nébuleuse primitive, à l'exception naturellement de celles de ces deux isotopes qui sont modifiées par la réaction ci-dessus. On repère leurs variations par rapport à un isotope stable non radiogénique dont les proportions demeurent inchangées par rapport aux autres isotopes stables du même élément. Dans le cas étudié, on choisit généralement ${}^{144}_{60}\text{Nd}$ comme isotope de référence.

Lorsqu'on considère un système fermé, la réaction de désintégration se traduit par les relations :

$$\left[{}^{147}_{62}\text{Sm} \right]^t = \left[{}^{147}_{62}\text{Sm} \right]^{ti} e^{-\lambda t}$$

et

$$\left(\frac{\left[{}^{147}_{62}\text{Sm} \right]^t}{\left[{}^{144}_{60}\text{Nd} \right]^t} \right) = \left(\frac{\left[{}^{147}_{62}\text{Sm} \right]^{ti}}{\left[{}^{144}_{60}\text{Nd} \right]^{ti}} \right) e^{-\lambda t}$$

il en découle :

$$\left(\frac{\left[{}^{143}_{60}\text{Nd} \right]^t}{\left[{}^{144}_{60}\text{Nd} \right]^t} \right) = \left(\frac{\left[{}^{143}_{60}\text{Nd} \right]^{ti}}{\left[{}^{144}_{60}\text{Nd} \right]^{ti}} \right) + \left(\frac{\left[{}^{147}_{62}\text{Sm} \right]^t}{\left[{}^{144}_{60}\text{Nd} \right]^t} \right) (e^{-\lambda t} - 1)$$

Ce sont les équations fondamentales de la radiochronologie. Elles traduisent simplement le fait que chaque atome de ${}^{147}_{62}\text{Sm}^*$ désintégré augmente d'autant le nombre d'atomes de ${}^{143}_{60}\text{Nd}$ contenus dans le système.

L'application de ces relations permet de déterminer les caractéristiques isotopiques du manteau primitif au moment de sa différenciation ainsi que celles de la croûte continentale et du manteau appauvri qui résultent de cette différenciation.

Pour cela, on doit partir d'une donnée fondamentale qui découle de l'analyse des chondrites. Admettant la composition chondritique de la planète, on en déduit les caractéristiques isotopiques qu'aurait le manteau primitif actuellement s'il n'avait pas subi de différenciation ($CHUR = Chondritic Uniform Reservoir$). Ces données sont les suivantes :

$$\left(\frac{\left[\begin{smallmatrix} 147 \\ 62 \end{smallmatrix} Sm \right]}{\left[\begin{smallmatrix} 144 \\ 60 \end{smallmatrix} Nd \right]} \right)_{act}^{MP} = 0,1967$$

$$\left(\frac{\left[\begin{smallmatrix} 143 \\ 60 \end{smallmatrix} Nd \right]}{\left[\begin{smallmatrix} 144 \\ 60 \end{smallmatrix} Nd \right]} \right)_{act}^{MP} = 0,512638 \quad \text{ou} \quad 0,511847$$

Il n'y a pas accord de toutes les équipes scientifiques sur la valeur actuelle des rapports isotopiques du néodyme dans le manteau primitif (MP, act). La première valeur étant plus généralement adoptée de préférence à la seconde retenue par les équipes américaines du *Caltech* (*California Institute of Technology*).

À partir de ces valeurs, les équations précédentes permettent respectivement de calculer :

$$\left(\frac{\left[\begin{smallmatrix} 147 \\ 62 \end{smallmatrix} Sm \right]}{\left[\begin{smallmatrix} 144 \\ 60 \end{smallmatrix} Nd \right]} \right)_d^{MP} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\left[\begin{smallmatrix} 143 \\ 60 \end{smallmatrix} Nd \right]}{\left[\begin{smallmatrix} 144 \\ 60 \end{smallmatrix} Nd \right]} \right)_d^{MP}$$

rapports isotopiques dans le manteau primitif au moment de la différenciation il y a 3,8 Ga.

$$\left(\frac{\left[\begin{smallmatrix} 147 \\ 62 \end{smallmatrix} Sm \right]}{\left[\begin{smallmatrix} 144 \\ 60 \end{smallmatrix} Nd \right]} \right)_d^{CC} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\left[\begin{smallmatrix} 143 \\ 60 \end{smallmatrix} Nd \right]}{\left[\begin{smallmatrix} 144 \\ 60 \end{smallmatrix} Nd \right]} \right)_d^{CC}$$

rapports isotopiques dans la croûte continentale à la fin de la différenciation et lors de son extraction du manteau, il y a 3,8 Ga.

$$\left(\frac{\left[\begin{smallmatrix} 147 \\ 62 \end{smallmatrix} Sm \right]}{\left[\begin{smallmatrix} 144 \\ 60 \end{smallmatrix} Nd \right]} \right)_d^{MA} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\left[\begin{smallmatrix} 143 \\ 60 \end{smallmatrix} Nd \right]}{\left[\begin{smallmatrix} 144 \\ 60 \end{smallmatrix} Nd \right]} \right)_d^{MA}$$

rapports isotopiques dans le manteau différencié et appauvri en éléments fortement lithophiles, au moment de la différenciation et de l'extraction de la croûte.

$$\left(\frac{[^{147}_{62}\text{Sm}]}{[^{144}_{60}\text{Nd}]} \right)_{\text{act}}^{\text{CC}} \text{ et } \left(\frac{[^{143}_{60}\text{Nd}]}{[^{144}_{60}\text{Nd}]} \right)_{\text{act}}^{\text{CC}}$$

rapports isotopiques dans la croûte continentale moyenne actuelle.

$$\left(\frac{[^{147}_{62}\text{Sm}]}{[^{144}_{60}\text{Nd}]} \right)_{\text{act}}^{\text{MA}} \text{ et } \left(\frac{[^{143}_{60}\text{Nd}]}{[^{144}_{60}\text{Nd}]} \right)_{\text{act}}^{\text{MA}}$$

rapports isotopiques dans le manteau supérieur appauvri actuel.

Ces dernières valeurs servent de test de vraisemblance du modèle, puisque ce

dernier rapport isotopique $\left(\frac{[^{143}_{60}\text{Nd}]}{[^{144}_{60}\text{Nd}]} \right)_{\text{act}}^{\text{MA}}$ peut être déterminé à partir de mesures

effectuées sur les basaltes (*MORB = Mid Oceanic Ridge Basalts*) issus du manteau supérieur, et sur les témoins directs péridotitiques remontés par les magmas ou mécaniquement dans des contextes tectoniques particuliers.

Ces différentes déterminations sont effectuées dans l'ordre indiqué, en tenant compte des considérations suivantes qui fondent le modèle retenu :

- les deux réservoirs, manteau supérieur et croûte continentale sont considérés comme des réservoirs isolés depuis l'extraction de la croûte,
- connaissant l'instant de la différenciation et la composition isotopique actuelle du manteau primitif, la simple application des équations des désintégrations permet de remonter à la composition isotopique de ce manteau primitif à l'instant de sa différenciation,
- au moment de la différenciation, le liquide extrait qui forme la croûte continentale et le manteau résiduel solide ont des rapports isotopiques du néodyme

$\frac{[^{143}_{60}\text{Nd}]}{[^{144}_{60}\text{Nd}]}$ identiques à celui du manteau primitif puisque ces isotopes ont rigou-

reusement le même comportement et ne sont donc pas fractionnés au cours du processus de différenciation,

- par contre, au moment de la différenciation, les rapports isotopiques $\frac{[^{147}_{62}\text{Sm}]}{[^{144}_{60}\text{Nd}]}$ dans

la croûte extraite et dans le solide du manteau résiduel ne sont pas identiques entre eux et identiques à celui du manteau primitif. Cela découle du fait que ^{62}Sm et ^{60}Nd n'ont pas rigoureusement les mêmes propriétés chimiques et donc pas le même coefficient global de fractionnement :

$$D_{\text{Sm}} = 0,405 \quad \text{et} \quad D_{\text{Nd}} = 0,303$$

Le néodyme est plus hygromagmaphile et lithophile que le Sm, il est donc plus fortement extrait dans la croûte et plus fortement appauvri dans le manteau que le

samarium. Au moment de la différenciation, le rapport isotopique $\left[\begin{smallmatrix} 147 \\ 62 \\ \text{Sm} \\ 144 \\ 60 \\ \text{Nd} \end{smallmatrix} \right]$ est donc diminué dans la croûte par rapport au manteau primitif. Il est par contre augmenté dans le manteau résiduel, ce qui entraîne une production plus forte de ^{143}Nd dans le manteau résiduel que dans la croûte continentale. Tenant compte de ces remarques et connaissant les compositions des différents domaines, il est aisé de montrer :

$$\left(\left[\begin{smallmatrix} 147 \\ 62 \\ \text{Sm} \\ 144 \\ 60 \\ \text{Nd} \end{smallmatrix} \right] \right)_d^{\text{CC}} = \left(\left[\begin{smallmatrix} 147 \\ 62 \\ \text{Sm} \\ 144 \\ 60 \\ \text{Nd} \end{smallmatrix} \right] \right)_d^{\text{MP}} \cdot \left(\frac{[\text{Nd}]}{[\text{Sm}]} \right)^{\text{MP}} \cdot \left(\frac{[\text{Sm}]}{[\text{Nd}]} \right)^{\text{CC}}$$

de même :

$$\left(\left[\begin{smallmatrix} 147 \\ 62 \\ \text{Sm} \\ 144 \\ 60 \\ \text{Nd} \end{smallmatrix} \right] \right)_d^{\text{MP}} = \left(\left[\begin{smallmatrix} 147 \\ 62 \\ \text{Sm} \\ 144 \\ 60 \\ \text{Nd} \end{smallmatrix} \right] \right)_d^{\text{MA}} \cdot \left(\frac{[\text{Nd}]}{[\text{Sm}]} \right)^{\text{MP}} \cdot \left(\frac{[\text{Sm}]}{[\text{Nd}]} \right)^{\text{MA}}$$

Dans ce dernier cas, nous calculerons les rapports isotopiques dans la première phase qui cristallise (manteau le plus appauvri : $f = 1$) et dans des domaines intermédiaires correspondant aux stades de cristallisation tels que $0,5 \leq f \leq 0,016$.

- les équations de la désintégration permettent ensuite de calculer simplement, à partir des valeurs obtenues au moment de la différenciation, les rapports isotopiques actuels des différents domaines crustaux et mantelliques. Les résultats de ces calculs sont fournis dans le tableau 5.

	D	Manteau primitif actuel	Croûte moyenne actuelle	Domaine mantellique actuel le plus appauvri	Domaine mantellique actuel le moins appauvri
Th	0,0323	64 ppb	3500 ppb	2,07 ppb	113 ppb
Ta	0,222	40 ppb	1000 ppb	8,88 ppb	222 ppb
La	0,185	551 ppb	16000 ppb	102 ppb	2966 ppb
Nd	0,345	1067 ppb	16000 ppb	368 ppb	5524 ppb
Sm	0,441	347 ppb	3500 ppb	153 ppb	1544 ppb
Lu	0,598	57 ppb	300 ppb	34 ppb	180 ppb
$\left[\begin{smallmatrix} 147 \\ \text{Sm} \\ 144 \\ \text{Nd} \end{smallmatrix} \right]$	t. diff. = $3,8 \cdot 10^9$ ans	0,1967	0,132309	0,251400	0,169057
	t. diff. = $4,3 \cdot 10^9$ ans		0,132309	0,251400	0,169057
$\left[\begin{smallmatrix} 143 \\ \text{Nd} \\ 144 \\ \text{Nd} \end{smallmatrix} \right]$	t. diff. = $3,8 \cdot 10^9$ ans	0,512638	0,5110170	0,5140141	0,5119420
	t. diff. = $4,3 \cdot 10^9$ ans		0,5108020	0,5141982	0,5118497

Tableau 5 : Concentrations et rapports isotopiques du néodyme et du samarium calculés dans le manteau supérieur et dans la croûte moyenne.

Les résultats obtenus conduisent aux observations suivantes :

- Reportées dans un diagramme : $\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}$ vs $\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}$, les valeurs des rapports

isotopiques actuels de la croûte et des différents domaines mantelliques s'alignent.

Cette corrélation linéaire constitue ce que l'on appelle une **isochrone** dont la pente, conformément aux équations de désintégration, est égale à $(e^{\lambda t} - 1)$, cor-

respondant naturellement dans ce cas à $t = 3,8$ Ga.

- Les valeurs calculées recouvrent les mesures effectuées dans les basaltes océaniques actuels. On relève cependant que les valeurs théoriques des domaines mantelliques les plus appauvris dépassent 0,514 alors que celles mesurées dans les MORB sont généralement inférieures à 0,5135. Signalons toutefois, que l'étude géochimique des péridotites a mis en évidence des échantillons très appauvris en éléments hygromagmaphiles dont les rapports isotopiques $\frac{[^{143}_{60}\text{Nd}]}{[^{144}_{60}\text{Nd}]}$ dépassent la valeur 0,514.
- Il convient de noter, par ailleurs, que les liquides basaltiques sont obtenus par fusion partielle des matériaux mantelliques. Cette fusion, appliquée aux matériaux les plus réfractaires et susceptibles de correspondre aux premières phases qui ont cristallisé lors de la différenciation formant les domaines mantelliques les plus appauvris, est plus difficile et exige des décompressions fortes et rapides de ces matériaux.

Les domaines mantelliques les moins appauvris, correspondant à des taux de différenciation faibles, $f < 0,10$, comprennent, eux, des matériaux très fusibles, mais de masse relativement peu importante. Il serait envisageable que ces domaines puissent donner naissance aux liquides basaltiques des OIB qui sont enrichis en éléments hygromagmaphiles par rapport aux MORB et présentent des rapports isotopiques

$\frac{[^{143}_{60}\text{Nd}]}{[^{144}_{60}\text{Nd}]}$ beaucoup plus faibles et plus variables.

Naturellement cette stratification ancienne du manteau appauvri est reprise par la convection entraînant un brassage mécanique et une certaine réhomogénéisation dont les effets chimiques ne sont pas pris en compte par le modèle.

- Ces observations confortent donc la vraisemblance du modèle retenu. Cela ne signifie pas que ce modèle soit à la fois suffisant et le seul possible. D'autres processus plus complexes doivent être invoqués qui traduisent des modalités de différenciation et d'interaction croûte/manteau plus complexes. Toutefois cette discussion est suffisante pour fournir un modèle de référence simple à une stratégie d'étude géochimique plus approfondie des interactions croûte-manteau. Le tableau 5 permet d'apprécier partiellement la sensibilité du modèle aux hypothèses retenues. On accroît les différences géochimiques entre la croûte et le manteau actuel si on retient un âge plus précoce de la différenciation primitive comme l'indiquent des études géochimiques récentes non développées ici. Par contre, ces différences sont au contraire réduites par tout processus de recyclage partiel des matériaux crustaux comme cela se comprend aisément à l'aide du diagramme de

la figure 22. Soulignons encore que ce dernier effet est fortement atténué pour les éléments fortement hygromagmaphiles et réfractaires. L'âge de 3,86 Ga retenu dans ce modèle très simple fournit donc un compromis entre une hypothèse d'extraction rapide et très précoce de la croûte et celui d'une extraction plus progressive et d'un recyclage partiel et différentiel de ses constituants.

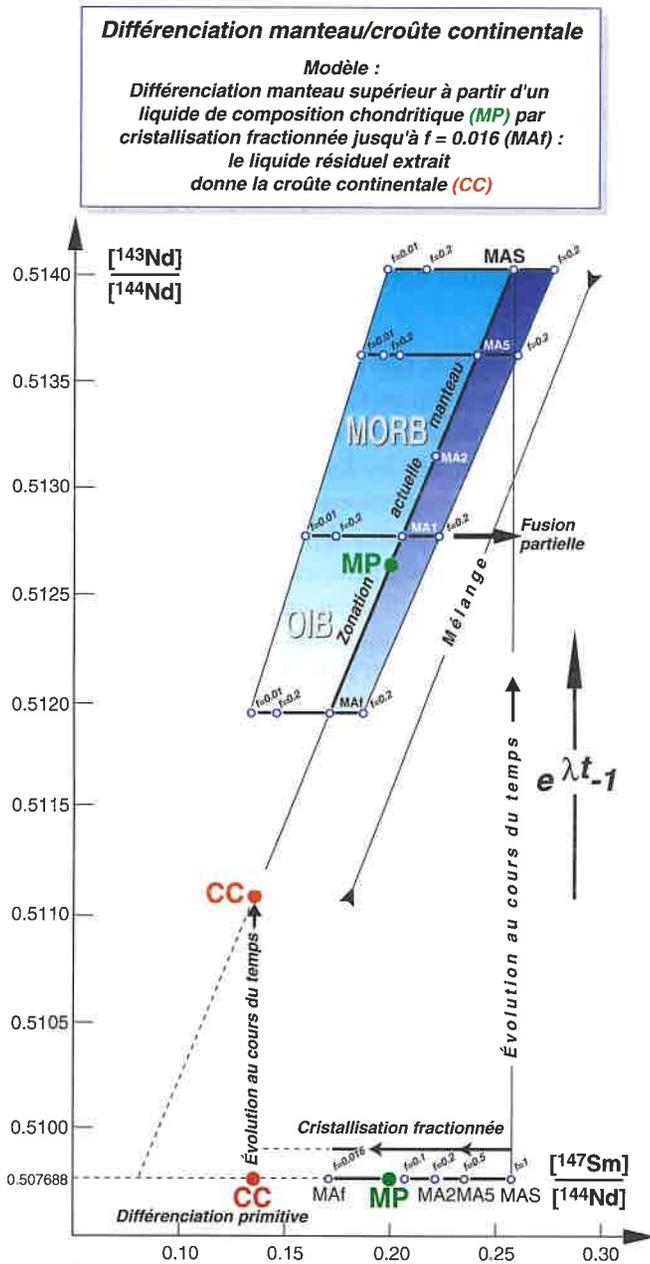


Figure 22 : Rapports isotopiques du samarium et du néodyme dans le manteau supérieur, calculés d'après un modèle de différenciation par cristallisation fractionnée.

La figure 22 illustre les variations des rapports isotopiques du samarium et du néodyme dans le manteau supérieur différencié ainsi que dans les liquides basaltiques obtenus par fusion partielle (*batch partial melting*) de ses différents domaines.

Les figures 23 et 24 fournissent les diagrammes Masuda-Coryell-Winchester des distributions calculées des éléments hygromagphiles dans le manteau supérieur et dans les liquides basaltiques produits de la fusion partielle de ses différents domaines imprimés par la différenciation primitive.

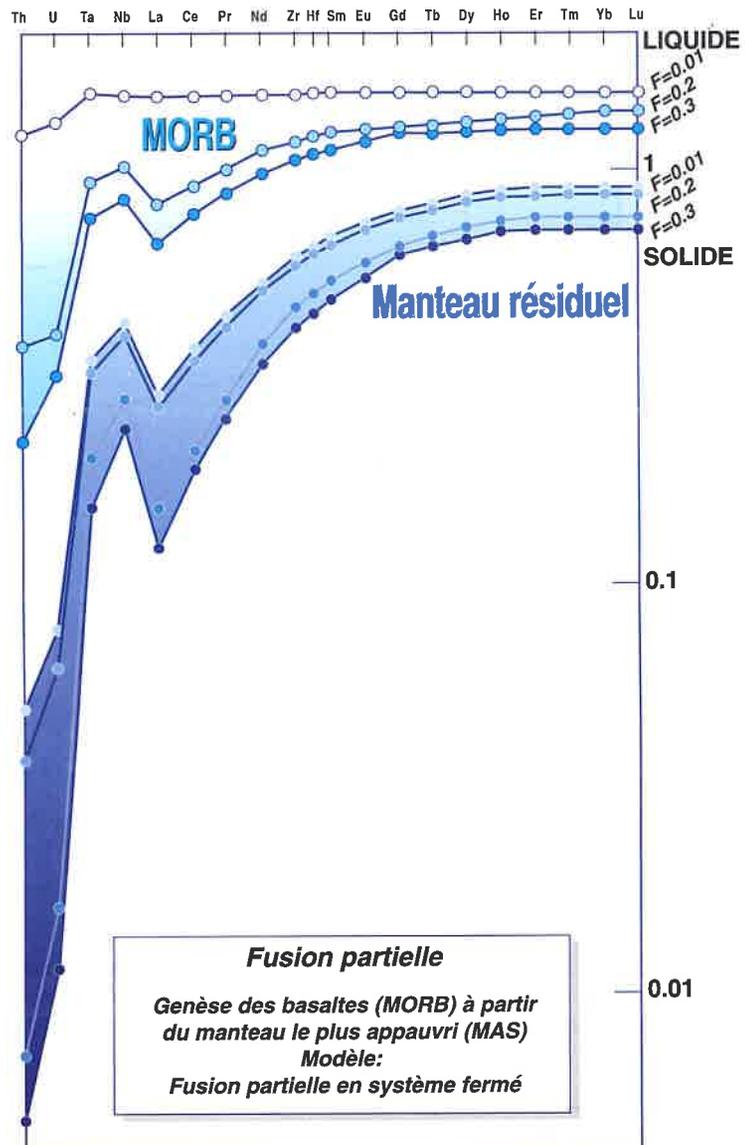


Figure 23 : Evolution de la composition des liquides basaltiques et de celle des solides résiduels au cours de la fusion en système fermé (batch partial melting) du domaine mantellique le plus appauvri.

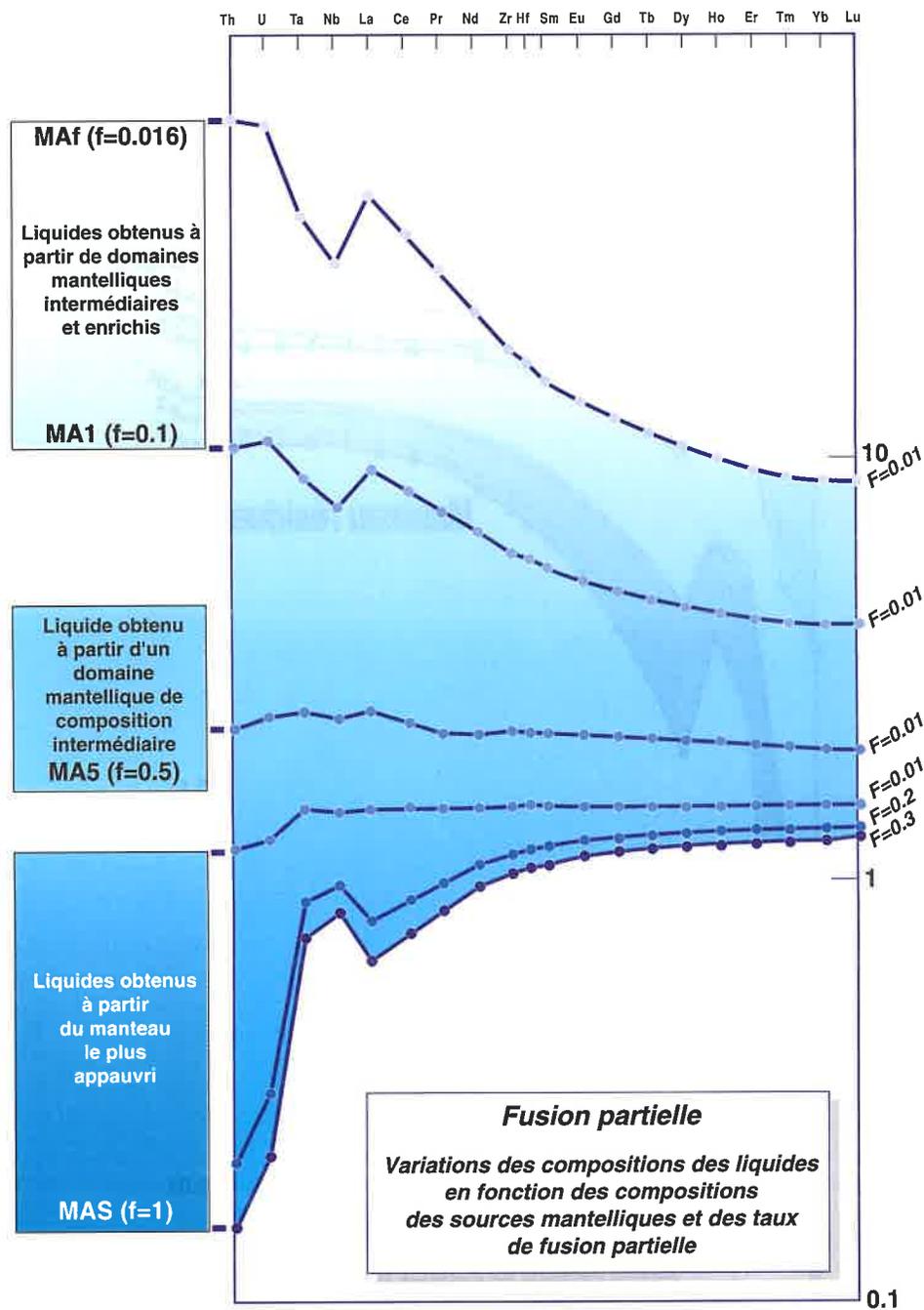


Figure 24 : Variations des compositions des liquides basaltiques en fonction des compositions des sources mantelliques et des taux de fusion partielle.

5. CONCLUSION

Une conclusion ne convient pas à un chapitre d'introduction destiné à fournir les bases élémentaires d'une discipline scientifique ainsi que les pistes de réflexion qui permettent d'en approfondir les concepts et les méthodes.

Nous retiendrons que cette « Histoire naturelle des éléments chimiques » est fondamentalement le fruit des grandes découvertes de la fin du siècle dernier et du début de ce siècle. Souvenons-nous de quelques dates :

- 1869 : présentation du tableau de la classification périodique des **éléments chimiques** par D.I. Mendéléév,
- 1896 : découverte de la **radioactivité** par H. Becquerel,
- 1911 : premier modèle planétaire de l'**atome** par E. Rutherford,
- 1913 : mise en évidence des **isotopes** par F. Soddy, mise au point du **spectromètre de masse** par F. Aston, premier **modèle quantique de l'atome** par N. Bohr,
- 1934 : découverte de la **radioactivité artificielle** par F. et I. Joliot-Curie.

Pendant la même période se développaient la **thermodynamique**, la **théorie des quanta**, la **mécanique ondulatoire**, la **théorie de la radioactivité**, des **réactions nucléaires**, des **interactions fondamentales** qui fondent la physique moderne... La géochimie a repris ces concepts et ces outils pour mettre en évidence et expliquer des distributions remarquablement précises, régulières et compréhensibles des éléments chimiques et de leurs isotopes à l'échelle de l'Univers, du système solaire et de la planète Terre. Utilisant et développant les performances des outils analytiques les plus puissants, elle fournit la démonstration que cette histoire ne peut se limiter à celle des seuls objets géologiques et qu'il convient de concevoir une « géodynamique chimique » qui s'inscrit dans l'évolution de l'ensemble de l'Univers. Elle apporte ainsi aux autres disciplines des moyens de vérification et d'approfondissement, voire de remise en cause, de leurs propres fondements. Mais, pour ce faire, et c'est ce qui distingue la géochimie comme discipline fondamentale, la roche n'est que l'enregistreur d'un langage universel dont éléments et isotopes en constituent l'alphabet de base le plus concret.

BIBLIOGRAPHIE

ALLÈGRE C. (1983). *L'écume de la Terre*. Fayard, Paris, 366p.

ALLÈGRE C. (1985). *De la pierre à l'étoile*. Fayard, Paris, 300p.

AUDOUZE J. (1981). *Aujourd'hui l'Univers*. Belfond, Paris, 344p.

FOOS J. (1995). *Manuel de radioactivité*, Formascience, Orsay, 3 tomes.

- HENDERSON P. (1982). Inorganic geochemistry. Pergamon Press, Oxford, 353p.
- MASSARD P., M. STEINBERG et M. TREUIL (1979). Géochimie. Principes et Méthodes. Tome I : Approche thermodynamique. Doin, Paris, 275p.
- ROTH E. et B. POTY (1985). Méthodes de datation par les phénomènes nucléaires naturels. Applications. Masson, Paris, collection CEA, série scientifique, 631p.
- STEINBERG M., M. TREUIL et J.C. TOURAY (1979). Géochimie. Principes et méthodes. Tome II : Cristalochimie et éléments en traces. Doin, Paris, 599p.
- TAYLOR S.R. et S.M. McLENNAN (1985). The continental crust : its composition and evolution. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 312p.
- VALENTIN L. (1982). Physique subatomique. Hermann, Paris, Enseignement des Sciences, 2 vol.
- VIDAL P. (1994). La géochimie. Dunod, Paris, Géosciences, 190p.