

Université d'Oran2

Faculté des Sciences de la Terre et de l'Univers

Département des Sciences de la Terre

POLYCOPIE - COURS

2^{ème} Année Licence

GEOCHIMIE (F413)

Un voyage "isotopique" à travers les milieux naturels et anthropisés

GROUP	1	2	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII
1	1 H Hydrogène 1.00794																	2 He Hélium 4.002602
2	3 Li Lithium 6.941	4 Be Béryllium 9.01218											5 B Bore 10.811	6 C Carbone 12.0107	7 N Azote 14.00644	8 O Oxygène 15.9994	9 F Fluore 18.998403	10 Ne Neon 20.1797
3	11 Na Sodium 22.98977	12 Mg Magnésium 24.3050											13 Al Aluminium 26.98154	14 Si Silicium 28.0855	15 P Phosphore 30.97376	16 S Soufre 32.06	17 Cl Chlore 35.4527	18 Ar Argon 39.948
4	19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.95591	22 Ti Titane 47.88	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganèse 54.93805	26 Fe Fer 55.845	27 Co Cobalt 58.93320	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Cuivre 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.92160	34 Se Sélénium 78.95	35 Br Brome 79.904	36 Kr Krypton 83.80
5	37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90585	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90638	42 Mo Molybdène 95.94	43 Tc Technétium 98	44 Ru Ruthénium 101.07	45 Rh Rhodium 102.90550	46 Pd Paladium 106.42	47 Ag Argent 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Étain 118.710	51 Sb Antimoine 121.760	52 Te Tellure 127.60	53 I Iode 126.90447	54 Xe Xénon 131.29
6	55 Cs Césium 132.90545	56 Ba Baryum 137.327		72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantale 180.9479	74 W Wolfram 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.227	78 Pt Platine 195.078	79 Au Or 196.96655	80 Hg Mercure 200.59	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Plomb 207.2	83 Bi Bismuth 208.98038	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)
7	87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)		104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (266)	107 Bh Bohrium (264)	108 Hs Hassium (277)	109 Mt Meitnerium (268)	110 Ds Darmstadtium (271)	111 Rg Roentgenium (272)	112 Cn Copernicium (285)						
	57 La Lanthane 138.9055	58 Ce Cérium 140.115	59 Pr Praseodyme 140.90765	60 Nd Néodyme 144.24	61 Pm Prométhée (145)	62 Sm Samarium 150.26	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.92534	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.93032	68 Er Erbium 167.255	69 Tm Thulium 168.93032	70 Yb Ytterbium 173.04	71 Lu Lutécium 174.967			
	89 Ac Actinium (227)	90 Th Thorium 232.0381	91 Pa Protactinium 231.03688	92 U Uranium 238.02891	93 Np Neptunium (237)	94 Pu Plutonium (244)	95 Am Americium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkélium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (260)			

K. LAGRAA

2015/2016

COURS UE 622- Géochimie

I. Introduction

- définitions et généralités
- rappels sur la classification périodique des éléments
- rappels sur les liaisons chimiques
- notion de cristalochimie

II. Lois de répartition des éléments

- éléments majeurs et éléments en traces : règles de substitution
- éléments majeurs
- éléments en traces
- affinités

Mode d'évaluation : Examen.

Références selon le programme officiel

Albert Jambon, Alain Thomas. **Géochimie : géodynamique et cycles**. Dunod, 2009, 406 pages.

Claude Allègre. **Géologie isotopique**. Belin, 2005, 496 pages.

Philippe Vidal. **Géochimie**. Dunod, 2003, 190 pages.

COURS DE GÉOCHIMIE (LICENCE 2)

Chapitre 1

INTRODUCTION- DÉFINITIONS ET GÉNÉRALITES

1- DEFINITION DE LA GÉOCHIMIE

La **géochemie** est une science qui applique les principes de la chimie à l'explication des processus géologiques, passés et présents, qui affectent les enveloppes terrestres internes (noyau, manteau, croûtes) et externes (océans, atmosphère, biosphère). Le *Glossary of Geology and Related Sciences*, publié en 1960, définit la géochimie comme « la science qui traite de l'abondance absolue et relative des éléments et des isotopes sur la Terre entière, qui traite également de leur distribution et de leurs migrations, en vue d'aboutir à des lois générales du comportement de la matière à l'échelle planétaire ». Mais c'est à partir des années 1950, avec le développement de nouvelles techniques d'analyses, permettant notamment de mesurer des concentrations élémentaires ou des rapports isotopiques, que cette science a pris son essor. Aujourd'hui, la géochimie est la source de multiples découvertes et avancées de premier ordre comme la datation d'objets géologiques, l'étude du climat, le traçage de flux de matière entre des ensembles géologiques. Quand elle s'applique aux planètes ou aux météorites et poussières cométaires, on parle de cosmochimie.

2- RAPPELS SUR LA CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS

Cet outil est très important pour le chimiste car il lui permet de prévoir le comportement d'un élément chimique au cours d'une réaction. Le tableau périodique rassemble également les principales informations sur un élément chimique dont un chimiste peut avoir besoin.

I- Le tableau périodique

1) Sa construction :

C'est le tableau de Mendeleïev de 1869 qui a servi de base à la construction de la classification actuelle.

Les principales caractéristiques sont les suivantes :

_ Les éléments sont rangés **par numéro atomique croissant**.

Le tableau compte des lignes et des colonnes :

- _ A chaque ligne appelée **période**, on remplit une couche électronique différente (Pour la 1ère on remplit la couche K, pour la seconde on remplit la couche L, pour la troisième on remplit la couche M).
- _ Les éléments dont les atomes ont le **même nombre d'électrons sur leur couche externe** ou périphérique sont disposés dans une **même colonne**.

2) Notion de famille :

Les éléments d'une même colonne forment une **famille**. Ils ont des propriétés chimiques voisines.

3) Notion de périodicité :

Le tableau est nommé tableau **périodique** (qui revient régulièrement) car on retrouve les éléments avec même propriétés à des intervalles réguliers (donc en colonne).

II- Les familles d'éléments

1) Familles des Alcalins :

Elle rassemble les éléments de la **première colonne mis à part l'hydrogène**.

- _ Ils ont un électron sur leur couche externe qu'ils perdent facilement pour donner des ions de charge $+e$: **Li⁺, Na⁺ et K⁺**.
- _ Ce sont des **métaux mous** qui réagissent très vivement avec l'eau.

2) Famille des halogènes :

Ce sont les éléments de la **XVIIème colonne**.

- _ Ils ont 7 électrons sur leur couche externe et vont donc facilement en gagner un pour former des ions de charge $-e$: **F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻**.
- _ Dans la **nature**, ils se trouvent sous cette **forme d'ion** ou sous **forme de molécules diatomiques (fortement toxiques)**.

3) Famille des gaz rares ou nobles :

Elle contient les éléments de la **XVIIIème colonne** : **He, Ne, Ar, Kr, Xe**. Ce sont les éléments chimiques **les plus stables**, ils sont **inertes chimiquement**. Ils sont donc gazeux et très peu présents dans l'atmosphère terrestre mis à part l'hélium, deuxième élément le plus abondant dans l'univers après l'hydrogène.

III- Quelles informations nous apportent la classification

1) Charges des ions monoatomiques :

Tous les éléments d'une même famille vont former des ions de même charge afin d'obéir à la règle de l'octet.

Famille	Alcalins	Famille du Béryllium	Famille du Bore	Famille de l'azote	Famille de l'Oxygène	Halogène
Ions formés	Li ⁺ ; Na ⁺ ; K ⁺	Be ²⁺ ; Mg ²⁺ ; Ca ²⁺	B ³⁺ ; Al ³⁺	N ³⁻ ; P ³⁻	O ²⁻ ; S ²⁻	F ⁻ ; Cl ⁻ ; Br ⁻ ; I ⁻
Charge des ions	+e	+2e	+3e	-3e	-2e	e

On rappelle que les éléments gagnent ou perdent des électrons pour acquérir la configuration électronique (stable) du gaz rare le plus proche dans la classification.

2) Nombre de liaisons covalentes qu'un élément peut former :

Le nombre de liaisons covalentes qu'un atome doit former est égal au nombre d'électrons qu'il doit gagner pour obéir à la règle de l'octet.

Famille	Nombre de liaisons formées :
Carbone	4
Azote	3
Oxygène	2

Le tableau périodique des éléments est enfin complet !

L'union internationale de chimie pure et appliquée a validé la découverte de quatre nouveaux éléments, qu'il reste maintenant à nommer.

C'est un jour à marquer d'une pierre blanche pour tous les scientifiques : l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) a validé la découverte des quatre éléments qu'il manquait au tableau périodique des éléments.

« Le quatrième groupe de travail mixte entre l'union internationale de chimie pure et appliquée et l'union internationale de physique pure et appliquée a passé en revue la documentation autour des éléments 113 («ununtrium»), 115 («ununpentium»), 117 («ununseptium»), et 118 («ununoctium»), et a déterminé que les affirmations de découverte de ces éléments étaient satisfaites. [...] Ces éléments complètent la septième ligne du tableau périodique des éléments, et les équipes japonaise, russe et américaines à l'origine de ces découvertes sont désormais invitées à suggérer des noms permanents et des symboles », écrit l'IUPAC dans un communiqué diffusé le 30 décembre.

Il reste maintenant à nommer ces éléments, dont les noms actuels sont provisoires. Des chercheurs japonais se sont vu attribuer la découverte et accorder le droit de nommer le nouvel élément 113 du tableau périodique, une première pour des scientifiques asiatiques. « L'équipe du Riken au Japon a rempli les critères pour l'élément 113 et sera invitée à proposer un nom et un symbole permanents pour ce dernier » temporairement nommé Ununtrium (Uut), a indiqué l'IUPAC. Le nom « Japonium » serait favori ».

Des scientifiques russes et américains travaillant ensemble ont remporté les droits d'appellation pour les trois autres éléments 115, 117 et 118, récemment découverts également, poursuit l'UICPA.

Source : <https://www.slate.fr>

IV- RAPPELS SUR LES LIAISONS CHIMIQUES

Dans l'univers tous les corps tendent à acquérir un état de stabilité maximale. Les atomes n'en font pas exception : ils acquièrent cette stabilité par formation de liaisons chimiques avec d'autres atomes.

En 1916, deux classes de liaisons chimiques ont été décrites : la liaison ionique par Walther Kossel (Allemagne) et la liaison covalente par G. N. Lewis (Université de Californie). Ils se sont basés sur l'idée qu'un noyau chargé positivement est entouré d'électrons ordonnés en couches ou niveaux d'énergie concentriques. Sur chaque couche, il y a un nombre maximum d'électrons, deux dans la première, 8 dans la deuxième, 18 dans la troisième ou 8 si c'est la dernière couche, et ainsi de suite. La stabilité maximale est obtenue quand la couche externe est remplie, comme dans les gaz rares ou nobles (8 e- sur la dernière couche). Avec les liaisons ioniques comme avec les liaisons covalentes, les atomes ont tendance à acquérir une configuration électronique stable.

Configuration électronique

Il faut considérer le tableau périodique des éléments et examiner le remplissage électronique en fonction du nombre atomique croissant de chaque atome. Dans chaque niveau, il y a un nombre défini d'électrons.

Ex. Cl $z = 17$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
7 e- de valence

s, p, d et f correspondent aux orbitales atomiques qui, par définition, nous indiquent la région de l'espace où il est probable de trouver un électron. Ces orbitales ont un niveau d'énergie différent. Pour les remplir, il faut commencer par les niveaux les plus bas (1s, 2s) et ainsi de suite (2p, 3s,...).

1s²
2s²2p⁶
3s²3p⁶3d¹⁰
4s²4p⁶4d¹⁰4f¹⁴

Formule de Lewis

C'est un système de représentation par paire de points électroniques.

1) Dessiner le squelette de la molécule. Ex. CH₄



H

2) Compter le nombre d'électrons de valence disponibles.

4H $1s_1 = 4 e^-$
 C $1s_2 2s_2 2p_2 = 4 e^-$
 8 e- disponibles

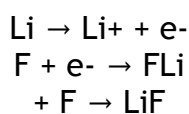
3) Règle de l'octet.

Les gaz rares possèdent 8 e- sur la dernière couche (sauf He qui en possède 2) ce qui leur confère une stabilité particulière. Ils ont une réactivité chimique très faible. Tous les autres éléments ne possèdent pas 8 e- sur leur dernière couche, ceux ci auront donc tendance à former des molécules de manière à atteindre la configuration électronique de type gaz rares.

Ex. HBr H- Br
 2 e- 8 e-

La liaison ionique

Cette liaison résulte d'un transfert d'électron(s). Par exemple, dans la formation de LiF, l'atome de Li a 2 e- dans sa couche interne et 1 e- sur sa couche externe ou couche de valence; la perte d'un électron laisserait le lithium avec une couche externe complète de 2 e-. L'atome de F a 2 e- dans la couche interne et 7 e- dans sa couche de valence. Le gain d'un électron donnerait au fluor une couche externe complète avec 8 e-. Le fluorure de lithium se forme donc par le transfert d'un électron du Li au F. Le lithium a maintenant une charge (+) et le fluor une charge (-). L'attraction électrostatique entre ions de charge opposée s'appelle *liaison ionique*. Elle est typique dans les sels formés par combinaison des éléments métalliques (électropositifs) de la gauche du tableau périodique avec les éléments non-métalliques (électronégatifs) de droite.



La liaison covalente

Une liaison covalente peut être décrite comme la mise en commun d'électrons par deux atomes. Les atomes forment des liaisons pour acquérir la configuration électronique des gaz rares (règle de l'octet). Pour acquérir la configuration d'un gaz rare, le chlore par exemple, a deux solutions: soit il arrache un électron à un autre atome (par exemple le Na), soit il met en commun son électron avec celui d'un autre atome de chlore.

Cl⁻ Na⁺ Liaison covalente

Cl- Cl Liaison ionique

Selon l'atome auquel il est lié, l'atome de chlore peut former soit une liaison ionique soit une liaison covalente. Il doit cette propriété à sa position sur le tableau périodique. Le carbone, par contre, n'a pas le choix : perdre 4 électrons pour ressembler à l'hélium ou gagner 4 pour ressembler au néon lui coûte trop d'énergie, seules les liaisons covalentes lui sont autorisées.

Ex. CH₃-CH₃ (éthane)

Les atomes appartenant à n'importe quel autre élément ne se trouvent jamais à l'état monoatomique, mais sont associés par des liaisons chimiques.

Tous les atomes tentent d'avoir un **octet électronique sur leur couche de valence**.

Règle de l'octet

Lors d'une réaction chimique, les atomes évoluent pour acquérir un octet électronique sur leur couche de valence.
--

Suivant la nature des atomes associés, on distingue différents types de liaisons.

- La **liaison ionique** qui associe les métaux aux non-métaux
- la **liaison covalente** qui relie les atomes de non-métaux

Un atome chargé électriquement est appelé **ion**.

Des ions chargés positivement (p.ex. Na⁺) sont appelés **cations**.

Des ions chargés négativement (p.ex. Cl⁻) sont appelés **anions**.

En général

Les atomes métalliques forment des **cations** par perte d'un ou de plusieurs électrons.

Les atomes non-métalliques forment des **anions** par gain d'un ou de plusieurs électrons.

Les **liaisons** entre les atomes non-métalliques sont appelées **liaisons covalentes**.

Type de liaison	Ionique	Covalente	Métallique	Van Deer Waals
Nature	Attraction électrostatique entre des ions de charge différente	Mise en commun d'une paire d'électrons	Mise en commun d'électrons libres	Liaisons faibles entre atomes neutres
Propriétés mécaniques	Liaison forte	Liaison forte	Liaison variable	Liaison faible
Propriétés électriques	Isolants moyens	Isolants	Conducteurs	Isolants
Exemples	Halite : NaCl	Diamant : C	Sodium métal : Na	Gaz rares condensés : He

IV- NOTION DE CRISTALLOCHIMIE

La cristallographie est une science qui a pris naissance au début du XXe siècle avec la découverte des rayons X. Elle a pour but d'élucider la relation entre la composition chimique et l'arrangement des atomes dans les cristaux.

Dans un sens plus large, elle examine les relations entre les arrangements atomiques et les propriétés physiques des substances cristallisées.

La matière peut exister sous trois états : L'état gazeux, l'état liquide et l'état solide. La forme sous la quelle se trouve la matière est déterminée par les interactions entre ses particules constitutives (atomes, molécules ou ions).

Un cristal est constitué d'un assemblage périodique de particules. Il peut être décrit par translation suivant les trois directions de référence d'une entité de base qu'on appelle la maille. La description du cristal nécessite la connaissance du réseau et celle du motif.

Classification des solides cristallins

Il existe deux types de solides cristallisés :

- les cristaux moléculaires
- les cristaux macromoléculaires

Les cristaux moléculaires sont formés par des empilements réguliers de molécules ; c'est le cas par exemple du diode I₂, du dioxyde de carbone CO₂, de l'eau H₂O.....

Dans les cristaux macromoléculaires, la notion de molécule en tant qu'entité chimique indépendante est remplacée par le cristal qui constitue ainsi une molécule.

On classe parmi les cristaux macromoléculaires :

- les cristaux ioniques (NaCl, CsCl, CaF₂.....).
- les cristaux covalents (carbone à l'état graphite et diamant, Si, Ge....).
- les cristaux métalliques (Na, Fe, Cu.....).

Propriétés physiques

Les propriétés physiques sont différentes suivant la nature des cristaux.

a) Température de fusion

Les cristaux moléculaires ont des températures de fusion basses, en général inférieures à 0°C.

Les cristaux métalliques présentent une gamme assez étendue de températures de fusion. Par contre les cristaux ioniques et les cristaux covalents ont des températures de fusion très élevées.

a- conductibilité électrique

Les cristaux métalliques sont de bons conducteurs de l'électricité.

Les cristaux ioniques et moléculaires sont des isolants, bien qu'à l'état fondu les composés ioniques sont des conducteurs.

Les cristaux covalents peuvent être des isolants (diamant), des semi-conducteurs (Si, Ge) ou des conducteurs unidirectionnels (graphite).

c) Propriétés optiques

Les métaux ont un pouvoir réflecteur élevé. Les autres composés sont, en général, transparents.

Nature des cristaux et classification périodique

Parmi les non-métaux C, Si, Ge, P, As, Sb, Se, Te conduisent à des cristaux covalents. Les autres corps simples (H₂, dihalogènes, gaz rares....) cristallisent sous forme de cristaux moléculaires.

Pour les corps composés, si la différence d'électronégativité entre les éléments est importante, il y aura formation de cristaux ioniques. Par contre si la différence d'électronégativité est faible, les cristaux seront covalents ou moléculaires.

Notions de cristallographie

Un solide cristallin est constitué par un grand nombre de particules (ions, atomes, molécules) situés en des points précis de l'espace.

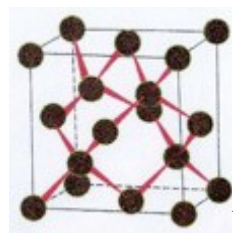
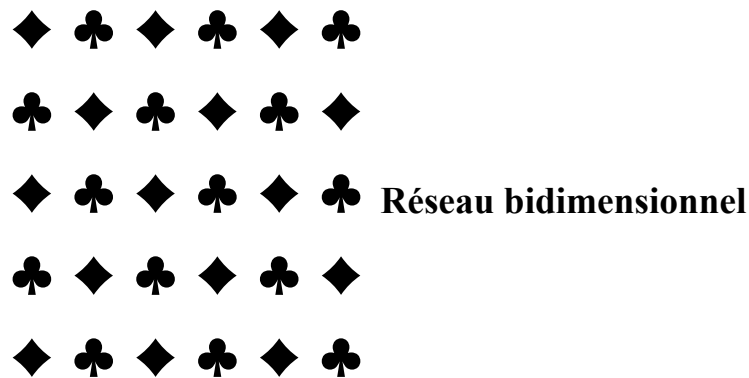
a- Définitions

* Le réseau cristallin

Un réseau périodique est constitué par un ensemble de motifs identiques disposés de façon périodique dans une direction (réseau monodimensionnel) un plan (réseau bidimensionnel) ou un espace (tridimensionnel).

Un réseau cristallin est constitué par un arrangement triplement périodique de particules dans trois directions de l'espace.

Exemples de réseaux



Réseau tridimensionnel
Cristal du diamant

* Les nœuds d'un réseau

Les points du réseau où se trouvent les particules sont appelés nœuds du réseau. Ils se déduisent les uns des autres par une translation de vecteur : $u a + v b + w c$, avec u, v, w des entiers et a, b, c , des vecteurs non coplanaires choisis de façon à avoir le plus petit module.

* La maille cristalline

On appelle maille la structure géométrique la plus simple qui par translation dans les trois directions de l'espace, permet de générer le réseau cristallin dans son ensemble.

La maille est généralement un parallélépipède, définie par les trois longueurs a , b , c et par les trois angles α , β , γ . a , b et c constituent les paramètres de la maille.

Une maille est dite **simple** si elle ne contient qu'un **seul nœud**.

Une maille est dite **multiple** si elle contient **plusieurs nœuds**.

La plus petite maille cristalline permettant de décrire tout le cristal est appelée **maille élémentaire**.

* Le motif ou groupement formulaire

Le motif est l'entité chimique de base constituant le cristal: c'est l'atome, la molécule ou les groupements ioniques occupant les nœuds du réseau cristallin.

* La coordinence

La coordinence ou nombre de coordination d'une particule donnée représente le nombre de particules les plus proches environnant cette particule.

* Les sites cristallographiques

Les sites cristallographiques correspondent à des vides interstitiels entre les atomes. Les plus fréquents sont les sites tétraédriques délimités par 4 atomes et les sites octaédriques délimités par 6 atomes.

* L'allotropie

Un corps cristallin peut se présenter sous une, deux ou plusieurs formes correspondant à des arrangements différents des atomes molécules ou ions dans la maille. Ces différentes formes cristallines sont dites variétés allotropiques.

C'est le cas par exemple pour le diamant et le graphite qui sont deux formes ou variétés allotropiques du carbone. Le phénomène d'allotropie correspond à un changement de structure cristalline sous l'effet de la température.

* Les systèmes cristallins

La description d'un cristal se fait en utilisant un système de trois axes de coordonnées caractérisé par les longueurs a , b , c des vecteurs directeurs des axes et par les angles α , β , γ que font ces axes entre eux. Ces axes décrivent les arêtes de la maille. L'origine des axes est prise sur un nœud du réseau.

Selon la symétrie de la maille cristalline, Il existe sept systèmes cristallins (Voir cours cristallographie)

CHAPITRE 2.

LOIS DE RÉPARTITION DES ÉLÉMENTS

La Géochronologie : discipline de la géologie qui détermine l'âge des roches (datation absolue) et reconstitue les grandes périodes géologiques de l'évolution du vivant et des orogènes (datation relative).

La datation relative est basée sur les disciplines de la stratigraphie et du paléomagnétisme.

La datation absolue est basée sur les disciplines de la géochimie. Elle utilise les principes de la désintégration des isotopes radioactifs naturels présents dans un minéral ou dans une roche (Σ minéraux).

1. Classifications géochimiques

Les différents réservoirs terrestres contiennent des éléments chimiques qui s'organisent en « familles géochimiques ».

Une famille géochimique regroupe des d'éléments chimiques aux comportements proches les uns des autres.

Exemples de réservoirs géochimiques:

1. Croûte - Manteau - Noyau
2. océans - eaux de surface - eaux météoriques
3. ...

Applications pour les éléments chimiques suivants:

1. Si, Al, K, Na
2. H, K, Na
3. Cu, Yb, U

La classification la plus utilisée est celle de **Goldschmidt**

a) classification basée sur l'énergie de formation des oxydes et des sulfures.

b) cette classification distingue plusieurs grandes familles :

- les éléments lithophiles: Na, K, Si, Al, Ti, Mg, Ca
- les éléments sidérophiles: Fe, Co, Ni, Pt, Re, Os
- les éléments chalcophiles: Cu, Ag, Zn, Pb, S
- les éléments atmosphériques: O, N, H, les gaz rares

REMARQUE

La classification périodique garde toujours ses droits et les éléments d'une même colonne sont géochimiquement proches :

- éléments alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs),
- éléments alcalinoterreux (Be, Mg, Ca, Sr, Ba),
- éléments halogènes (F, Cl, Br, I),

Classification périodique des éléments: tableau de Mendeleïev

CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS

Métaux

Semi-conducteurs

Non-métaux

Gaz nobles

Lanthanides et actinides

Li : Solide à 25°C, sous 1 bar

He : Gaz à 25°C, sous 1 bar

Br : Liquide à 25°C, sous 1 bar

Tc : Obtenu par synthèse

	I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H 1																	He 2
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	Lu 71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
7	Fr 87	Ra 88	Lw 103	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	Uun 110	Uuu 111	Uub 112						

Série des Lanthanides

La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70
-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------

Série des Actinides

Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102
-----------------	-----------------	-----------------	----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	------------------	------------------	------------------

Les éléments atmosphériques (O, N, H, les gaz rares) se concentrent dans l'atmosphère.

Famille des éléments atmosphériques

I												VIII					
H											He						
II											III	IV	V	VI	VII		
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	4											5	6	7	8	9	10
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
11	12											13	14	15	16	17	18
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
55	56	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Fr	Ra	Lw	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uuu	Uuu	Uub						
87	88	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112						
Série des Lanthanides		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		
Série des Actinides		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		
		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70		
		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102		

Les éléments sidérophiles (Fe, Co, Ni, Pt, Re, Os) associés au fer, ils s'accablent dans le noyau terrestre.

Famille des éléments sidérophiles

I																	VIII						
1 H																	2 He						
3 Li	4 Be																	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg																	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr						
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe						
55 Cs	56 Ba	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn						
87 Fr	88 Ra	103 Lw	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub												
Série des Lanthanides		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb								
Série des Actinides		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No								

Les éléments chalcophiles (Cu, Ag, Zn, Pb, S) forment aisément des sulfures.

Famille des éléments chalcophiles

I																	VIII						
1 H																	2 He						
3 Li	4 Be																	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg																	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr						
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe						
55 Cs	56 Ba	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn						
87 Fr	88 Ra	103 Lw	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub												
Série des Lanthanides		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb								
Série des Actinides		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No								

Les éléments lithophiles (Na, K, Si, Al, Ti, Mg, Ca) se concentrent en général dans les minéraux cardinaux de la croûte et du manteau.

Famille des éléments lithophiles

	I																		VIII							
1	H																									
2	Li	Be											B						F							
3	Na	Mg											Al	Si						Cl						
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn																			
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb		Tc																			
6	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W																				
7	Fr	Ra	Lw	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub														
													Série des Lanthanides													
													La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
													57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
													Série des Actinides													
													Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
													89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102

Les éléments lithophiles :

Deux tendances sont distinguées dans la famille des éléments lithophiles:

Les éléments volatils et les éléments réfractaires

Dans les processus de fusion ou de cristallisation (processus géologiques essentiels et majeurs):

1. les éléments lithophiles volatils se concentrent préférentiellement des liquides (fusion) ou les premiers cristaux (cristallisation). **Exemple** : le K ou le Na sont des éléments lithophiles.
2. les éléments réfractaires se concentrent dans les résidus solides (fusion) ou les dans les derniers cristaux (cristallisation). **Exemple** : le Mg ou le Cr sont des éléments réfractaires.

Par conséquence, au cours des temps géologiques, des différences géochimiques relativement importantes sont apparues:

1. le manteau et la croûte (refroidissement, convection)

2. la croûte continentale (préservation) et la croûte océanique (recyclage).

Les autres planètes du système solaire :

1. Les roches extra-terrestres sont classées de la même manière que les roches terrestres.
2. Sur une planète, le manque d'atmosphère (Lune, Mars, ...) et l'absence d'eau limitent les mécanismes de transport et d'érosion. Les phénomènes sédimentaires se sont donc très de faibles amplitudes sur les planètes et satellites qui ressemblent à la terre.
3. Il existe **2 types de météorites: les achondrites et les chondrites (85%)**. Ces roches n'ont pas d'équivalent terrestre car elles correspondent à des témoins très anciens de la formation du système solaire: la phase nébuleuse. Les chondrites sont formées par condensation des gaz de la nébuleuse solaire et de gouttelettes de liquides silicatés. En géochimie, elles représentent « la Terre initiale ».

Comportement des éléments et réservoirs géochimiques

Du point de vue géochimique, les principaux réservoirs terrestres sont:

1. les roches ignées ou endogènes (basalte, granite, gabbro, ...)
2. les roches sédimentaires (pélite, calcaire, grès, ...)
3. les roches métamorphiques (schiste, marbre, gneiss, ...)

Les roches ignées ou endogènes sont issues de processus magmatiques: la fusion partielle et la cristallisation fractionnée.

Les roches sédimentaires se forment avec l'accumulation de particules détritiques et biologiques ou par précipitation chimique majoritairement au fond des océans mais également à la surface des continents.

Les roches métamorphiques résultent de la transformation des deux types de roches précédentes. Il s'agit d'une « cuisson » à haute température, sous pression et en présence de fluides aqueux.

II. LES ELEMENTS MAJEURS

Les éléments majeurs constituent les minéraux primaires ou cardinaux

O : l'**oxygène** est présent dans tous les réservoirs terrestres.

Si : le **silicium** associé à 4 atomes d'oxygène constitue un tétraèdre qui est l'élément de base de la famille minéralogique principale et prédominante dans

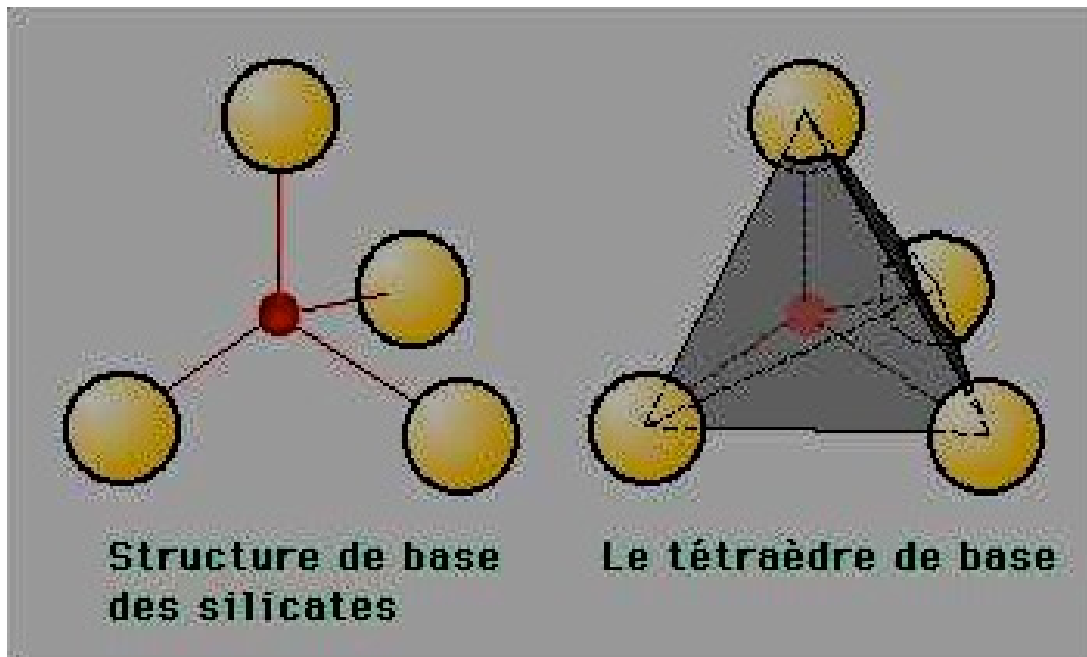
la croûte et le manteau: les silicates.

1. la teneur en silicium des minéraux est à la base de la classification des roches endogènes ou ignées.

2. l'acidité minérale (% en Si) est :

- faible dans les minéraux du Manteau (olivines, pyroxènes, amphiboles)
- forte dans les minéraux de la Croûte Continentale (micas, feldspaths, quartz).

Oxygène (O)	46,6 %	~75 %
Silicium (Si)	27,7	
Aluminium (Al)	8,1	
Fer (Fe)	5,0	
Calcium (Ca)	3,6	
Sodium (Na)	2,8	
Potassium (K)	2,6	
Magnésium (Mg)	2,1	
... les autres	1,5	



Mg et Fe, particulièrement abondants dans les roches du Manteau et les roches métamorphiques.

Ca, surtout présent dans les roches magmatiques (fusion continentale et manteau) et les carbonates sédimentaires.

Al, fréquent ou se concentre dans:

- les nombreux primaires ou cardinaux car il entre en substitution avec le silicium (Si) dans le tétraèdre de base des silicates (SiO_4).

- les minéraux argileux des roches sédimentaires et dans les micas des roches métamorphiques (biotite, muscovite).

K et Na, concentrés dans les liquides magmatiques initiaux. On les retrouve donc dans les premiers cristaux issus de la cristallisation fractionnée.

Les lois du fractionnement géochimique conduisent à l'apparition des différents réservoirs terrestres dans lesquels les éléments chimiques se répartissent différemment.

Trois processus géologiques majeurs ont permis de constituer ces réservoirs terrestres (dans l'ancien) et contrôlent leur évolution (actuelle).

PG1 : fusion des roches (magmatisme mantellique et métamorphisme)

PG2 : cristallisation des magmas (magmatisme et métamorphisme)

PG3 : érosion et sédimentation

PG1 + PG2 : géodynamique interne, énergie de la Terre (chaleur interne et radioactivité).

PG3 : géodynamique externe, énergie du Soleil.

Sur la durée des temps géologiques, les conséquences sont:

- 1. Le manteau** montre un enrichissement en éléments réfractaires (Mg et Cr), et un appauvrissement en éléments fusibles (Na, K, Al, Ca, et Si). Le manteau est un réservoir à caractère résiduel.
- 2. La croûte continentale** montre un enrichissement en éléments fusibles ou volatils, présents dans les feldspaths, le quartz et les minéraux micacés.
- 3. Les océans** sont enrichis en cations solubles (Na, K, Ca) et en anions solubles (Cl, SO_4).

Les roches sédimentaires détritiques concentrent les éléments insolubles et fusibles (Si, Fe et Al) représentés par le quartz et les minéraux argileux.

III. les éléments mineurs ou en traces

Lorsqu'un élément chimique donné se trouve en faible ou très faible quantité dans un milieu géologique son comportement dans les édifices cristallins des minéraux est particulier, il peut :

- participer à la structure en se substituant (substitution ionique)
- être piégé dans les interstices, les défauts du réseau cristallin (incorporation)

Parmi, les éléments chimiques souvent trouvés sur la forme de traces, 2 catégories d'éléments traces sont distingués :

- les éléments **LILE** ou « Large-Ion Lithophile Elements »
- les éléments **HFSE** ou « High Field-Strength Elements »

Les éléments LILE sont des ions de grande taille à faible charge (K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ba^{2+} , ces éléments :

- pénètrent difficilement dans les minéraux essentiels ou cardinaux.
- se concentrent dans les liquides résiduels magmatiques (cristallisation fractionnée de Bowen).

Les éléments HFSE sont des ions de très petite taille à très forte charge (Zr^{4+} , Nb^{4+} , Th^{4+} , U^{4+}), ces éléments :

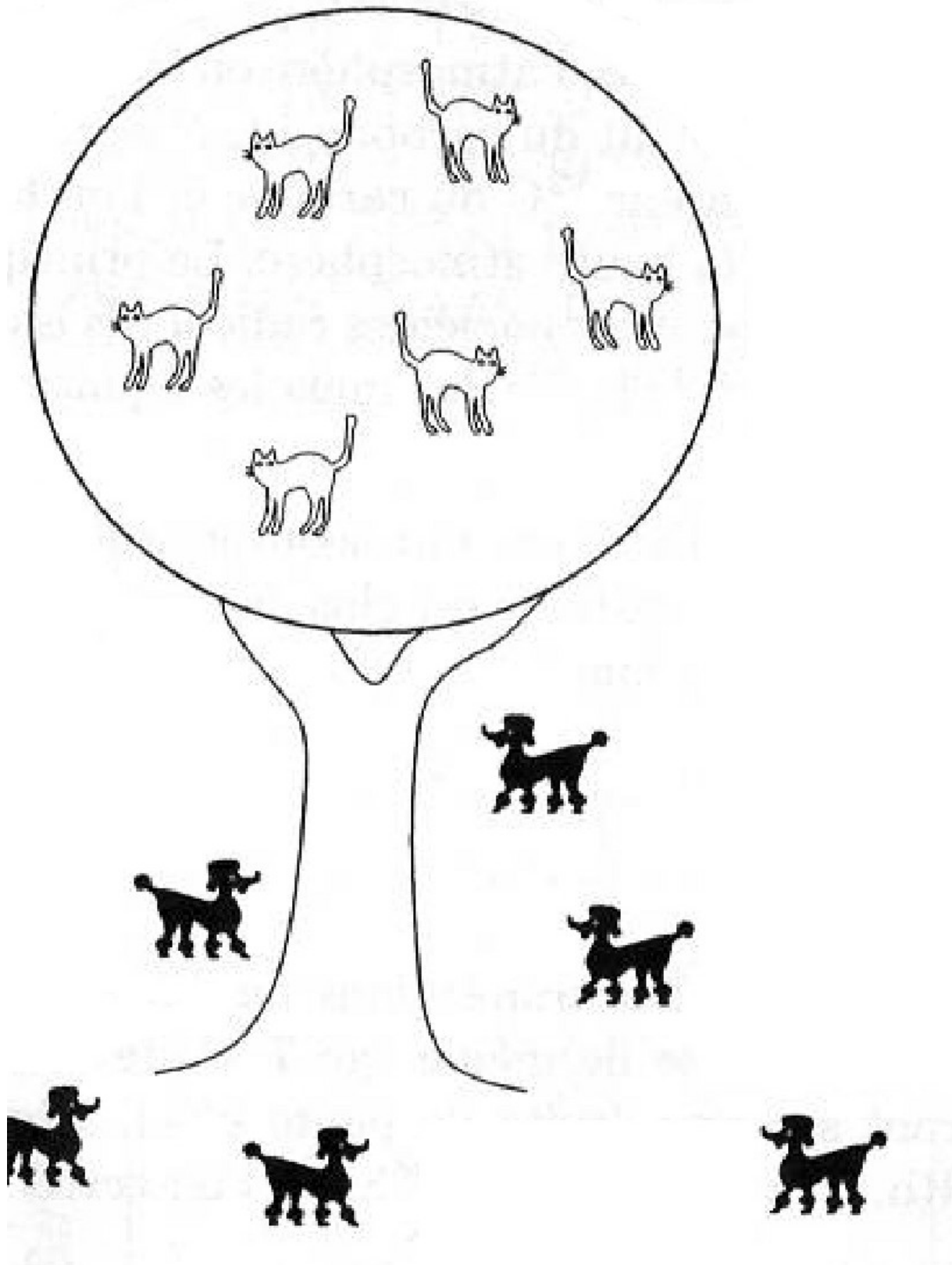
- développent un fort champ électrostatique impropre à la substitution avec les éléments majeurs dans les minéraux ordinaires.

Exemple de l'incorporation de l'Ytterbium (Terres Rares) lors de la précipitation d'un calcaire marin: Yb^{3+} (0.99 Å) \approx Ca^{2+} (1.00 Å).

La substitution n'est possible que paire à paire : $(Ca^{2+}, Ca^{2+}) \Leftrightarrow (Yb^{3+}, Na^+)$

De manière contradictoire, les éléments LILE ou HFSE sont des éléments qui s'accumulent dans la croûte continentale terrestre.

Fractionnement élémentaire



Les éléments chimiques ayant des comportements différents tendent lentement à se séparer l'un de l'autre pour rejoindre un milieu géochimique stable.

Exemples:

1. le plomb (Pb) reste dans la croûte terrestre (lithophile comme Si, Al, Fe, Mn, ...)
 2. le carbone (C) rejoint l'état gazeux (atmosphère comme N, O, Cl, ...).
1. Dans les objets géologiques, **lorsqu'un élément donné présente une concentration inférieure à 1-2%, on utilisera le terme d'élément mineur.**
 2. Lorsqu'il s'agit de mesurer des seuils de concentration de l'ordre du *ppm*, on utilisera le terme d'**élément-trace**.
3. Les seuils de concentration du *ppb* et du *ppt* qualifient l'élément comme un **élément en ultra-trace et super-trace**.

Remarque :

Un élément chimique donné peut donc avoir une qualification différente suivant l'objet géologique observé.

Exemple du carbone: le carbone est un élément chimique majeur dans les roches sédimentaires carbonatées (12%) ou dans la matière organique piégée (jusqu'à 50%). Il est un élément mineur dans les sols (0 à 6%) ainsi qu'un élément-trace dans l'atmosphère (350 ppm) ou les roches magmatiques (inférieur à 10 ppm).

Règles de Goldschmidt

Première règle

Pour que deux ions puissent se remplacer l'un l'autre dans un cristal, leurs rayons ioniques ne doivent pas différer de plus de 15 %. De 15 % à 30 %, la substitution peut se faire mais elle est partielle.

Deuxième règle

Les ions dont les charges diffèrent d'une unité, se substituent facilement s'il y a un couple de remplacement pour assurer l'équilibre électrique (ex. Ca^{2+} , Al^{3+} versus Na^+ Si^{4+}). Si la différence de charge est supérieure à une unité, la substitution est plus difficile.

Troisième règle

Quand deux ions peuvent occuper la même position, l'ion dont la force de liaison est la plus importante forme une liaison plus forte avec les anions environnants.

Quatrième règle

Introduite par Ringwood en 1955, la quatrième règle affirme que la substitution

peut être difficile même si les critères de rayon ionique et charge sont satisfaits, mais que les ions en concurrence ont des électronégativités différentes et forment des liaisons avec un caractère ionique différent.

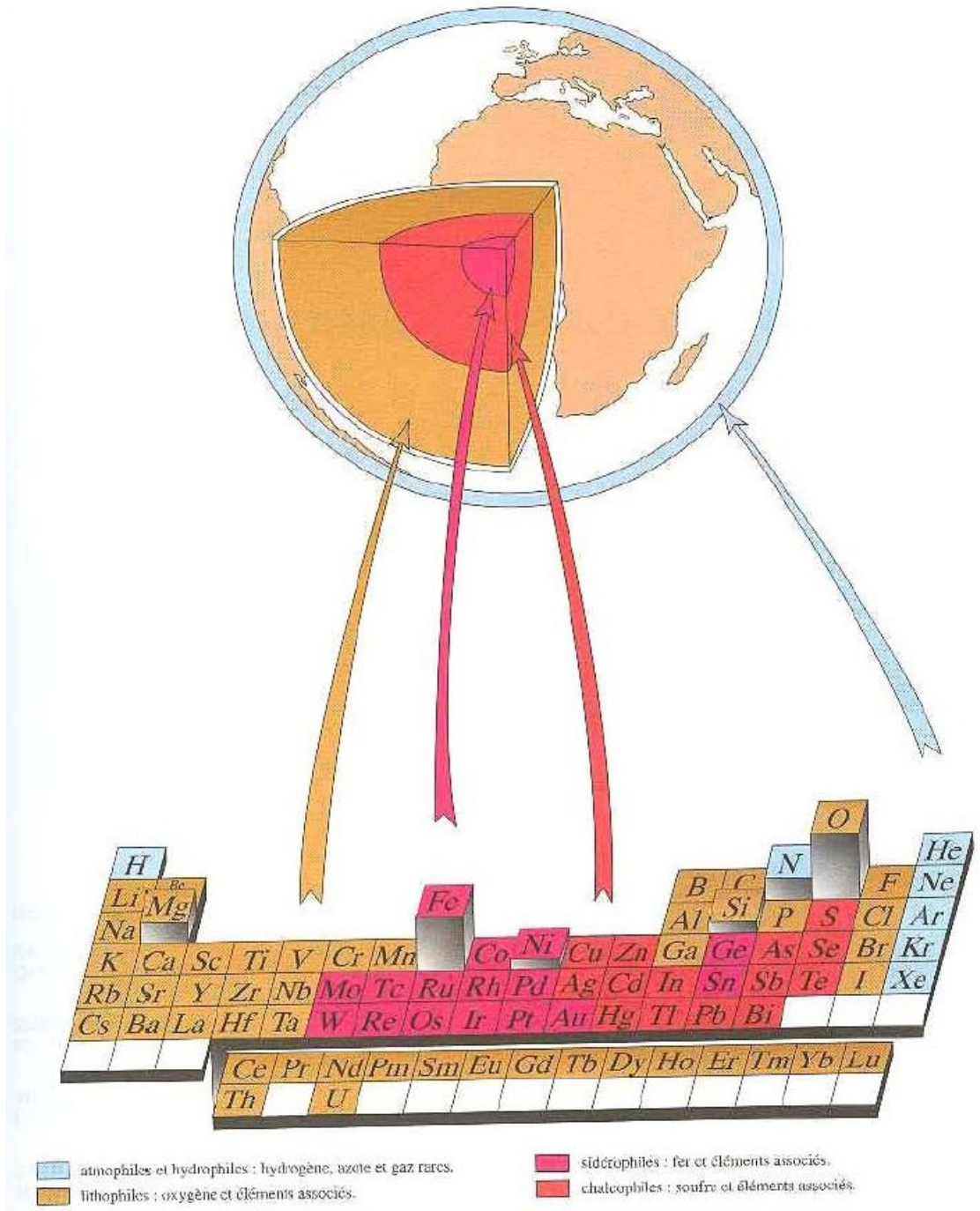
Exemple. Cu^+ devrait se substituer facilement au Na^+ dans les minéraux de sodium, mais en fait on n'observe pas cette substitution à cause de la différence d'électronégativité (cuivre = 1,9, sodium = 0,93).

IV. Classification des substitutions

(Concerne uniquement la façon dont les éléments traces (< 1 %) se distribuent dans la structure cristalline en remplaçant l'élément majeur.)

On classe les substitutions en trois types (^[N] signifie nombre de coordination N) :

1. Camouflage : l'élément minoritaire a la même charge et un rayon ionique proche de l'élément qu'il va remplacer. *Exemple.* $^{[6]}\text{Hf}^{4+}$ (0,85 Å) remplace fréquemment $^{[6]}\text{Zr}^{4+}$ (0,86 Å) dans le minéral zircon, ZrSiO_4 . L'hafnium ne forme pas de minéraux spécifiques, car son abondance est seulement de 1 % à 3 % de celle du Zr. Ga^{3+} (^[6] : 0,61 Å; ^[8] : 0,76 Å) remplace fréquemment Al^{3+} (^[6] : 0,53 Å; ^[8] : 0,675 Å) par exemple dans les micas.
2. Capture : un élément entre préférentiellement dans un cristal, car sa force de liaison est plus importante que celle de l'élément majeur. L'élément minoritaire a un rayon ionique proche mais une charge supérieure ou la même charge avec un rayon ionique inférieur. *Exemple.* Ba^{2+} (^[6] : 1,49 Å; ^[8] : 1,56 Å) et Sr^{2+} (^[6] : 1,32 Å; ^[8] : 1,40 Å) peuvent remplacer K^+ (^[6] : 1,52 Å; ^[8] : 1,65 Å) dans les feldspaths grâce à leurs forces de liaison. La substitution est couplée avec le remplacement de $^{[4]}\text{Si}^{4+}$ (0,40 Å) pour $^{[4]}\text{Al}^{3+}$ (0,53 Å), pour maintenir la neutralité électrique.
3. Admission : il s'agit de l'entrée d'un ion étranger qui a une force de liaison moins importante de l'ion majeur ; l'élément minoritaire a un rayon ionique proche mais une charge inférieure ou la même charge avec un rayon ionique supérieur. *Exemple.* La force de liaison de Rb^+ (^[6] : 1,66 Å; ^[8] : 1,75 Å) est plus faible de celle de K^+ (^[6] : 1,52 Å; ^[8] : 1,65 Å), mais peut le remplacer dans les feldspaths. En revanche, la substitution est plus difficile si l'ion à remplacer est Na^+ (^[6] : 1,16 Å; ^[8] : 1,32 Å) à cause de la différence plus importante des rayons ioniques. De même, Sr^{2+} (^[6] : 1,32 Å; ^[8] : 1,40 Å) peut facilement remplacer Ca^{2+} (^[6] : 1,14 Å; ^[8] : 1,26 Å), mais non pas Mg^{2+} (^[4] : 0,71 Å; ^[6] : 0,86 Å; ^[8] : 1,03 Å).



COURS DE GÉOCHIMIE GLOBALE (LICENCE 2)

Chapitre 4

PROCESSUS GEOCHIMIQUES

1. Notion de coefficient de partage

La modélisation quantitative de l'origine d'une roche ou d'une suite de roches magmatiques peut être traitée par les méthodes suivantes :

- Calcul du taux de fusion partielle et la paragenèse minérale ;
- Calcul de la fraction du liquide restant dans le cas de la cristallisation fractionnée ;
- Calcul du coefficient de partage solide/liquide

Le comportement des éléments majeurs et des éléments en traces durant l'évolution des magmas varie en fonction de leur affinité pour les phases cristallines ou liquides. Le coefficient de partage pour un élément est défini de la manière suivante :

$$D_{\text{minéral/liquide}} = \frac{C_s}{C_L} = \frac{\text{Concentration dans le minéral}}{\text{Concentration dans le liquide}}$$

Les coefficients de partage des éléments en traces entre les différents minéraux constituant d'une roche et les liquides varient fortement. Certains éléments ou groupes d'éléments peuvent être utilisés afin d'identifier les minéraux impliqués dans divers processus magmatiques.

Les coefficients de partage dépendent des compositions du minéral et du liquide, de la température, et dans une moindre mesure de la pression.

2. Eléments incompatibles et éléments compatibles

a. Les éléments avec $D \ll 1$ sont appelés **incompatibles**.

Ces éléments sont préférentiellement concentrés dans le liquide lors de la fusion partielle d'une roche ou de la cristallisation fractionnée d'un magma. Ces

éléments sont incompatibles vis-à-vis de minéraux typiques du manteau (olivine, spinelle, pyroxène, grenat). Ils ont un caractère lithophile. Dans la littérature anglaise, on les retrouvera sous le terme de *large ion lithophile element*, éléments à grand rayon ionique, (LILE ; K, Rb, Sr, Ba, terres rares légères (light REE), Th, U, Cs) ou *High Field Strength Elements*, éléments à faible rayon ionique, mais à fort potentiel ionique (HFSE ; Ti, Zr, Nb, Ta, Hf).

b. Les éléments avec $D > 1$ sont appelés **compatibles**.

Lors de la fusion partielle d'une roche, ces éléments sont préférentiellement retenus dans les minéraux résiduels. Lors de la cristallisation fractionnée, ils sont préférentiellement extraits du liquide et incorporés dans les minéraux qui se forment.

3. Cristallisation fractionnée

Prenons le cas de la cristallisation fractionnée dans une chambre magmatique, à savoir dans un réservoir fermé. Dans les modèles de chambre magmatique, certains minéraux se déposent sur le plancher, les bords et même le toit de la chambre. Ces minéraux sont ainsi retirés du liquide et ne sont plus en contact avec celui-ci; il n'y a plus d'échange chimique entre ces cristaux et le liquide.

4. Fractionnements magmatiques

Les différences de teneurs en éléments en traces dans les différents termes d'une suite de roches magmatiques tiennent aux effets superposés : 1) de la fusion partielles et 2) de la cristallisation fractionnée ; peuvent s'ajouter les éventuelles 3) hétérogénéités de sources et 4) assimilations d'encaissant.