

Quelques aspects de la géochimie des éléments traces*

par Jacques Faucherre

(Professeur à l'Université de Paris VII)



Le problème majeur pour le géologue aussi bien que pour le géochimiste est de reconstituer l'histoire d'une roche. Le géologue observe, décrit les phénomènes au niveau de la croûte terrestre et effectue des corrélations, le géochimiste tente de justifier ces corrélations à l'aide des lois de la chimie. L'un observe, l'autre tente d'expliquer. Ce type de préoccupation débouche sur la recherche des lois qui ont présidé à la répartition et surtout à l'accumulation de tel ou tel élément chimique dans des sites géographiques particuliers depuis la naissance de la terre ($4,7 \cdot 10^9$ années). Ces lois seront évidemment le guide privilégié du prospecteur à la recherche de gisements cachés.

Dans quelle mesure les éléments traces et leur répartition dans la nature peuvent-ils nous renseigner sur l'histoire des roches, tel est le but de cet exposé.

Qu'entend-on tout d'abord par « éléments traces » ? Ce sont, tout à la fois, des éléments « traceurs », indicateurs d'un processus physico-chimique donné, et des éléments « en traces », qui entrent en substitution, à faible teneur, dans le réseau cristallin d'un minéral majeur avec lequel il forme une solution solide. Ainsi le bore, remplaçant le silicium dans le réseau de certains silicates, est un élément trace. Par contre ce même élément, minéralogiquement exprimé dans le borax ou le colemanite sédimentaire, ne constitue plus un élément trace.

La géochimie d'un élément trace sera donc régie par la tendance de ce dernier à entrer en substitution dans certains sites du réseau cristallin d'un minéral majeur. Si on peut mettre en évidence au laboratoire une relation quantitative entre les conditions physico-chimiques de formation d'un minéral (température, pression, pH, potentiel Redox, etc.) et la tendance à la substitution d'un élément trace,

* Conférence présentée au cours du Colloque de géochimie de Reims, le 10 octobre 1973.

exprimée par son coefficient de partage, inversement, la teneur d'un élément trace dans une roche permettra de reconstituer les conditions physico-chimiques de genèse de cette roche (traceurs petrogénétiques).

Nous allons voir, à l'aide d'un certain nombre d'exemples, choisis dans les publications françaises récentes, comment cette tendance à la substitution d'un élément trace peut être traitée théoriquement et exploitée pratiquement.

I. Répartition des lanthanides et genèse des montagnes et mers lunaires

Les propriétés chimiques des Lanthanides étant très voisines, ces éléments suivront une voie identique au cours de l'histoire géochimique de la terre, et, en particulier, au cours de la différenciation magmatique (cristallisation fractionnée des minéraux au cours du refroidissement d'un magma de silicates fondus). Ainsi dans la plupart des roches, l'abondance de terres rares, normée à celle des chondrites (météorites considérées comme une image du manteau de la terre non différencié) est représentée par une droite voisine d'une parallèle à l'axe des abscisses et dont l'ordonnée est d'autant plus grande que la roche a cristallisé dans les phases les plus ultimes de cristallisation du magma. En effet le rayon ionique des Lanthanides étant très différent de celui des cations majeurs des silicates (Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Al^{3+}), ces éléments n'auront pas tendance à se substituer aux éléments majeurs, s'enrichiront progressivement dans le liquide au cours de la cristallisation et ne seront entraînés dans le solide qu'au cours de la dernière phase de cristallisation du magma.

Un seul élément lanthanidique fait exception à cette règle : l'euporium. Cet élément, en effet, présente deux degrés d'oxydation Eu^{3+} et Eu^{2+} dont le potentiel redox très faible ($E_0 = -0,40$) est néanmoins accessible dans les conditions naturelles. Or, Eu^{2+} présente un rayon voisin de celui du calcium, si bien qu'il sera facilement entraîné lors de la cristallisation des plagioclases calciques (alumino silicates de calcium).

Retenons de ce préambule que :

- a) l'abondance des lanthanides dans une roche, par rapport à celle des chondrites, est d'autant plus grande que cette roche représente une phase plus avancée de la cristallisation du magma ;
- b) si la cristallisation se produit en milieu très réducteur, l'euporium présentera une anomalie positive par rapport aux autres terres rares lorsque les plagioclases calciques (anorthite) cristalliseront.

C'est à partir de ces données que le mode de genèse des mers et montagnes lunaires a pu être démontré. Ainsi, à la fin de 1971, les vols de Apollo 14 et 15 avaient apporté des renseignements sur la nature minéralogique et l'âge des mers lunaires, mais aucun vaisseau spatial ne s'était encore posé sur les montagnes. Nos connaissances, à cette époque, étaient les suivantes : les mers sont des basaltes âgés de $3,4 \cdot 10^9$ années, dont la teneur en Lanthanides, élevée, présente une anomalie négative importante en Euporium. Ces mers lunaires sont recouvertes d'une couche épaisse de poussières, d'âge plus ancien, dont la teneur en Lanthanides et l'anomalie négative en euporium sont plus faibles que celles de laves basaltiques sous-jacentes (figure 1).

A partir de ces données, C. J. Allègre et son équipe émettent l'hypothèse suivante :

- a) les poussières des mers lunaires sont un mélange de particules minérales provenant à la fois de l'érosion des

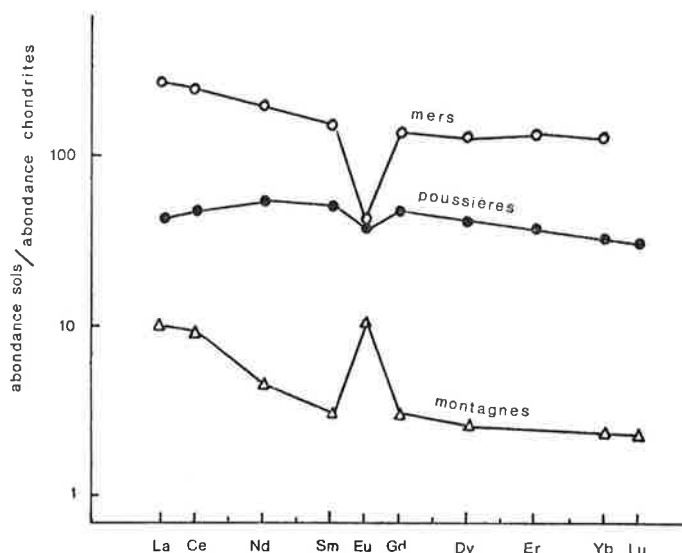


Figure 1. Terres rares des sols lunaires.

basaltes sous-jacents et des montagnes voisines. Leur âge, leur abondance en terre rare et leur anomalie en Europium devraient donc être intermédiaires entre ceux des mers et ceux des montagnes ;

b) les montagnes sont le résultat d'une différenciation primitive de la Lune, conduisant à une enveloppe externe riche en plagioclase calcique, responsable d'une anomalie positive en Euporium (figure 1). Leur âge devrait être voisin de celui de la terre et du système solaire ;

c) les mers lunaires résultent d'une émission locale de laves basaltiques provenant d'un volcan plus récent ($3,4 \cdot 10^9$ années). Ce phénomène constituant un stade plus avancé de la différenciation magmatique, l'abondance des Lanthanides devrait être supérieure à celle des montagnes, et l'euporium, épuisé lors de la première phase de cristallisation (formation primitive des montagnes) devrait présenter alors l'anomalie négative déjà connue.

Début 1972, les premiers échantillons des montagnes lunaires ramenés par la sonde soviétique Luna 20, sont analysés par M. Loubet, J. L. Birc et C. J. Allègre (1). Ces analyses sont en bon accord avec la précédente hypothèse : ces échantillons sont, en effet, constitués par des associations anorthosite-gabbro riches en plagioclase calcique, leur âge, déterminé par la méthode $87\text{Rb}/87\text{Sr}$, est $4,6 \cdot 10^9$ années, leur teneur en lanthanides est faible et leur courbe d'abondance présente une anomalie positive très nette en Euporium (figure 1).

La détermination de la variation des teneurs d'éléments traces tels que les lanthanides dans les roches lunaires a donc permis de montrer que les montagnes lunaires sont le socle d'origine de la lune et que les mers ne sont que des volcans apparus plus d'un milliard d'années après la genèse de la lune. Avec les données isotopiques du Rb/Sr , et U/Pb , il a été nécessaire récemment d'émettre d'autres conditions, et le modèle est actuellement un peu plus compliqué. Mais, néanmoins, ces hypothèses de départ se sont avérées vérifiées globalement.

II. Répartition des éléments de transition dans les roches ignées et théorie du champ cristallin Applications métallogéniques

Le phénomène de « différenciation magmatique » comprend plusieurs phases correspondant à la cristallisation fractionnée, à partir d'un magma fluide, de différents types de silicates dans l'ordre de leur

point de fusion. Schématiquement on peut distinguer trois phases :

a) Phase magmatique primaire au cours de laquelle cristallisent les roches dites « ultrabasiques » telles que les périodites puis « basiques » telles que les basaltes et gabbros. Ces roches sont riches en ortho et méta silicates : olivines $(Mg, Fe^{II})_2SiO_4$ et pyroxènes $(Mg, Fe^{II})SiO_3$. Ce sont les plus pauvres en silicium (les géologues ont l'habitude de classer les silicates d'après leur teneur en silice : plus une roche est riche en SiO_2 , plus elle est dite « acide »). Par gravité, ces minéraux se rassemblent à la base de la chambre magmatique et se trouvent donc toujours situés dans la partie la plus profonde d'une série magmatique.

b) Phase orthomagmatique correspondant à la cristallisation générale de silicates et alumino-silicates : pyroxènes SiO_3^{2-} , amphiboles $Si_4O_{11}^{6-}$, feldspaths $AlSi_3O_8$ et micas $AlSi_3O_{10}^{5-}$, les cations Ca , Na^+ et K^+ étant majoritaires. Les principales roches correspondantes sont les syénites et les granites.

c) Phase pegmatitique au cours de laquelle cristallisent les silicates résiduels où se concentrent les éléments de faible abondance qui n'ont pas été entraînés dans les premières phases en raison de leur rayon ionique ou de leur pouvoir polarisant. Citons : Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , B^{3+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , PO_4^{3-} , F^- , La^{3+} , etc.

Partant de ces données, on peut se demander comment se comportent les éléments de transition de la 4^e période à l'état de trace au cours de ces différentes phases de cristallisation. Logiquement l'effet de champ cristallin ne doit pas être étranger à ce phénomène. On sait, en effet, qu'il est possible de déterminer l'énergie de stabilisation Δ dans un site octaédrique des ions de transition à partir de la configuration électronique des orbitales d de ces ions. C'est ainsi que des ions possédant 0,5 ou 10 électrons d ne subissent pas l'effet de champ des ligands et ne seront pas, en conséquence, stabilisés dans les sites octaédriques des silicates. C'est le cas de Ti^{4+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^+ ou Zn^{2+} . Par contre les éléments possédant 1 ou 6 électrons (Ti^{3+} , Fe^{2+}) seront faiblement stabilisés, ceux qui possèdent 2 ou 7 électrons d (V^{3+} , Co^{2+}) seront un peu plus stabilisés, ceux qui présentent 3 ou 8 électrons (V^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+}) seront les plus stabilisés dans un site octaédrique. Enfin, dans le cas des configurations en d^4 ou d^9 (Cr^{2+} , Cu^{2+}) un phénomène supplémentaire intervient dans la stabilisation en raison de la distorsion du polyèdre d'anions par effet Jahn-Teller. On voit, figure 2, que le diagramme de variation de l'énergie de stabilisation en fonction du numéro atomique des éléments de transition, a grossièrement la forme d'un M.

Au cours d'une cristallisation fractionnée de silicates, telle que celle d'un magma, les ions les plus stabilisés dans les sites octaédriques (Cr^{3+} , Ni^{2+}) devraient être retenus dans le solide et, par voie de conséquence, être appauvris dans le liquide au fur et à mesure que progresse la différenciation magmatique. Par contre les ions qui ne subissent pas l'effet de champ des ligands (Mn^{2+} , Ti^{4+} , Cu^+) devraient rester dans la phase liquide et n'être entraînés dans la phase solide que dans la dernière phase de cristallisation du magma. En conséquence si on trace le diagramme donnant l'abondance des éléments de transition dans une roche par rapport à leur abondance dans les chondrites, prises comme référence d'une roche non différenciée, en fonction du nombre atomique des éléments de transition,

on devrait trouver une corrélation négative avec les courbes de la figure 2 et par conséquent obtenir des courbes en forme de W et non plus en forme de M.

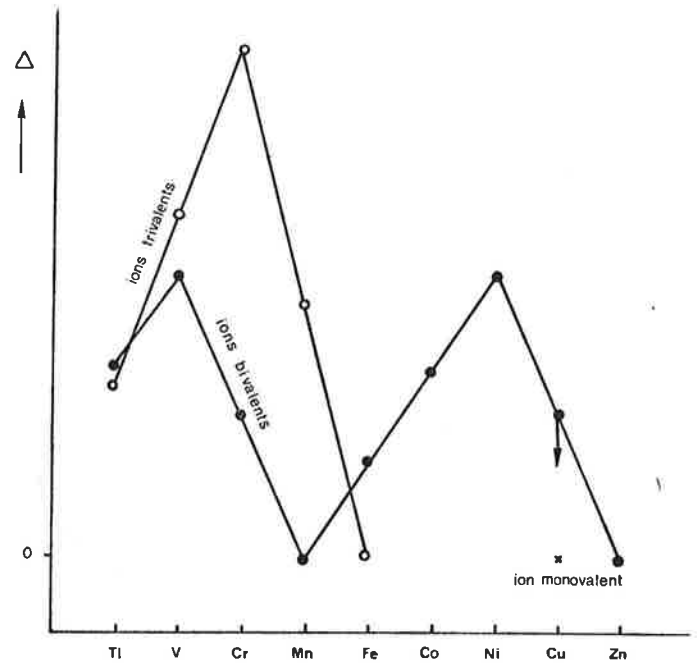


Figure 2. Énergie de stabilisation due au champ cristallin.

C'est en effet ce que C. J. Allègre, M. Javoy et G. Michard (2) ont constaté, en reportant les moyennes, à l'échelle mondiale, de l'abondance des éléments de transition dans les roches ultrabasiques, les basaltes, les syénites et les granites, qui, nous l'avons vu, sont, dans cet ordre, des roches de plus en plus différenciées par rapport au magma originel. On vérifie bien (figure 3) un appauvrissement général par rapport aux chondrites des éléments de transition les plus sensibles au champ cristallin, ainsi qu'une distribution en forme de W avec des minimas pour Cr et Ni et des maximas pour Ti, Mn et Cu, qui se placent approximativement sur une droite de pente faible. On note d'autre part que la différence entre cette droite et les minimas est de plus

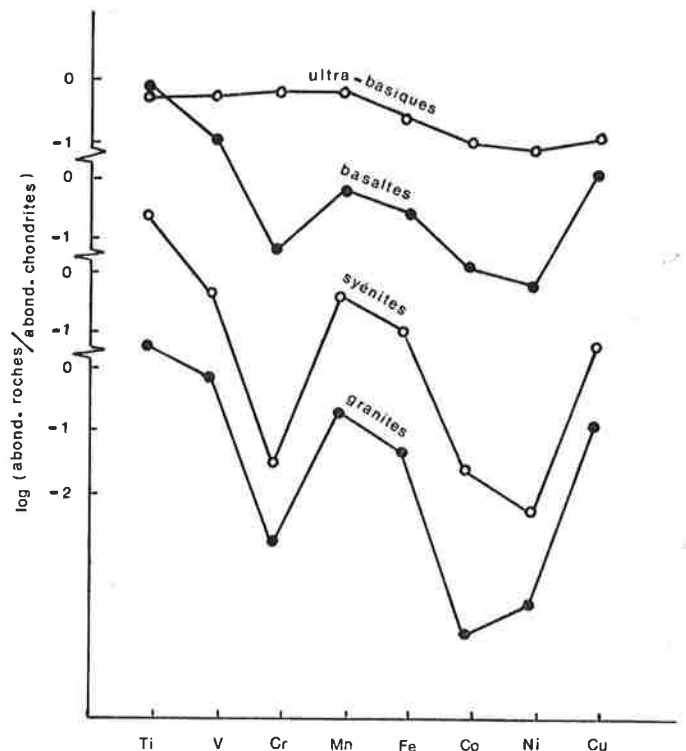


Figure 3. Diagramme d'évolution des éléments de transition pour la moyenne de quelques roches terrestres (par rapport aux chondrites).

en plus accusée, des roches ultrabasiques aux granites, au fur et à mesure de la progression de la différenciation magmatique.

A une échelle géographiquement plus locale, on retrouve le même phénomène aussi bien dans les roches du complexe volcanique de la Skaergaard intrusion au Groënland (figure 4) que dans celles de Hawaï ou de Paresis en Afrique du Sud.

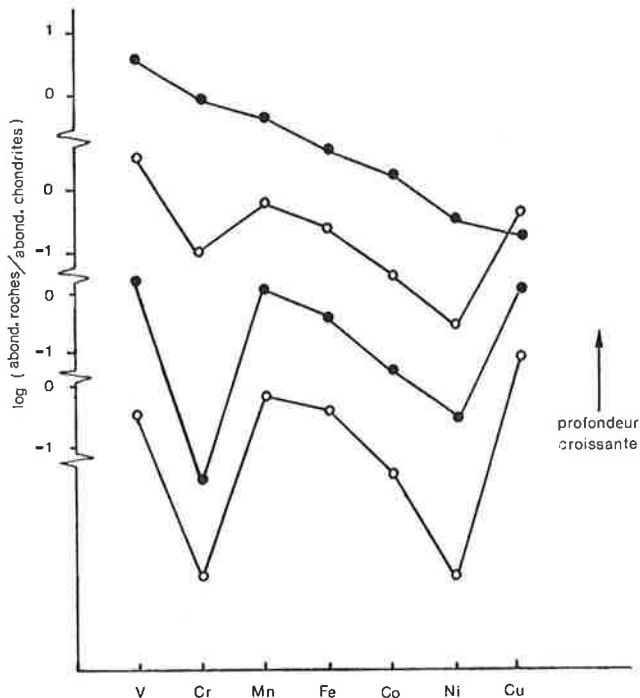


Figure 4. Diagramme d'évolution des éléments de transition dans les roches de la Skaergaard Intrusion par rapport aux chondrites.

On voit donc que le fractionnement relatif des éléments de transition dans les processus de la différenciation magmatique est en bon accord avec les lois dictées par l'effet du champ cristallin.

A partir de cette règle, il est possible de déduire certaines conséquences pratiques :

1° Le nickel ou le chrome pourront être utilisés comme indicateurs du début d'une différenciation magmatique. Il suffira de déterminer la variation de leur teneur dans une série de roches ignées. On peut s'attendre, par exemple, à ce que les basaltes soient plus riches en nickel que les tholéiites.

2° Si on admet que la formation d'un gisement métallique n'est autre qu'un filtrage sélectif des éléments chimiques en raison du fractionnement de ces derniers lors de la différenciation magmatique, il serait logique de penser que l'effet de champ cristallin ne soit pas étranger à la nature des éléments associés dans un gisement.

Ainsi il est bien connu des métallogénistes [Routhier (3)] que les éléments de transition se groupent de différentes manières pour donner naissance à des « provinces métallogéniques ». On en connaît deux types :

a) provinces où sont séparées des associations Ni, Co, Cr d'une part, Ti, V, Mn, Fe d'autre part, le cuivre pouvant appartenir, suivant les cas, à l'une ou l'autre famille. On peut voir, figure 5, que la séparation de ces deux types d'associations se fait en fonction de l'énergie du champ des ligands.

Le cuivre, sous forme Cu^{2+} ou Cu^+ , appartiendra à l'un ou l'autre groupe selon le potentiel redox du milieu. Il serait donc plus explicite d'intituler ce type de province : « provinces de ligands ».

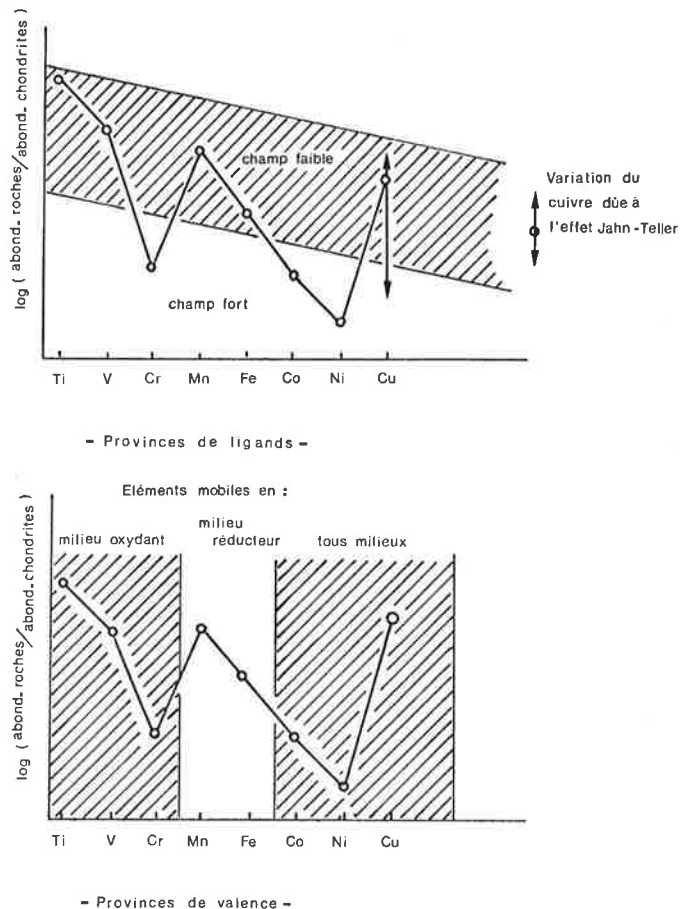


Figure 5.

b) provinces où sont séparées des associations Ti, V, Cr d'une part, Mn, Fe d'autre part, Co, Ni, Cu enfin. On peut voir, figure 5, que ces associations correspondent à une facilité plus ou moins grande des éléments à changer de valence. Le groupe Ti, V, Cr est le groupe mobile en milieu oxydant, Mn, Fe, le groupe mobile en milieu réducteur, et Co, Ni, Cu le groupe des cations mobiles quel que soit le potentiel redox du milieu.

Ce type de provinces métallogéniques correspond donc à un effet de valence. On pourrait les intituler « provinces de valence ».

En résumé, la distribution des éléments de transition dans les roches ignées étant dictée par l'effet de champ des ligands, on peut en déduire des renseignements sur l'état d'oxydation des magmas à l'époque de leur cristallisation, un lien logique avec la typologie des gisements des éléments de transition et une méthode de détermination du taux de différenciation d'un magma par la variation de la teneur en Ni ou Cr dans une série magmatique.

III. Répartition du nickel et du zinc dans les sédiments actuels de lacs volcaniques Relation avec la nature du couvert végétal environnant et généralisations paléo-climatologiques

Les exemples précédents se rapportaient à l'utilisation des éléments traces dans les processus de genèse des roches ignées, les exemples suivants se rapportent au cas des roches sédimentaires, formées au fond des mers ou des lacs, par précipitation chimique.

D'après H. Erhart (4), lorsque l'environnement d'un bassin de sédimentation est couvert de forêt, celle-ci joue le rôle de filtre séparateur vis-à-vis des ions des

roches environnantes solubilisés par les eaux climatiques. Ce sont surtout les ions alcalins et alcalino-terreux qui migrent vers le bassin de sédimentation. Tant que dure la forêt, la sédimentation ne pourra être que chimique ou biochimique (sédiments carbonatés) à partir des éléments migrants. Mais si la forêt vient à disparaître, le sol environnant n'est plus protégé et est entraîné mécaniquement à la mer : la sédimentation devient détritique. Lorsque la forêt est présente Erhart emploie le terme de période « biostasique » (équilibre biologique), de période « rhexistasique » (rupture d'équilibre) lorsqu'elle disparaît.

On conçoit que, si l'on excepte les trois ou quatre mille dernières années au cours desquelles l'homme a commis certaines destructions, la disparition de la forêt ne peut être due, au cours de l'histoire géologique, qu'à des changements climatiques importants qui détruisent l'équilibre biologique antérieur (passage d'une période chaude et humide à une période froide). Il existe donc un lien entre les périodes biostasiques ou rhexistasiques et les climats anciens (paléo-climats) régnant à la surface du globe. Ainsi, lors de la dernière période de paroxysme de chaleur (— 6 000 ans), la fusion de l'importante calotte glaciaire entraîna une augmentation générale du niveau des océans et des mers de l'ordre de 130 mètres et l'apparition d'une végétation et d'une faune abondantes au Sahara, par exemple. Il est probable, par ailleurs, que ce phénomène n'est pas étranger au « déluge » et à « l'arche de Noë » de la Bible, datés à la même époque.

Afin de reconstituer les paléo-climats, le problème se posait donc de rechercher des éléments traces sensibles au phénomène de la bio-rhexistasie. Ce sont le zinc et le nickel qui furent choisis. En effet, le zinc, ne subissant pas l'effet de champ des ligands, n'est pas stabilisé dans les sites octaédriques des silicates des roches environnantes, il migrera donc vers la mer en période biostasique et se retrouvera piégé dans les sédiments carbonatés. Par contre le nickel, stabilisé dans les sites octaédriques, ne migrera pas en période biostasique, mais se retrouvera dans les sédiments lorsque, en période rhexistasique, il sera entraîné mécaniquement au cours de l'érosion de la roche mère. Donc, théoriquement, la teneur en zinc devrait augmenter dans les sédiments en période biostasique, alors que celle du nickel devrait croître en période rhexistasique et, dans ce dernier cas, le rapport Zn/Ni devrait rester voisin de celui des roches silicates du socle d'origine.

La validité de cette hypothèse a d'abord été vérifiée sur des sédiments actuels dont on connaît l'environnement végétal.

Ainsi trois lacs du Massif Central (Pavin, Montcineyre et Bourdouze), possèdent un environnement pédrographique identique (basaltes), mais un environnement végétal différent : boisé (biostasie) ou herbeux (rhexistasie). L'analyse polarographique de Ni et Zn dans les sédiments superficiels de ces trois lacs, donne les résultats suivants :

	Pavin boisé (biostasie)	Montcineyre mi-boisé mi-herbeux	Bourdouze herbeux (rhexistasie)
[Ni]	10 à 20 ppm	15 à 40 ppm	55 à 85 ppm
[Zn]/[Ni]	3,2	2,2	1,5
Pollens de graminées, diatomées	nuls	faibles	importants

Sont aussi mentionnées dans ce tableau les teneurs en pollens de graminées et en diatomées qui construisent leur squelette de silice à partir du SiO₂ dissous dans l'eau, donc en période d'entraînement mécanique des silicates des roches environnantes. On constate que, conformément à l'hypothèse précédente, les teneurs en nickel, pollens et diatomées sont d'autant plus fortes que l'environnement végétal est moins boisé.

Notons que l'analyse de la teneur en Zn et Ni dans les sédiments non plus superficiels mais profonds de ces lacs prouvent que le paysage n'a pas changé à Pavin et Bourdouze depuis leur origine. Par contre à Montcineyre, on constate une diminution du rapport [Zn]/[Ni] dans les sédiments d'âge inférieur à 2 000 ans, attestant un déboisement, dont l'homme est probablement responsable à cette époque.

Ce caractère indicateur de bio-rhexistasie et, par conséquent, des paléo-climats, du nickel, a été étendu au cas des sédiments plus anciens. C'est ainsi que M. Treuil, J. Faucherre et J. C. Macquar (5) ont montré sur les séries stratigraphiques du Trias et du Jurassique des Causses que les niveaux riches en détritiques et en argiles (périodes rhexistasiques) tels que Bajocien, Aalénien, Rhetien et Trias supérieur, sont riches en nickel (> 40 ppm); par contre, les niveaux carbonatés correspondant à une sédimentation chimique calme (période biostasique) tels que Bathonien, Hettangien, Trias inférieur, sont pauvres en nickel (< 4 ppm). Ces auteurs ont complété ces résultats par une étude en laboratoire du piégeage compétitif du nickel et du zinc par adsorption sur les argiles et par coprécipitation avec CaCO₃. Les coefficients de partage ainsi déterminés prouvent que c'est le zinc qui est le mieux retenu sur les carbonates par coprécipitation et le nickel sur les argiles par adsorption.

IV. Répartitions et corrélations du zinc, du nickel et du cadmium et conditions physico-chimiques de genèse d'un gisement sédimentaire de blende-galène Application à la prospection du zinc

Plusieurs gisements de galène (PbS), blende (ZnS) sont connus dans l'hettangien des Causses. Ces minéralisations sont ou ont été exploitées. Afin de comprendre pourquoi des concentrations élevées de zinc et de plomb apparaissent en certains sites géographiques de l'hettangien, Treuil, Faucherre et Macquar (5) ont tenté de préciser la distribution de certains éléments traces à l'aide de calculs de corrélations, lorsqu'on passe de la zone non minéralisée à la zone minéralisée. Les éléments traces choisis sont Cd, Zn et Ni.

Ces calculs de corrélations, suivant le coefficient de rang de Spearman, apportent les renseignements suivants :
— aucune corrélation entre Cd, Zn et Ni dans la zone non minéralisée ;
— corrélation positive entre Cd, et Zn, mais absence de corrélation de ces deux éléments avec Ni dans la zone minéralisée.

Or, on sait, d'après les lois de l'isomorphisme, de la coprécipitation et de l'adsorption, qu'un élément trace est entraîné par un minéral majeur s'il peut former un composé insoluble avec l'ion de signe opposé du minéral majeur. Il s'ensuit que deux éléments traces présenteront une corrélation positive s'ils ont coprécipité ou ont été adsorbés sous la même forme chimique. Au contraire, deux éléments qui ne présentent pas de corrélation sont coprécipités ou adsorbés sous des formes différentes. En conséquence, dans la zone non

minéralisée, Cd, Zn et Ni sont présents sous trois formes chimiques différentes, alors que dans la zone minéralisée Zn et Cd existent sous la même forme et Ni sous une forme différente. Or d'après le contexte minéralogique de l'hettangien, les anions majeurs sont : CO_3^{2-} , OH^- , S^{2-} et SO_4^{2-} . Ce dernier anion peut être éliminé, puisque les sulfates de trois éléments traces choisies et des cations majeurs sont solubles. Cd, Zn et Ni sont donc associés aux minéraux majeurs sous forme de carbonate, d'hydroxyde ou de sulfure.

Forts de ces renseignements, il est possible de reconstituer les conditions physico-chimiques de genèse de la minéralisation. En effet, si l'on substitue, en milieu réducteur, aux diagrammes classiques $E = f(\text{pH})$ de Pourbaix et Garrels (6), les diagrammes $\log S = f(\text{pH})$, où S représente la concentration totale de S^{2-} sous la forme SH_2 , SH^- et S^{2-} on dispose d'un paramètre plus facile à mesurer que le potentiel redox E, peu fidèle, en raison de l'irréversibilité du couple redox de l'oxygène interdisant par là tout calcul thermodynamique. Ces diagrammes, établis par G. Michard et C. Allègre (7), permettent de préciser les domaines de stabilité des carbonates, des sulfures, des sulfates et des hydroxydes, pour une valeur déterminée de pCO_2 et, par là, les formes minéralogiques d'entraînement des éléments traces dans le sédiment d'après les règles de coprécipitation et d'adsorption indiquées précédemment. On trouvera, figure 6, les diagrammes superposés du zinc, du cadmium et du nickel.

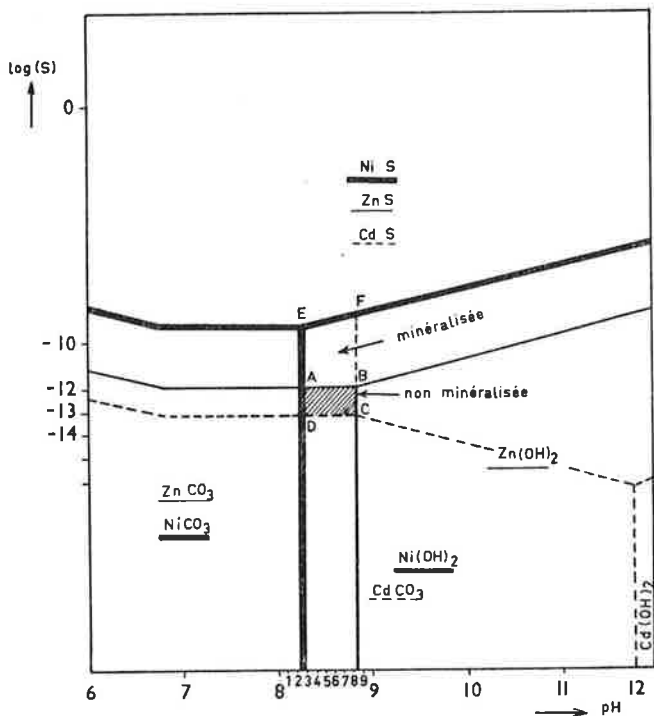


Figure 6.

Puisque l'absence de corrélation entre les trois éléments traces dans la zone non minéralisée nous oblige à définir un milieu de dépôt où ces trois éléments sont entraînés sous trois formes chimiques différentes, on voit, sur le diagramme, que seule la région ABCD convient à ce critère. Le zinc y est stable sous forme de carbonate, le cadmium de sulfure et le nickel d'hydroxyde. Le milieu de dépôt dans le bassin de sédimentation était donc caractérisé par des valeurs de log S comprises entre -12 et -13 et le pH entre 8,3 et 8,8, ce qui est un peu plus basique que le pH habituel de l'eau de mer (8,0).

Dans la zone minéralisée, la seule région du diagramme où Cd et Zn existent sous la même forme chimique et Ni sous une forme différente, est le

domaine ABEF, où Cd et Zn sont stables sous forme de sulfures et Ni sous forme d'hydroxyde. Les conditions physico-chimiques de formation du dépôt étaient donc : log S compris entre -12 et -9 et le pH entre 8,3 et 8,8.

Le passage des zones non minéralisées aux zones minéralisées se traduit donc essentiellement par une augmentation progressive de log S à pH constant et par conséquent par une augmentation du caractère réducteur du milieu qui provoque une précipitation du sulfure de zinc, Cd et Ni restant sous leur forme chimique d'origine. Ces conditions de dépôt peuvent apparaître à la fin d'une période biostasique en coïncidence avec le début d'une période rhexistatique provoquant un apport de matières organiques favorable à la formation d'un milieu réducteur, ce qui est conforme au contexte stratigraphique de ces minéralisations.

Par ailleurs, on peut suivre l'évolution du rapport $[\text{Cd}]/[\text{Zn}]$ avec la distance à la minéralisation en traçant les courbes $[\text{Cd}]/[\text{Zn}] = f([\text{Zn}])$, puisque Zn est d'autant plus grand que l'on se rapproche de la zone minéralisée. La courbe obtenue (figure 7) est régulière, ce qui prouve une évolution progressive et régulière du milieu de dépôt en passant des zones non minéralisées aux zones minéralisées. Cette branche d'hyperbole tend asymptotiquement vers une droite d'ordonnée $5 \cdot 10^{-3}$ à partir d'une teneur en zinc de 800 ppm. Cd et Zn sont alors corrélés puisque leur rapport est constant.

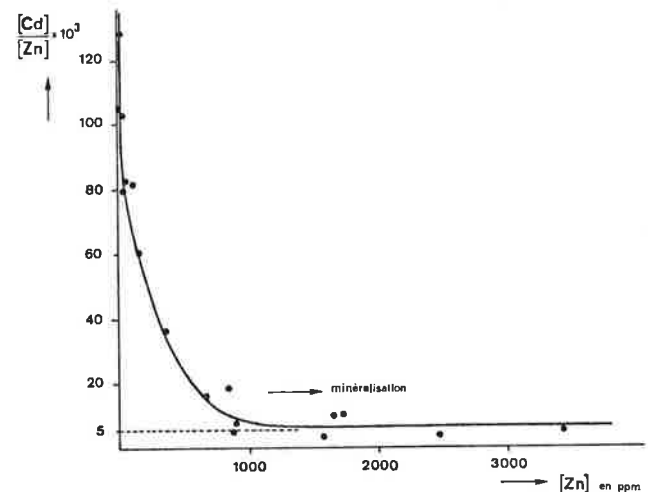


Figure 7. Variation du rapport $[\text{Cd}]/[\text{Zn}]$ en passant de la zone non minéralisée à la zone minéralisée.

Cette courbe montre aussi que l'augmentation de la teneur en Cd apparaît bien avant celle du zinc. Donc le cadmium est piégé le premier dans les sédiments lorsque le milieu de dépôt devient plus réducteur, ce qui est bien conforme à la moins grande solubilité de CdS par rapport à ZnS.

Il s'en suit qu'un gisement de blende syngénétique sera toujours cerné par une auréole dont la teneur en Cd sera anormalement élevée. On voit tout le parti que le prospecteur peut tirer de ce phénomène au cours de la recherche de gisements cachés de zinc.

En résumé l'étude de la distribution et des corrélations d'éléments traces, tels que Cd, Zn et Ni, dans l'hettangien des Causses, confrontée avec les lois de la coprécipitation et de l'adsorption, ainsi qu'avec les diagrammes $\log S = f(\text{pH})$ a permis de préciser :

- les formes chimiques d'entraînement de ces éléments dans les niveaux non minéralisés et minéralisés ;

- les paramètres (log S et pH) du milieu de dépôt et du milieu de piégeage;
- le passage du domaine des traces à celui des concentrations importantes sans discontinuité brutale;
- l'apparition de concentrations locales de zinc en relation avec l'accentuation du caractère réducteur du milieu de dépôt;
- l'anomalie en Cd, apparaissant avant celle du zinc, qui peut servir de guide dans la localisation des gisements cachés de blende.

V. Conclusion

Déterminer le mécanisme de genèse des mers et montagnes lunaires, les différents stades de la différenciation magmatique, la nature des climats anciens ou les conditions de formation d'un gisement métallifère sédimentaire, tels sont, parmi de nombreux autres, les problèmes géochimiques qui ont pu être éclaircis à l'aide des éléments traces.

Le choix judicieux de ces traceurs est sorti aujourd'hui de l'époque empirique. On peut en effet les classer en fonction de leurs propriétés cristallographiques et de la nature du processus géochimique auquel ils sont sensibles. Ainsi dans le cas de cette cristallisation fractionnée que constitue la différenciation magmatique on connaît trois grands types d'éléments traces :

1. les éléments sensibles au champ des ligands,

fortement stabilisés dans les sites octaédriques de la phase qui cristallise, tels que Ni^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} ou V^{3+} . Ces éléments sont entraînés par les premiers minéraux qui cristallisent (olivines, pyroxènes) et leur concentration décroît rapidement dans le magma liquide dès le début de la différenciation;

2. les éléments dits « incompatibles », tels que Rb^+ , Cs^+ , Ba^{2+} dont les ions, insensibles au champ des ligands et de rayons élevés, se substituent difficilement aux ions des minéraux majeurs qui cristallisent. Ils s'enrichissent dans le liquide au cours de la différenciation, mais ils sont sensibles à certaines phases qui cristallisent tels que les feldspaths potassiques, si bien que leur enrichissement dans le liquide jusqu'à la fin de la différenciation n'est pas linéaire. Cet enrichissement est fonction de la différence entre le rayon R_i du cation incompatible et le rayon R_M du cation majeur, en tenant compte de la proportion moyenne X_p de l'ion majeur dans la phase liquide. On définit ainsi une différence de rayon ionique moyen ΔR_i qui mesure le degré d'incompatibilité d'un ion donné :

$$\Delta R_i = \Sigma (R_i - R_M) X_p$$

Plus ΔR_i est grand et plus l'ion est incompatible et a tendance à rester dans la phase liquide du bain silicaté;

3. les éléments dits « hygromagmatophiles », définis récemment par M. Treuil (8), tels que les éléments des colonnes IV A, V A et VI A de la classification : W^{6+} , Mo^{6+} , Nb^{5+} , Zr^{4+} ; Hf^{4+} , Th^{4+} et les trois premiers lanthanides : La^{3+} , Ce^{3+} et Pr^{3+} . Ces cations de fortes charges, de petits rayons et insensibles au champ des ligands, devraient donc logiquement entrer plus facilement que les « incompatibles » dans les phases qui cristallisent puisque leur ΔR_i est faible. Or, c'est le contraire qui se produit, car ces ions, à pouvoir polarisant élevé, ont une forte tendance à former des complexes stables dans la

phase silicatée liquide, où ils constituent des groupements « anticristallisables ». Le volume important de ces complexes et leur degré de condensation fini empêchent leur organisation à longue distance dans une structure tridimensionnelle et interdit leur incorporation dans les sites des minéraux majeurs qui cristallisent.

Cela pourrait être le cas d'isopolyanions ou d'hétéropolyanions condensés bien connus en solution aqueuse pour Mo ou W par exemple (9), mais dont l'existence dans un silicate fondu à haute température n'a jamais été démontrée.

Puisqu'il s'agit de formation de complexes, il était logique de faire intervenir le pouvoir polarisant d'un ion, c'est-à-dire son rapport e/R_i , e étant sa charge. On est ainsi conduit à définir un nouveau coefficient ρH qui dépend à la fois du caractère incompatible, c'est-à-dire de ΔR_i , et du caractère hygromagmatophile, c'est-à-dire e/R_i :

$$\rho H = \frac{e}{R_i} \cdot \Delta R_i$$

Ce coefficient permet de classer les cations précédents en fonction de leur degré d'hygromagmatophilie, c'est-à-dire de leur aptitude à rester dans le liquide : leur concentration croît linéairement jusqu'à l'ultime phase de la différenciation. On trouve ainsi, dans un ordre décroissant d'hygromagmatophilie : Mo^{6+} , W^{6+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , U^{4+} , Th^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} . Il faut donc s'attendre à ce que, dans une série différenciée, deux éléments hygromagmatophiles présentent entre eux des corrélations linéaires passant par l'origine. Ils pourront être pris comme témoins de l'avancement de la différenciation magmatique.

C'est ce que M. Treuil (8) a mis en évidence dans les chaînes volcaniques de l'Afar (Ethiopie). Cet auteur a montré, en outre, que les éléments traces hygromagmatophiles permettaient de caractériser les différentes phases de cristallisation du magma ainsi que la nature des minéraux qui les accompagnent, et de mettre en évidence le rôle de la phase gazeuse dans la différenciation, la composition chimique du liquide magmatique dans le manteau de la terre à l'origine de la différenciation, et la position géographique des séparations de « plaques » de la croûte terrestre. Cette approche géochimique ouvre des perspectives nouvelles quant à la genèse des basaltes et devrait constituer, à l'avenir, un guide précieux pour le pétrographe.

Bibliographie

- (1) M. Loubet, J. L. Birck et C. J. Allègre, *C.R. Acad. Sci.*, 1972, **275**, 1095.
- (2) C. J. Allègre, M. Javoy et G. Michard, *Origin and distribution of the Elements*, Pergamon Press, 1968.
- (3) P. Routhier, *Les gisements métallifères*, Masson, 1963.
- (4) H. Erhart, *La genèse des sols en tant que phénomène géologique*, Masson, 1956.
- (5) M. Treuil, J. Faucher et J. C. Macquar, *Mineral. Deposita*, 1970, **5**, 1.
- (6) R. M. Garrels et C. L. Christ, *Équilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses*, Gauthier-Villars, 1967. M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars, 1963.
- (7) G. Michard et C. J. Allègre, *Mineral. Deposita.*, 1969, **4**, 1.
- (8) M. Treuil, Thèse, 1973.
- (9) P. Souhay, *Polyanions et polycations*, Gauthier-Villars, 1963.