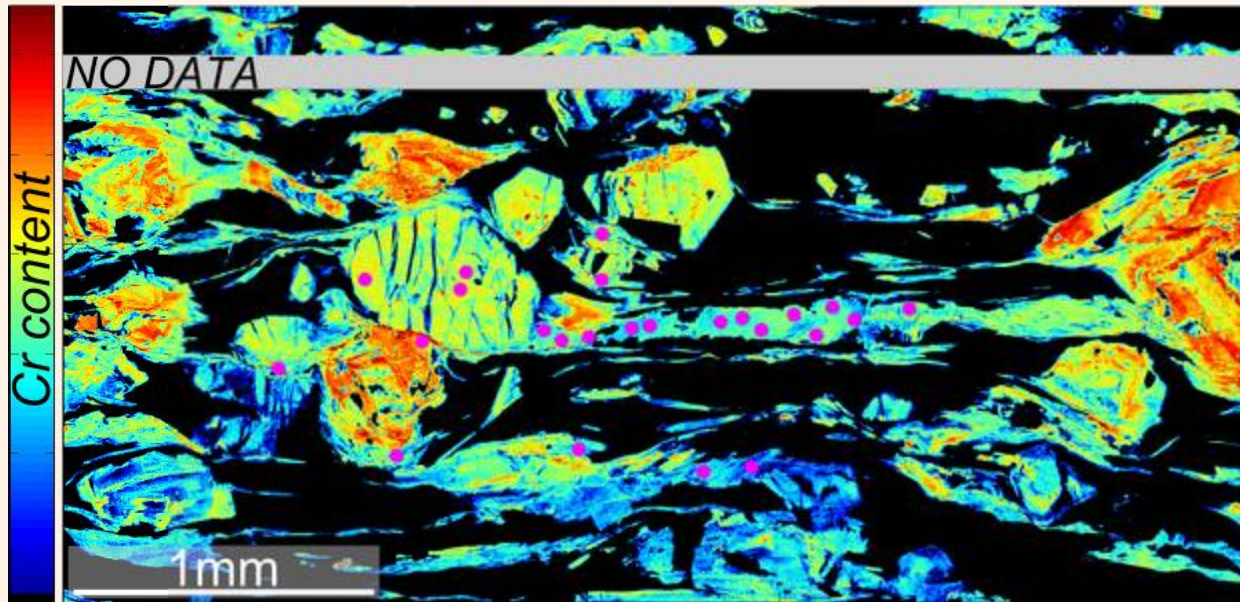


# LES ÉLÉMENTS TRACES

## DANS LES ROCHES MÉTAMORPHIQUES

### INTÉRÊT, ANALYSE, MODÉLISATION



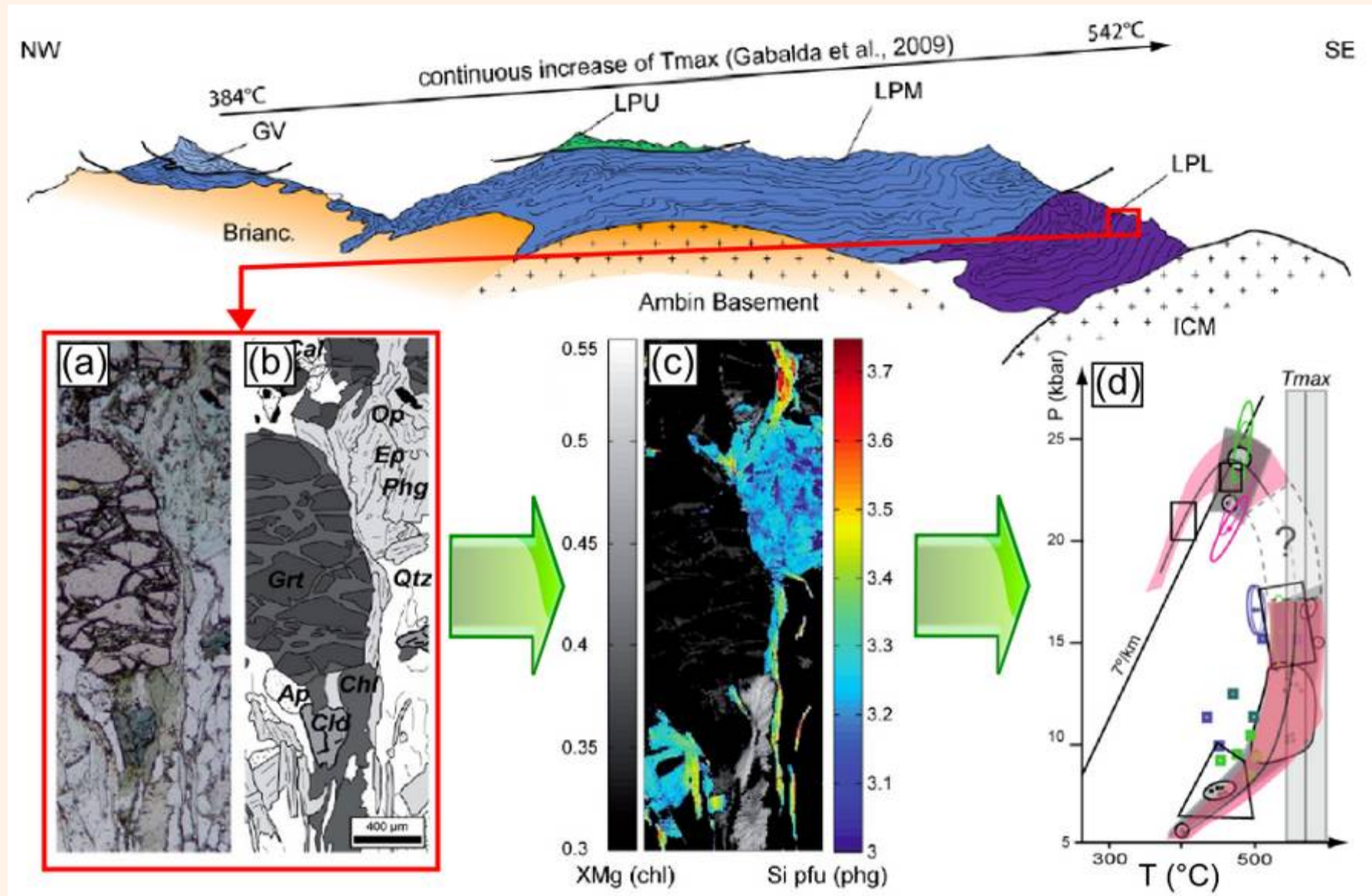
Par BENOÎT DUBACQ<sup>1,2</sup> ET MICHEL FIALIN<sup>1</sup>  
Collaborateurs : A. Plunder<sup>2</sup>, V. de Andrade<sup>3</sup>, A. Verlaguet<sup>2</sup>, P. Agard<sup>2</sup>

<sup>1</sup>C.N.R.S.

<sup>2</sup>INSTITUT DES SCIENCES DE LA TERRE PARIS, SORBONNE UNIVERSITÉS, U.P.M.C. (PARIS VI)

<sup>3</sup>ARBONNE NATIONAL LABORATORY (CHICAGO)

# THERMOBAROMÉTRIE ET CHEMINS PRESSION-TEMPÉRATURE



Plunder et al. (2012)

# THERMOBAROMÉTRIE ET CHEMINS PRESSION-TEMPÉRATURE

La thermodynamique à la rescousse:  $A + B \xrightarrow{\Delta G_{reaction}(P,T)=0?} C$

Composition fixe, 25°C, 1 bar:

$$\Delta G_{reaction}^0(P_0, T_0) = \Delta H_{reaction}^0(P_0, T_0) - T_0 \cdot \Delta S_{reaction}^0(P_0, T_0)$$

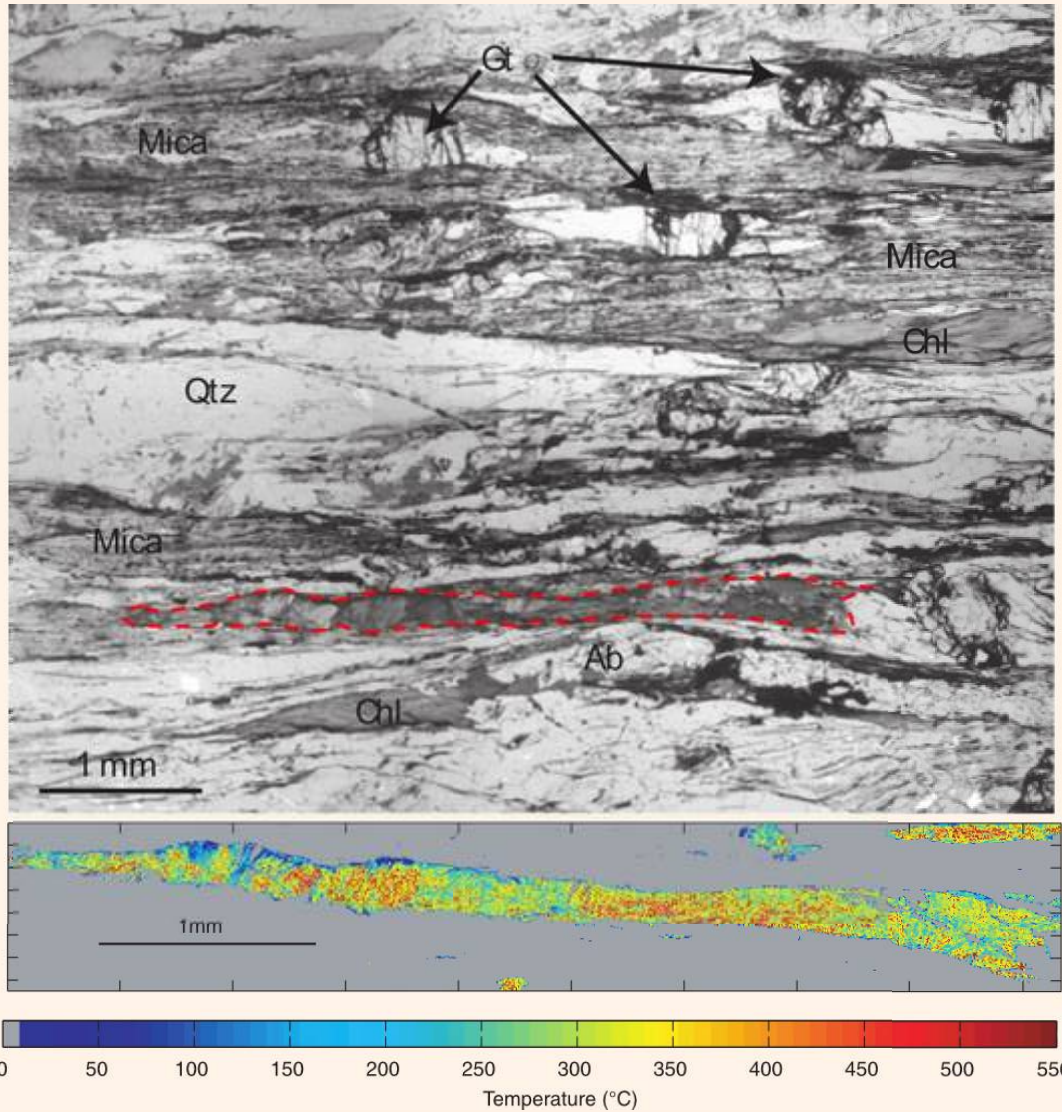
Composition fixe,  $P$  et  $T$  variables:

$$\Delta G_{reaction}(P, T) = \Delta H_{reaction}^0(P_0, T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p \cdot dT + \int_{P_0}^P \Delta V \cdot dP - T \cdot \Delta S_{reaction}^0(P_0, T_0)$$

Composition,  $P$  et  $T$  variables:

$$\Delta G_{reaction}(P, T) = \Delta G_{reaction}^0(P, T) + R \cdot T \cdot \ln \prod_i^{composants} a_i^{\nu_i}$$

# APPROCHE CARTOGRAPHIQUE



Cartographie majeurs microsonde électronique  
 + modélisation thermodynamique équilibres

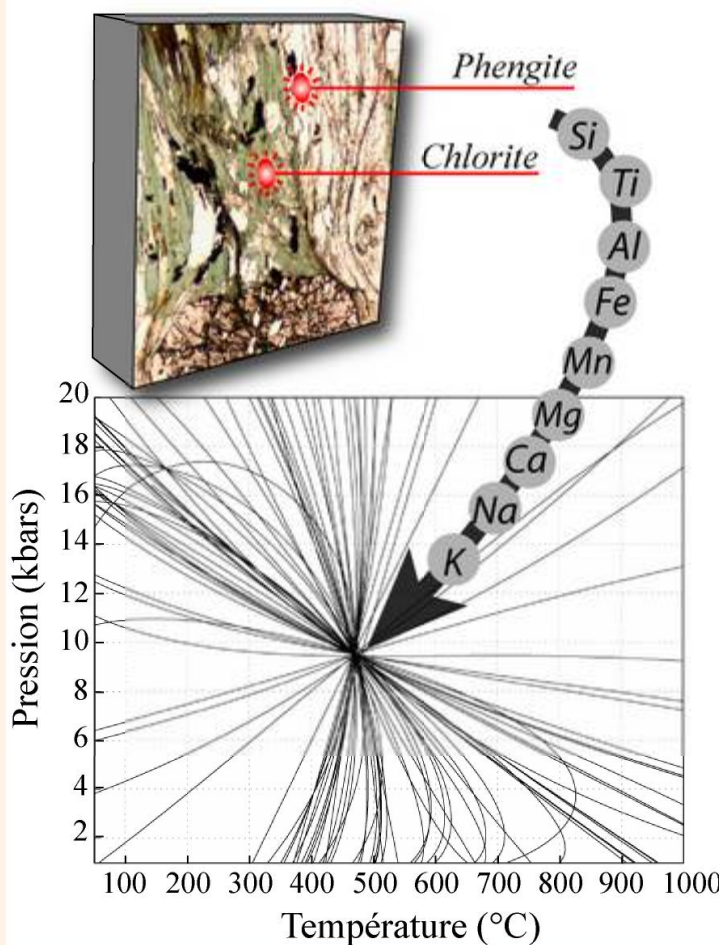
→ carte de température de cristallisation

→ lien texture -  $\Delta$ composition -  $\Delta P$ ,  $T$  cristallisation

→ des chemins  $P - T$  continus?

*Vidal et al. (2006)*

# INCONNUES ET INCERTITUDES



Les équilibres chlorite-phengite: 64 réactions dont 5 indépendantes entre **chlorites...**

- |                            |                              |
|----------------------------|------------------------------|
| Clinochlore                | $Si_3Al_2Mg_5O_{10}OH_8$     |
| Daphnite                   | $Si_3Al_2Fe_5O_{10}OH_8$     |
| Mg-Amésite                 | $Si_2Al_4Mg_4O_{10}OH_8$     |
| Fe-Amésite                 | $Si_2Al_4Fe_4O_{10}OH_8$     |
| Sudoite                    | $Si_3Al_4Mg_2O_{10}OH_8$     |
| Fe <sup>3+</sup> -Chlorite | $Si_3Al_2Fe_2Mg_2O_{10}OH_8$ |
| <b>...et phengites</b>     |                              |
| Muscovite                  | $KSi_3Al_3O_{10}OH_2$        |
| Paragonite                 | $NaSi_3Al_3O_{10}OH_2$       |
| Pyrophyllite               | $Si_4Al_2O_{10}OH_2$         |
| Mg-Céladonite              | $KSi_4AlMgO_{10}OH_2$        |
| Fe-Céladonite              | $KSi_4AlFeO_{10}OH_2$        |

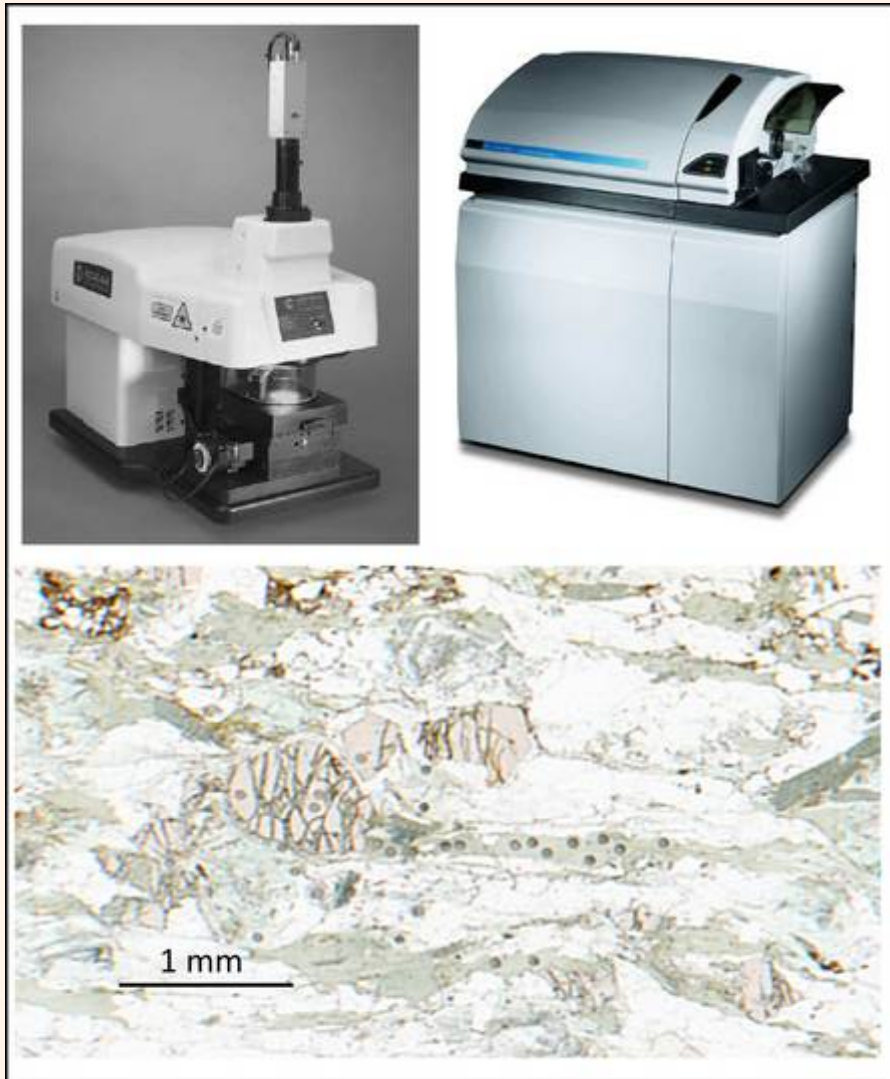
⇒ Incertitude sur détermination de l'équilibre non quantifiée !  
 Conséquences variées (lien texture - composition - équilibre)... Validité ?

⇒ **Projet: les éléments traces pour lever ces incertitudes !**



# COMMENT LES ÉLÉMENTS TRACES ?

## APPROCHE 1: LA-ICP-MS



### Avantages:

- Simple d'utilisation et contrôle qualité
- Rapide (~1-2 minutes / analyse)
- Précision (dépendante de la taille du laser)

### Inconvénients:

- Méthode destructive
- Taille du laser  $> 50 \mu\text{m}$
- Non adapté à la cartographie dans ces échantillons

# COMMENT LES ÉLÉMENTS TRACES ?

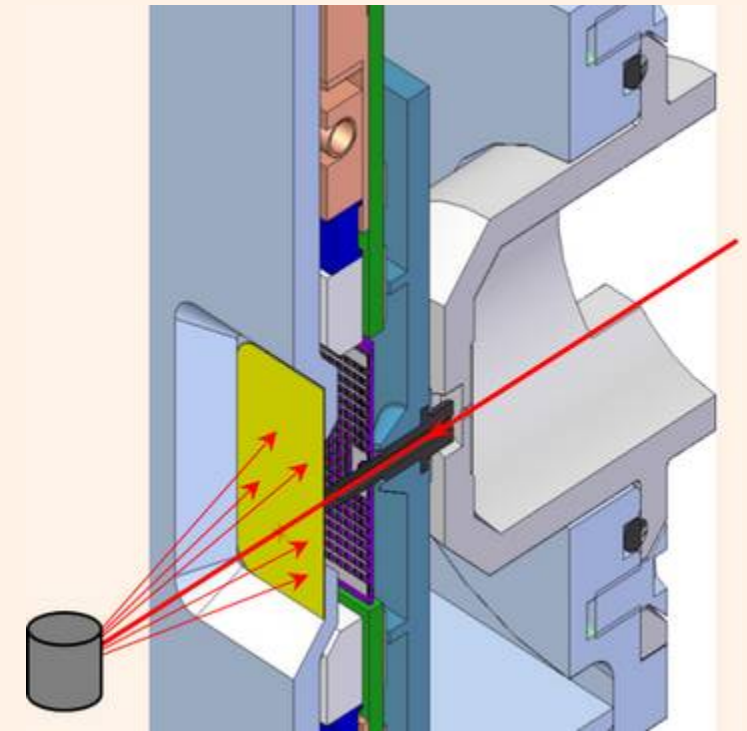
## APPROCHE 2: $\mu$ - XRF SYNCHROTRON

### Avantages:

- ❑ Méthode non destructive
- ❑ Taille du laser  $< 1 \mu\text{m}^2$
- ❑ Extrêmement rapide (2 Mpixels / heure)
- ❑ Orienté cartographie élémentaire

### Inconvénients:

- ❑ Accessibilité et traitement du signal
- ❑ Limites de détection  $\sim 100 \text{ ppm}$
- ❑ Pénétration du laser  $\rightarrow 10 \mu\text{m}$



# COMMENT LES ÉLÉMENTS TRACES ?

## APPROCHE 3: Microsonde électronique



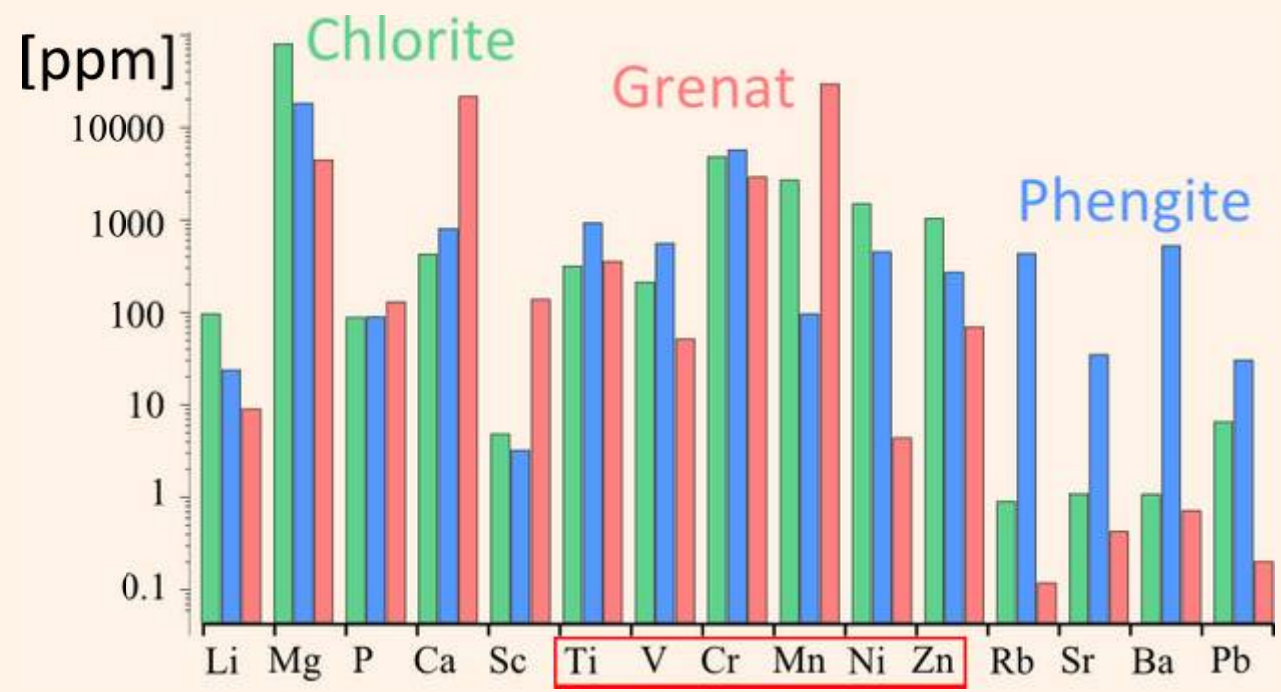
### Avantages:

- ❑ Méthode non destructive
- ❑ Ponctuel et cartographie élémentaire
- ❑ En face de mon bureau
- ❑ Limites de détection  $\sim 30$  ppm en ponctuel

### Inconvénients:

- ❑ Limites de détection  $\geq 150$  ppm en carto
- ❑ Taille du laser  $\sim 5 \times 5 \mu\text{m}$

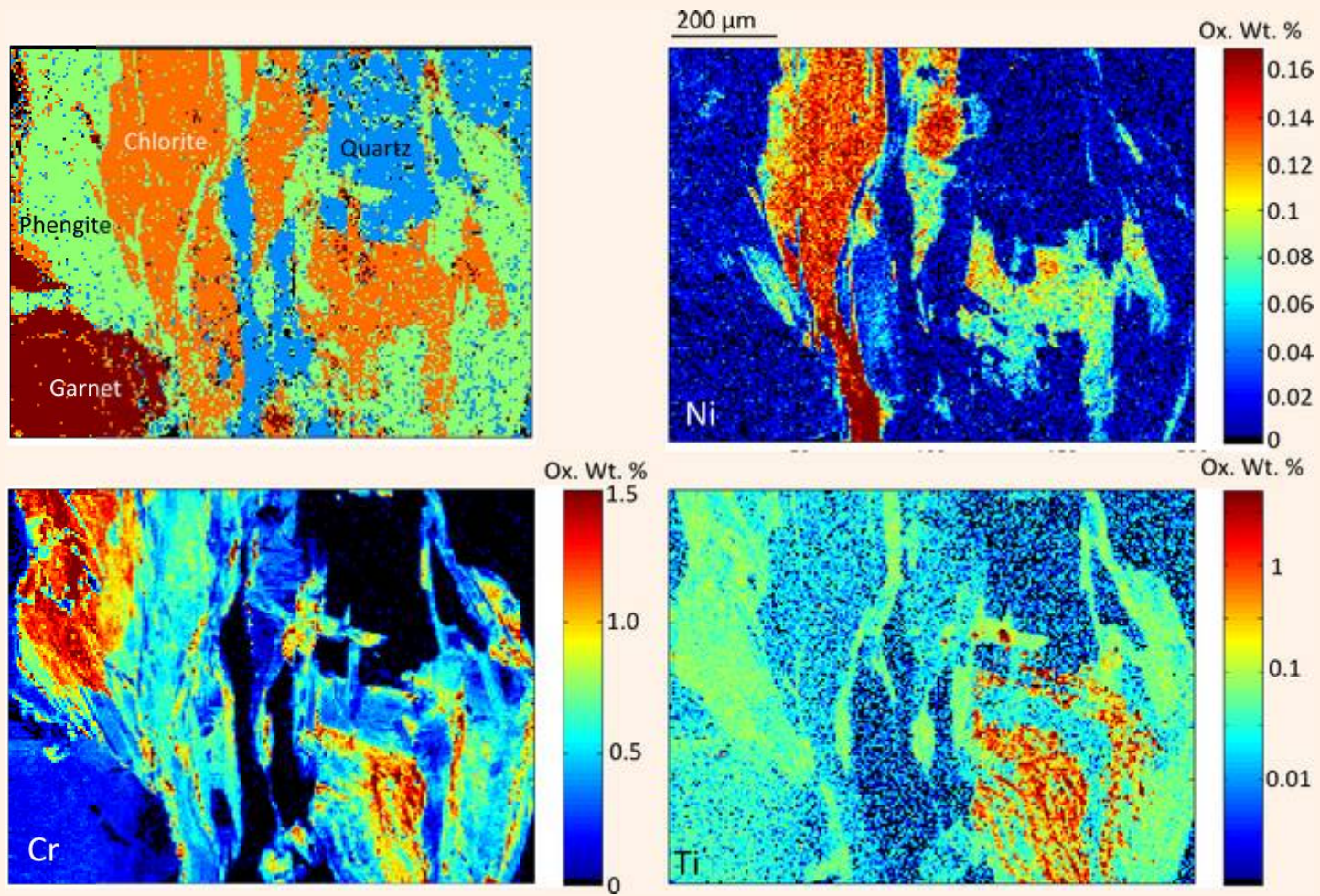
# QUELS ÉLÉMENTS TRACES ?



*Moyennes des résultats LA-ICP-MS*

On cherche des éléments présents dans toutes les phases, facilement mesurables, < 1% → Ti, V, Cr, Mn, Ni, Zn, ~~REE, Rb, Sr, Ba, Ca, Pb, Zr~~

# RÉPARTITION DES ÉLÉMENTS TRACES ?

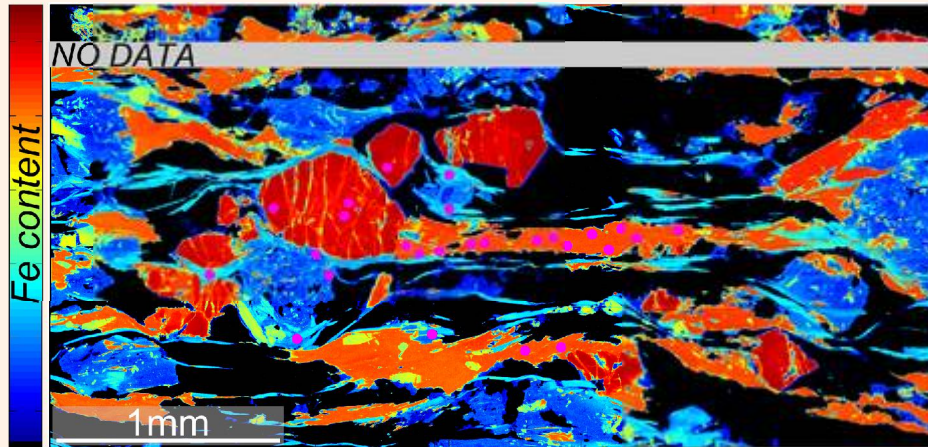


*Cartographie microsonde électronique*

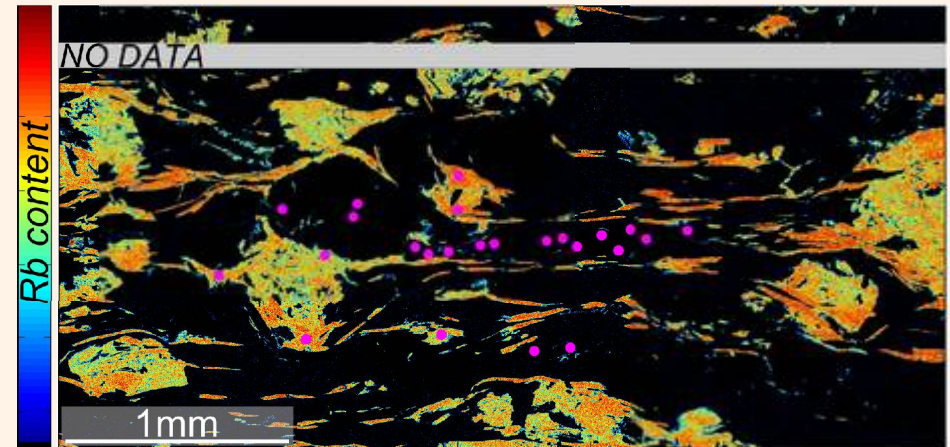
Cartographie microsonde électronique possible pour Mn, Cr, Ni, Ti (Zn)  
Minéraux zonés → information pétrologique

# RÉPARTITION DES ÉLÉMENTS TRACES ?

Cartographie Fe (majeur)



Cartographie Rb (200ppm max)

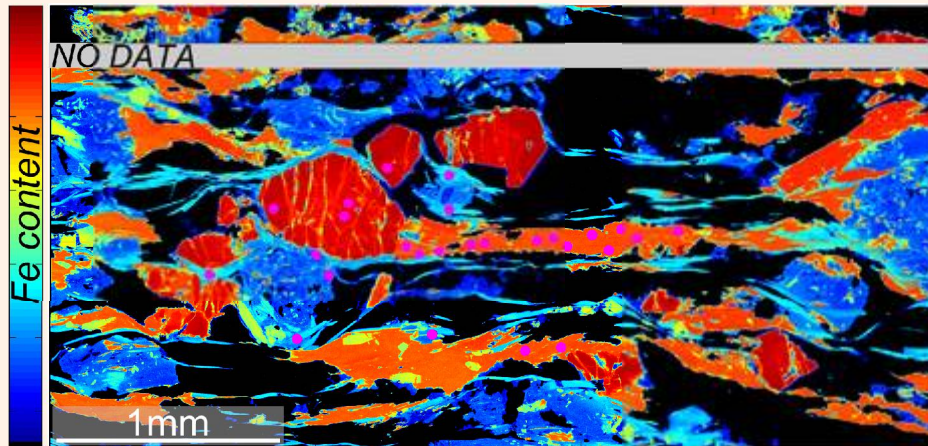


*Cartographie  $\mu$  - XRF*

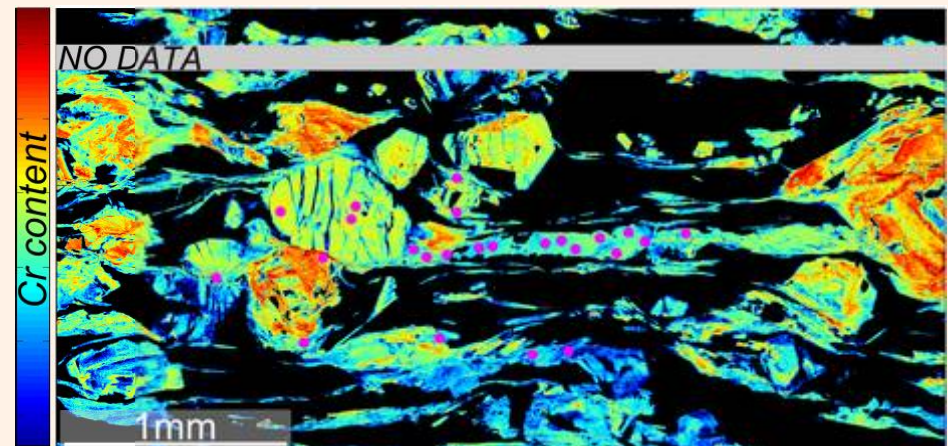
Rb est seulement incorporé dans les phengites

# RÉPARTITION DES ÉLÉMENTS TRACES ?

Cartographie Fe (majeur)



Cartographie Cr (1.5wt% max)

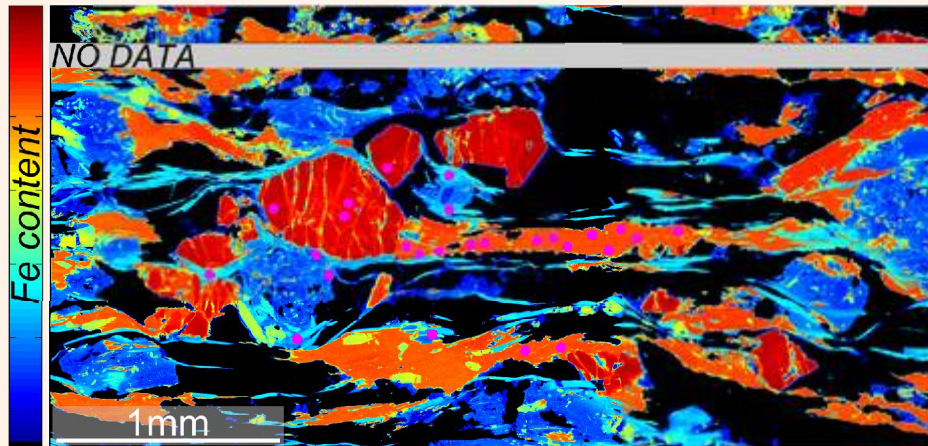


*Cartographie  $\mu$  – XRF*

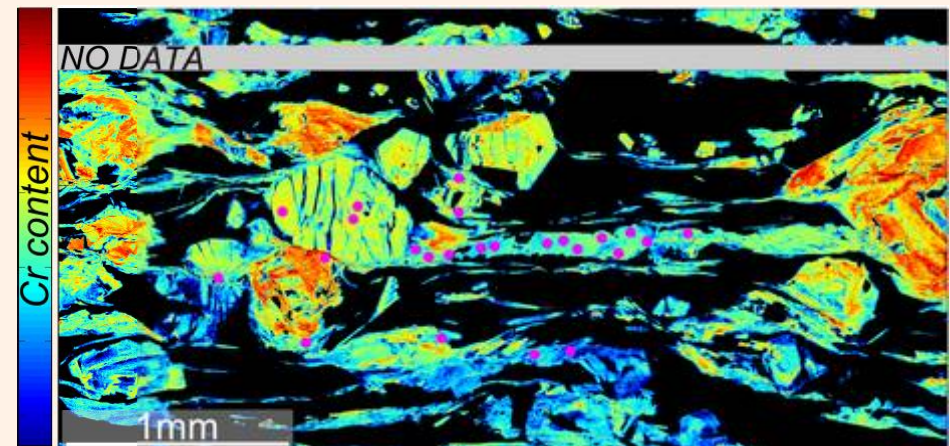
- HP (~22kb): Lws stable  $\rightarrow$  Phg pauvres en Cr
- MP (~15kb): Lws remplacée par Phg riches en Cr.
- Equilibre Chl, Ctd???
- $\Rightarrow$  Calculer des coefficients de partage

# RÉPARTITION DES ÉLÉMENTS TRACES ?

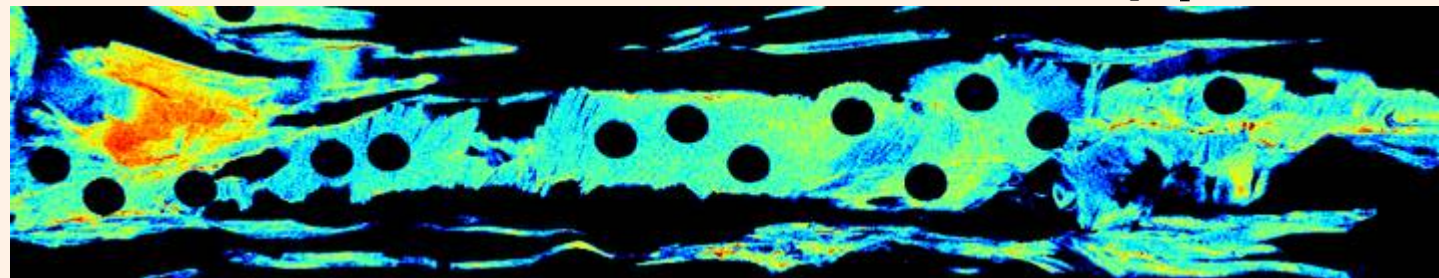
Cartographie Fe (majeur)



Cartographie Cr (1.5wt% max)

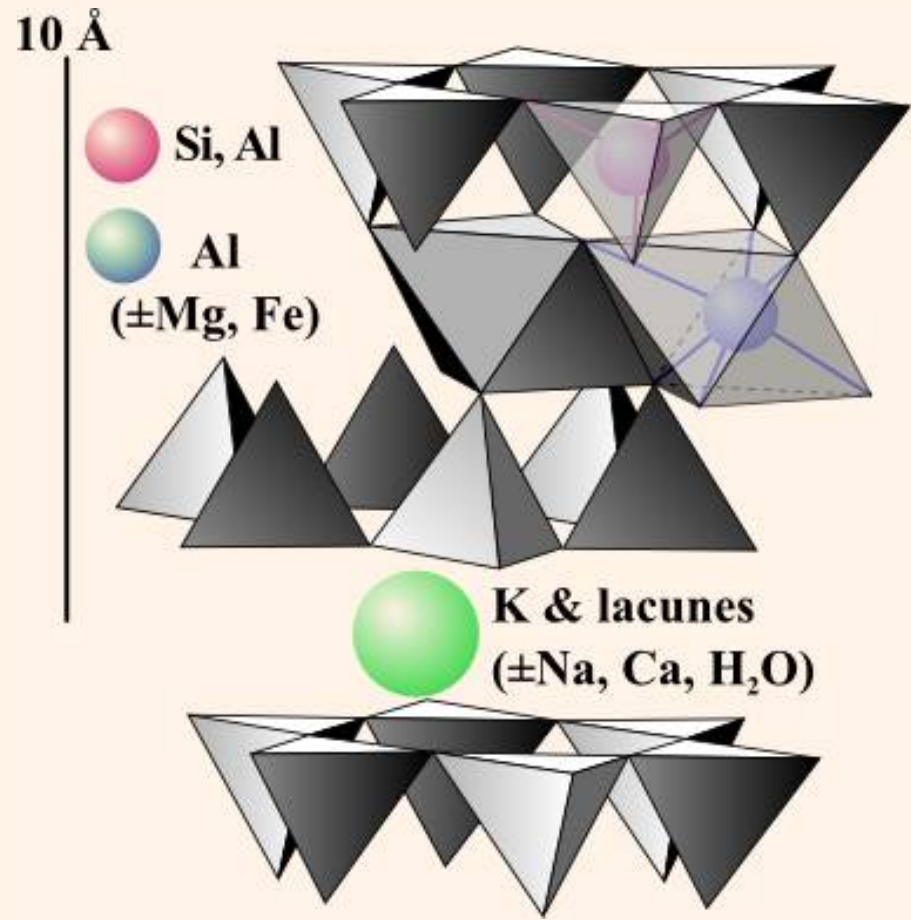


Cartographie  $\mu$  - XRF

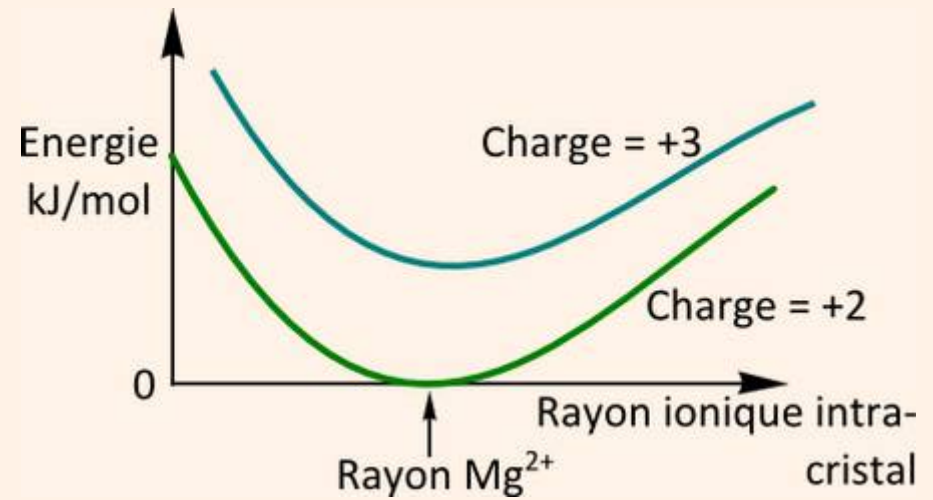


HP (~22kb): Lws stable  $\rightarrow$  Phg pauvres en Cr  
MP (~15kb): Lws remplacée par Phg riches en Cr.  
Equilibre Chl, Ctd???  
 $\Rightarrow$  Calculer des coefficients de partage

# PARTAGE DES ÉLÉMENTS TRACES ?



*Structure phengite*



Simulation atomistique :

- Énergie d'échange = f(charge, rayon)
- Mécanisme d'échange favorable?
- Coefficient de partage  $\alpha$  "compressibilité" du site (cf. Blundy et Wood 1994)

# RÉSUMÉ

## Conclusion 1 :

La mesure de certains éléments traces dans les phyllosilicates est possible, y compris en cartographie

## Conclusion 2 :

La microsonde électronique offre un bon compromis entre résolution, précision et facilité d'analyse, complémentaire de  $\mu$ XRF et LA-ICP-MS

## Conclusion 3 :

Les éléments traces sont porteurs d'information pétrologique dans les roches de haute pression !

## Conclusion 4 :

Les éléments traces vont être utiles pour vérifier puis affiner les modèles thermodynamiques