LES TERRES RARES DANS LE MAGMATISME ALCALIN

Lycée Pothier (Orléans - 45)

Nom des élèves	Encadrants
Clemence Blanquet	Mme Debree (professeur de physique-chimie)
Cloé Letournoux	Mme Petit (professeur de SVT)
Adèle Bruneau	Mme Nabyl (doctorante)
Valentine Chatelais	
Léo Adam	

LA PROVISEURE

PASCALE GAUTROT-LAMOUREUX

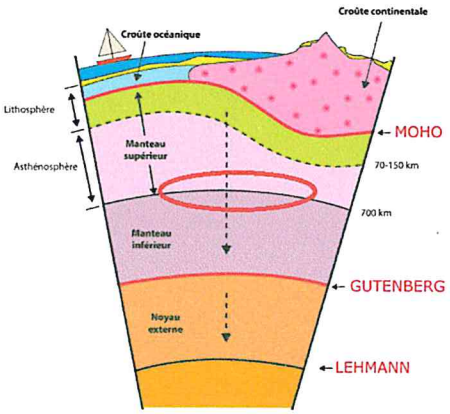
Les Terres Rares regroupent 17 métaux : les quinze lanthanides (Lanthane, Cérium, Praséodyme, Néodyme, Prométhium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, et Lutécium) ainsi que l'Yttrium et le Scandium. Les Terres Rares sont des éléments qui sont relativement en faible concentration dans les roches terrestres. Cependant certaines roches semblent les concentrer plus que d'autres : il s'agit des roches magmatiques alcalines. Les magmas alcalins sont des magmas très riches en éléments alcalins et particulièrement en sodium et en potassium, en comparaison aux autres magmas plus classiques comme le basalte par exemple.Ce magma alcalin peut donner lieu à deux types de magmas.

Tout d'abord, a dû le magma silicaté qui est sous-saturé en silice par rapport au basalte, c'est-à-dire qu'il contient moins de silice que le basalte.

Cette photographie est le complexe de roches magmatiques alcalines silicatées au Groenland.

Le deuxième type de magmas alcalins correspond aux magmas carbonatés qui sont aussi appelées carbonatites, une fois celui-ci solidifié. Les carbonatites sont très riches en CO_2 et très pauvres en silice. Ce magma carbonaté est beaucoup plus riche en terres rares que le magma silicaté. De plus, il est beaucoup plus enrichi en terres rares que le magma alcalin silicaté. Les carbonatites sont produites actuellement par un seul volcan dans le monde, le Oldoinyolengai situé en Tanzanie. La lave qui s'écoule de ce volcan est noire et très fluide. En refroidissant, celle-ci devient blanche comme on peut voir sur la photo ci-contre.

Ces deux magmas sont souvent coexistants dans la nature. Ces magmas alcalins proviennent de la zone qui délimite le manteau inferieur et supérieur (zone entouré en rouge ci-dessous).



Les magmas alcalins contiennent donc beaucoup de Terres Rares. De ce fait ils constituent les principaux gisements de terres rares et plus particulièrement les carbonatites. L'extraction des Terres Rares se fait dans des mines. Depuis quelques années les terres rares font l'objet d'une forte demande mondiale. La chine est le principal producteur de Terres Rares au monde. Cette demande explose à cause de la transition énergétique et l'essor des nouvelles énergies puisqu'elles sont utilisées dans les téléphones, les éoliennes ou encore les panneaux photovoltaïques.

L'enrichissement en terres rares dans les roches alcalines est très mal compris car dans certains cas, les carbonatites sont très enrichies, et dans d'autres cas, elles sont très appauvries. Malheureusement, il est très difficile d'observer des carbonatites à la surface car elles sont souvent très altérées par le vent, l'eau etc.... Par conséquent, le seul moyen de comprendre quels sont les processus qui interviennent au stade magmatique et qui permettent l'enrichissement en terres rares entre les magmas silicatés et les carbonatites est de reproduire leurs conditions de formation en laboratoire pour mieux les étudier. Pour cela il faut effectuer des expériences haute pression - haute température qui consiste à reproduire les conditions de formation du magma alcalin. Mais aussides expériences d'immiscibilité des deux magmas, c'est-à-dire des expériences dans lesquelles un magma alcalin silicaté et un magma carbonaté coexistent à l'équilibre. L'objectif de ces expériences est également d'observer et de caractériser comment les terres rares se répartissent en fonction entre les des deux magmas à des conditions expérimentales données.

Pour créer des échantillons on a synthétisé une roche en mélangeant des composants chimiques, de la calcite mélangé à une néphélinite sous forme de poudre (1). La poudre sert à remplir une capsule en Or que l'on pèse (2) et que l'on soude (3) avant le début l'expérience pour qu'il ne puisse pas y avoir échange chimique avec l'extérieur.

1)

2)

3)

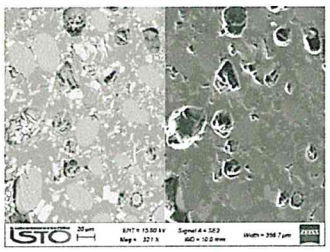
Les conditions de formation du magma, c'est-à-dire de Pression et de température, sont reproduites à l'aide d'un autoclave à chauffage interne.Cette ma

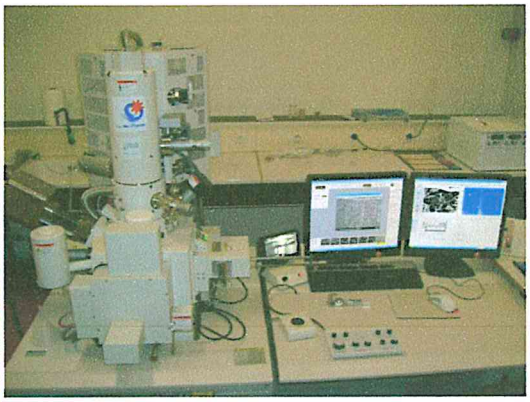
l'échantillon à haute pression, à haute température alors que les parois de l'autoclave restent froides grâce à des enceintes de gros volumes pressurisés à l'aide d'un gaz inerte (l'argon). C'est grâce à elle qu'on peut reproduire du magma.

L'expérience se fait en deux étapes. La première consiste à mettre notre capsule à une température de 1000°C sous une pression de 4000 bar (soit 4000 fois l'atmosphère terrestre) pendant 2 heures, un magma homogène se formealors. Puis on "trempe" l'expérience, c'est-à-dire qu'on arrête instantanément la chauffe de l'échantillon à pression constante. Du coup le magma refroidit instantanément et en se figeant, il forme un verre magmatique lisse et homogène. La deuxième étape se fait toujours dans l'autoclave à chauffage interne. Mais cette fois, on applique une pression de 4000 bar et une température de 725 °C pendant trois semaines. Puisque la température est très basse pour un magma, l'échantillon doit rester 3 semaines à ces conditions pour pouvoir favoriser la croissance des minéraux qui se forment dedans. Ensuite il subit à nouveau une trempe.

Après on procède à l'analyse. Pour cela on commence par préparer l'échantillon en sciant la capsule en deux grâce à une scie irriguée à éthanol. L'eau n'est pas utilisée car elle pourrait dissoudre les carbonates contenus dans l'échantillon.

Ensuite dans un pot préalablement remplis de résine, on met une moitié de capsule que l'on vient de scier. Quand la résine est sèche, on poli progressivement l'échantillon avec des disques de polissage aux grains de diamètre diffèrent en commençant par le plus gros (320 µm) jusqu'au plus petit (4000 µm) pour que l'échantillon soit analysé avec la meilleure qualité possible. Entre chaque disque, on vérifie l'avancée du polissage au microscope. Pour finir, on place l'échantillon dans une machine afin de polir plus précisément (9 µm, 3 µm et 1µm).

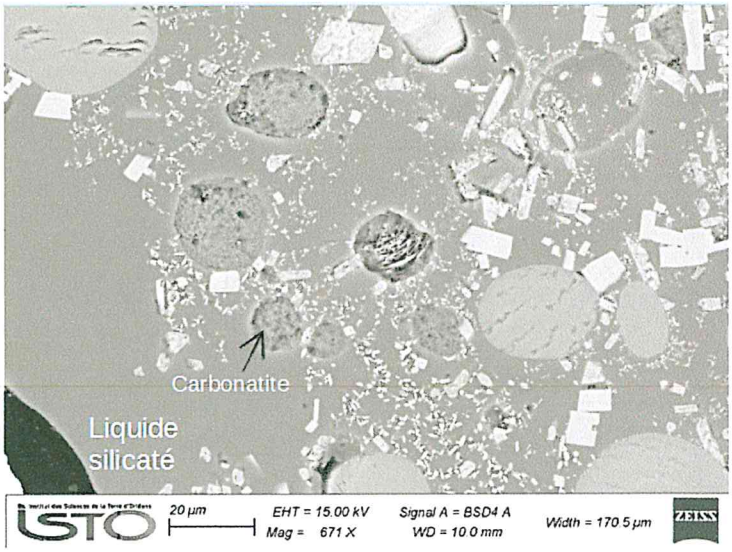




Une fois cela fait on peut analyser l'échantillon grâce à 3 machines différentes.

Le MEB (microscope électronique à balayage) pour caractériser la texture des magmas grâce sa précision il peut faire des images en 2D et en 3D à l'aide de l'interaction entre les électrons et l'échantillon qui permet la formation d'électrons secondaires d'énergie faible, ensuite ils sont amplifiés, détectés et convertis en un signal électrique pour reconstruire l'image. L'échantillon doit être métallisé par une couche de carbone pour permettre aux rayons X d'interagir avec la surface de l'échantillon. Les images sont en noir et blanc où chaque nuance indique la densité des éléments.

Ensuitela microsonde électronique (microscope de Castaing). C'est une technique d'analyse non destructive qui permet de détecter tous les éléments. La microsonde sert à connaître la concentration en élément majeur c'est à dire les éléments en grandes concentrations dans les roches soit Si, Al, Ca, Fe, Mg, K, Na et Ti. La quantification de la masse des éléments s'effectue par 4 spectromètres à rayon X. Ces spectromètres sont couplés à un MEB, ce qui permet d'avoir l'image de l'échantillon en direct avant l'analyse et de cibler la zone à analyser.



La dernière technique analytique utilisée est le LA-ICP-MS (ou l'ICP-MS par ablation laser). Cette technique est beaucoup plus précise que la microsonde puisqu'elle permet d'analyser des éléments qui sont en très petite quantité dans les roches. Le fonctionnement de cette machine est très complexe, elle utilise la spectrométrie de masse. C'est-à-dire qu'un laser ablate la matière qui est ensuite envoyée dans le spectromètre de masse. Ce spectromètre de masse quantifie de manière très précise les éléments en très petite quantité à partir de leurs masses atomiques. Elle permet donc quantifier les terres rares contenues dans notre échantillon (voir ci-dessous).

Les analyses au MEB ont permis d'observer l'échantillon plus en détails. Ci-dessous, une image représentative de tout l'échantillon où l'on peut voir le magma silicaté en coexistence avec le magma carbonaté mais aussi de nombreux petits cristaux correspondant à des minéraux formés pendant l'expérience. Nous étudions seulement les magmas. Les magmas sont immiscibles tout comme l'eau et l'huile.

Nous pouvons également distinguer que les 2 magmas sont à l'équilibre grâce aux critères texturaux, c'est à dire la forme, le relief, le contact net entre les 2 magmas. Le

magma silicaté, appelé verre, est lisse tandis que le magma carbonaté a une texture plutôt rugueuse.

Grâce aux différentes machines il a été possible de quantifier précisément la concentration en différents éléments du magma silicaté et du magma carbonaté. La microsonde fonctionne en % poids et le LAICPMS en ppm soit un rapport : 100 000ppm= 1% poids

	Verre, magma silicaté:	Liquide carbonaté (carbonatite)	
Fréquence (Hz)	2	2	
Energie (mJ)	4	4	
Element	n = 6	n = 5	coefficient de partage
Y89	22,835	161,904	7,090
La139	13,403	288,812	21,548
Ce140	16,627	278,312	16,739
Pr141	8,922	141,448	15,854
Nd146	9,350	144,398	15,444
Sm147	9,728	112,098	11,523
Eu153	11,057	125,056	11,310
Gd157	10,757	120,086	11,164
Tb159	11,280	98,478	8,730
Dy163	15,592	115,486	7,407
Ho165	17,817	118,978	6,678
Er166	19,928	111,082	5,570
Tm169	0,057	0,187	3,284
Yb172	28,827	109,036	3,782
Lu175	28,637	93,698	3,272

LAICPMS

	Verre, magma silicaté:	Liquide carbonaté (carbonatite)
DataSet/Point	MOYENNE	MOYENNE
Nombre d'analyse	n = 10	n = 5
SiO2	48,132	4,771
TiO2	0,421	bcl
Al2O3	16,061	0,699
FeO	4,070	4,953
MnO	bcl	0,453
MgO	0,152	0,789
CaO	0,962	20,295
Na2O	8,373	20,038
K2O	6,963	2,932
P2O5	bcl	0,788
Cr2O3	bcl	bcl
Nb2O5	bcl	bcl
BaO	0,158	1,559
SrO	bcl	1,197
F	0,897	1,962
Cl	0,156	0,368
Total	85,860	60,803
en % poids		

Microsonde

Les concentrations en éléments majeurs sont exposées pour les deux magmas dans le tableau ci-dessus. La composition en silice ainsi qu'un alcalin (Na et K) des deux magmas est représentée dans le diagramme TAS (Total Alkali Silica) utilisé communément pour caractériser et classer les roches magmatiques en fonction de leur composition. La composition du magma silicaté tombe dans le champs de composition des roches magmatiques de type néphélinites. La carbonatite coexistante avec ce magma est-elle très appauvrie en silice (seulement 4.8%) et très enrichie en alcalin par rapport au magma silicaté.

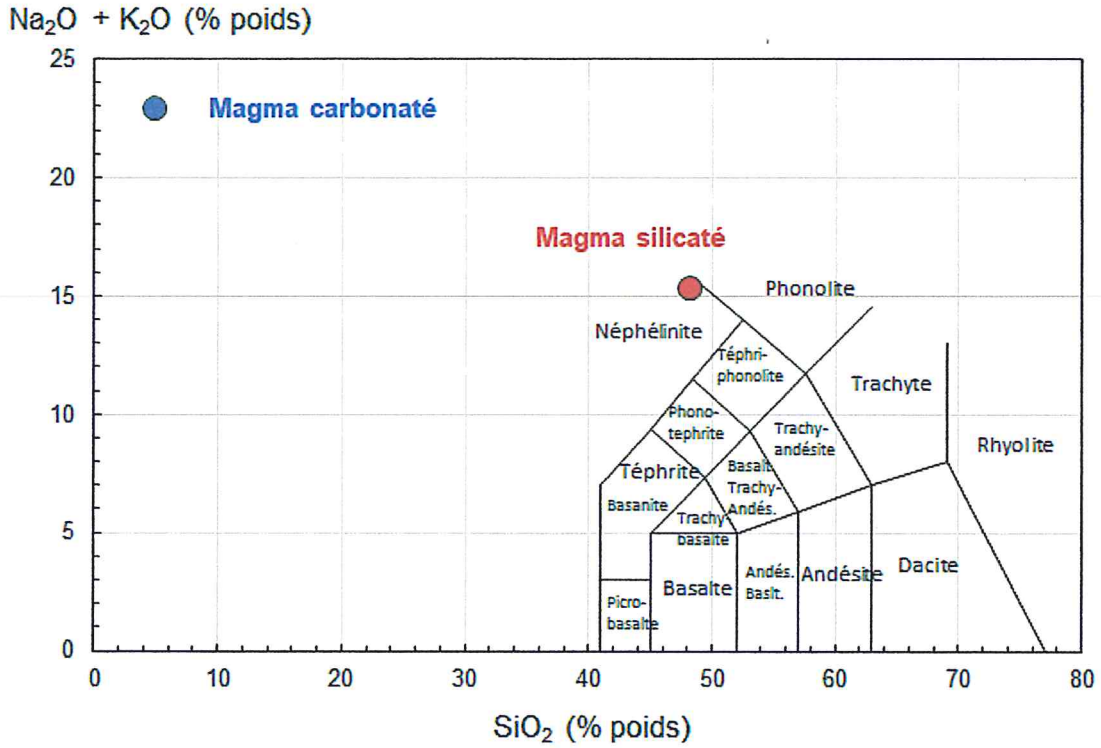
Les concentrations en terres rares (tableau ci-dessus) sont quant à elle utilisées pour calculer un rapport de concentration appelé le coefficient de partage. Ce coefficient caractérise l'enrichissement d'une phase en un élément par rapport à la deuxième phase.

Dans notre cas, il correspond au rapport des concentrations dans le magma carbonaté sur celles dans le magma silicaté: plus ce rapport est élevé, plus l'élément est concentré dans le magma carbonaté. Par exemple on peut affirmer qu'il y a 21 fois plus de Lanthane dans le magma carbonaté que dans le magma silicaté dans cette expérience à 725 °C et 4000 bars (voir tableau).

La carbonatite de cet échantillon immiscible et associée à un magma alcalin de type néphélinite est 21 fois plus enrichie en La que la néphélinite. Or comme dit précédemment,

les carbonatites sont souvent associées dans la nature à des magmas alcalins sous-saturés en silice comme les néphélinites.

Diagramme de TAS :



Ainsi cette expérience permet de supposer que dans la nature une carbonatite en coexistence avec un magma silicaté de type néphélinite, peut être beaucoup plus enrichie que la néphélinitecoexistante. D'un point de vue d'exploration des ressources en terres rares, les carbonatites peuvent être beaucoup plus sujettes à la prospection minière que les néphélinites étant donné qu'elles sont beaucoup plus enrichies en terres rares. L'étude expérimentale des magmas alcalins permet d'observer ce qui n'est pas observable dans la nature. En effet, les roches subissent différentes altérations (vent, pluie, etc...) qui modifient leur composition et ainsi qui effacent la trace des processus magmatiques responsables de leur formation. Les expériences haute pression-haute température effectuées en laboratoire sur ces magmas permettent de mieux comprendre comment et à quelles conditions ces roches sont particulièrement enrichies en terres rares.

En résumé, nous avons réalisé une expérience en laboratoire haute- pression haute - température reproduisant les conditions de formation des magmas alcalins, c'est- à-dire d'une carbonatite coexistant à l'immiscibilité et à l'équilibre avec un magma silicaté.

L'expérience nous permet de dire que si l'on retrouve dans la nature le même type de coexistence entre magma carbonaté et silicaté que celle étudiée en laboratoire, nous aurons les mêmes relations entre les concentrations de terres rares.Nous avons pu également caractériser la composition en éléments majeurs et en terres rares des magmas expérimentaux, ce qui nous a permis d'identifier les conditions optimales d'enrichissement en terres rares des carbonatites. Nous avons en effet ciblé le type de magma silicaté avec

lequel une carbonatite coexistante peut être très enrichie. Cependant ces résultats expérimentaux doivent être vérifié et validé sur un cas naturel : il faut maintenant comparer ces résultats à des couples de roches magmatiques naturelles ayant les mêmes compositions.