

ACADÉMIE DE MONTPELLIER

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THÈSE

présentée à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc
pour obtenir le grade de Docteur de 3ème cycle de
TECTONIQUE – GÉOPHYSIQUE – GÉOCHIMIE

GEOCHRONOLOGIE U – Pb ET MICROTTECTONIQUE
DES SERIES METAMORPHIQUES ANTE – STEPHANIENNES DE L'AUBRAC
ET DE LA REGION DE MARVEJOLS (MASSIF CENTRAL)

ANNEXE : MÉTHODOLOGIE

par

Christian PIN

Soutenue le 10 Juillet 1979 devant la Commission d'Examen.

JURY : M. J.R. LANCELOT Président-Rapporteur
M. C.J. ALLEGRE
M. J. DIDIER
M. M. MATTAUER
M. P. MATTE

ACADÉMIE DE MONTPELLIER
UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THÈSE

présentée à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc
pour obtenir le grade de Docteur de 3ème cycle de
TECTONIQUE – GÉOPHYSIQUE – GÉOCHIMIE

GEOCHRONOLOGIE U – Pb ET MICROTTECTONIQUE
DES SERIES METAMORPHIQUES ANTE – STEPHANIENNES DE L'AUBRAC
ET DE LA REGION DE MARVEJOLS (MASSIF CENTRAL)

ANNEXE : MÉTHODOLOGIE

par

Christian PIN

Soutenue le 10 Juillet 1979 devant la Commission d'Examen.

JURY : M. J.R. LANCELOT Président-Rapporteur
M. C.J. ALLEGRE
M. J. DIDIER
M. M. MATTAUER
M. P. MATTE

ANNEXE I

LA RADIOCHRONOLOGIE U-Pb

LA RADIOCHRONOLOGIE URANIUM - PLOMB

PREAMBULE:

D'une façon générale, les principes de la méthode de datation U/Pb sont moins bien connus des géologues que ceux d'autres méthodes plus couramment utilisées, telles que les méthodes Rb/Sr et K/Ar, appliquées aux roches totales et aux minéraux, par exemple.

Or, en radiochronologie U/Pb, comme dans les autres méthodes, les "dates" obtenues ne le sont généralement pas de façon directe, mais à la suite de l'application de divers *modèles* aux données analytiques.

Il est donc particulièrement important de connaître, de façon assez détaillée, la démarche suivie, de l'échantillon aux résultats analytiques, d'une part, et de ces résultats bruts aux âges proposés, d'autre part.

Le but de ce chapitre est donc d'essayer de rendre le lecteur non spécialiste plus familier avec le géochronomètre U/Pb.

I - ORIGINE ET DEVELOPPEMENT DE LA METHODE

I.1 - HISTORIQUE:

L'évolution historique de la géochronologie U/Pb nous semble être jalonnée par un certain nombre d'étapes importantes, que l'on peut évoquer en quelques dates.

1896 : H. BECQUEREL met en évidence le phénomène de radioactivité des sels d'uranium.

1902 : E. RUTHERFORD et F. SODDY proposent la théorie de la désintégration qui rend compte de la radioactivité.

1906 : E. RUTHERFORD prend conscience des potentialités géochronologiques du phénomène de désintégration radioactive, et utilise à cette fin le premier élément radiogénique décelé, l'hélium (particules α).

1905-1907 : B.B. BOLTWOOD remarque que les analyses de minéraux uranifères mettent invariablement en évidence la présence de plomb comme constituant mineur. Constatant en outre que, non seulement la quantité de plomb est proportionnelle à la teneur en uranium du minéral, mais aussi que la quantité de plomb relative à celle de l'uranium est plus grande dans les échantillons géologiquement les plus anciens, il propose que le plomb est l'un des produits ultimes, stable, de la désintégration de l'uranium.

1910 : H. BATEMAN donne la solution des équations différentielles qui décrivent les transformations radioactives.

1914 : F. SODDY élabore le concept d'isotope. C'est le point de départ de travaux expérimentaux de spectrométrie de masse qui vont permettre d'acquérir une connaissance plus précise des phénomènes.

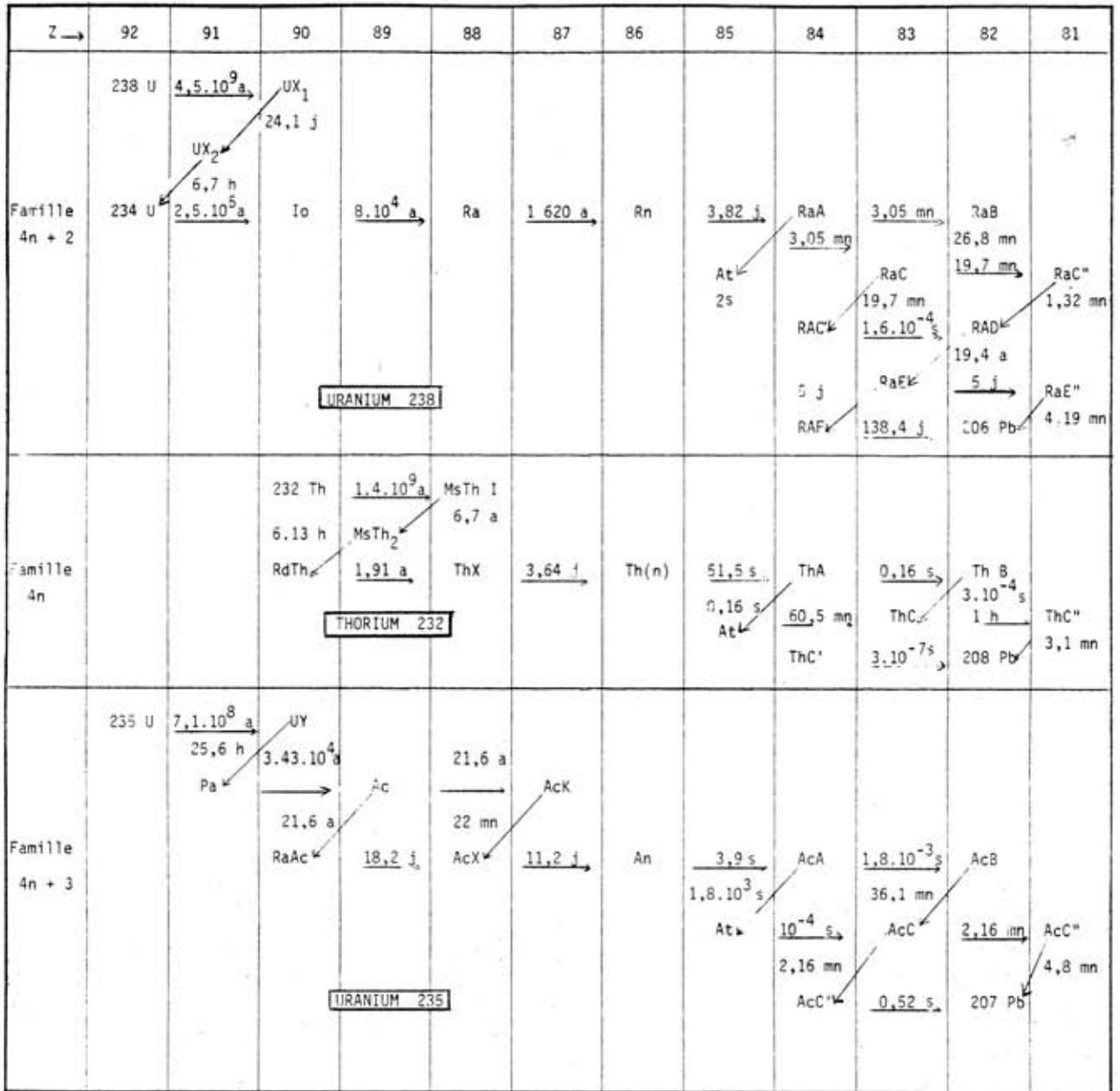


FIG. 1 - TABLEAU DES SERIES RADIOACTIVES NATURELLES.

1929 : F.W. ASTON met en évidence le caractère radiogénique de l'isotope de masse 206 du plomb, mais aussi de l'isotope ^{207}Pb , qu'il attribue à la série de désintégration de l'actinium.

E. RUTHERFORD montre aussitôt que cette série doit avoir pour origine un isotope de l'uranium, de masse 235.

1931 : F.W. ASTON démontre que l'uranium est constitué à 97% au moins, par l'isotope ^{238}U mais ne peut déceler l'isotope ^{235}U prédit par RUTHERFORD.

1935 : A.J. DEMPSTER obtient un meilleur spectre de masse qui apporte la preuve expérimentale de l'existence de l'isotope ^{235}U .

Ainsi, dès 1935 on savait que l'uranium, par ses deux isotopes de masse 238 et 235 était à l'origine de deux séries de désintégration radioactive dont les produits finaux étaient les deux isotopes ^{206}Pb et ^{207}Pb (fig. 1) ce qui est un aspect essentiel et remarquable sur lequel nous reviendrons.

1939 : A.O. NIER réalise des analyses isotopiques précises de plombs radio-
1941 : géniques extraits de minerais d'uranium, et publie les premiers âges isotopiques déterminés grâce au chronomètre U-Pb.

Il est intéressant de noter que, dès ces premières mesures, NIER se heurta au problème de la discordance des âges obtenus par les rapports $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ et $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, et qu'il suggéra d'emblée que la cause de ce comportement pourrait résider dans une mauvaise connaissance des constantes de désintégration de ^{238}U et ^{235}U , ou, plus probablement, résulter d'une "altération" des minéraux étudiés.

1949 : R. HAYDEN ; J.H. REYNOLDS et M. INGRAM introduisent en géochimie la technique de la dilution isotopique, qui va permettre d'effectuer des analyses quantitatives de très haute précision.

1955 : G.R. TILTON et coll. appliquent pour la première fois cette technique à la détermination des concentrations en U et en Pb.

1955 : G.R. TILTON et coll. publient la première datation isotopique réalisée sur zircon.

1956 : G.W. WETHERILL "lance" véritablement la méthode U-Pb par l'apport théorique capital que représentent le diagramme de discussion Concordia et le modèle géochimique fondamental d'interprétation des discordances d'âges en termes de pertes épisodiques.

1962-63 : L.T. SILVER introduit l'utilisation — désormais classique — des séries de systèmes U-Pb cogénétiques et jette les bases des recherches visant à découvrir les facteurs et les causes des discordances.

1971-1973 : En mettant au point une technique nouvelle permettant l'analyse rapide et précise de très petites quantités de zircons (jusqu'à des monocristaux, LANCELOT *et al.*), T.E. KROGH apporte une contribution de premier ordre au développement récent et actuel de la géochronologie U-Pb.

A l'issue de ce bref historique, on peut constater que ce n'est qu'au prix d'une lente succession de progrès *techniques* et d'apports *théoriques* qu'a pu se développer et se répandre cette méthode radiochronologique, dont l'intérêt avait été clairement perçu dès le début du siècle.

I.2 - PRINCIPE GENERAL DE LA RADIOCHRONOLOGIE

Comme on vient de le voir, la désintégration radioactive est apparue très tôt comme un moyen de mesure des âges géologiques.

En effet, tout nucléide radioactif à l'état naturel (dit nucléide "père", P) possède une probabilité λ de se désintégrer spontanément pendant l'unité de temps.

Ainsi, la variation de quantité du nucléide radioactif pendant le laps de temps dt sera:

$$dP = -\lambda P dt$$

Donc :

$$\frac{dP}{P} = - \lambda dt$$

D'où :

$$\text{Log } P = -\lambda t + \text{cte} \iff \text{Log } \frac{P}{P_0} = -\lambda t$$

en notant P_0 la quantité de nucléide radioactif P présente dans le système à l'instant initial.

Donc :

$$P = P_0 e^{-\lambda t} \iff P_0 = P e^{\lambda t}$$

Or, chaque atome radioactif P donne naissance — directement, ou par l'intermédiaire d'une "série radioactive" — à un atome radiogénique stable (dit "fils"), F .

Donc, en notant F_0 la quantité de nucléide fils présente à l'instant initial dans le système,

$$F - F_0 = P_0 - P = P e^{\lambda t} - P$$

Soit :

$$F - F_0 = P (e^{\lambda t} - 1) \quad (1)$$

D'où :

$$\text{Log} \left(\frac{F - F_0}{P} + 1 \right) = \lambda t$$

Donc :

$$t = \frac{1}{\lambda} \text{Log} \left(\frac{F - F_0}{P} + 1 \right) \quad (2)$$

Ainsi, on peut théoriquement accéder à l'âge de tout couple nucléide radioactif/nucléide radiogénique stable, sous réserve que:

1°/ F_0 soit négligeable devant F , ou puisse être estimé (ex.: diagramme de Nicolaysen en Rb-Sr).

2°/ Les concentrations de l'élément-père et de l'élément-fils n'aient pas subi de variation autre que celle due à la désintégration radioactive: en d'autres termes, le système doit être resté clos.

Il suffira de mesurer (F) et (P), et de connaître λ .

Cette dernière valeur décrit un phénomène nucléaire, et l'on a de bonnes raisons de penser qu'elle n'est affectée de façon sensible par aucun processus physique ou chimique naturel connu.

On peut donc considérer, du point de vue du géologue, qu'il s'agit d'une constante, le seul problème important étant celui de sa détermination précise.

Actuellement, on utilise les valeurs suivantes (Steiger et Jäger, 1977):

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_{238\text{U}} = 1.55125 \cdot 10^{-10} \text{ . an}^{-1} \\ \lambda_{235\text{U}} = 9.8485 \cdot 10^{-10} \text{ . an}^{-1} \end{array} \right.$$

I.3 - PARTICULARITE DU SYSTEME U-PB

Il est immédiatement apparent que deux possibilités de calcul d'âge isotopique sont offertes par l'équation (1) appliquée au système U-Pb;

$$\text{dans l'une: } \frac{F}{P} = \frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{238}\text{U}} \quad \text{et } \lambda = \lambda_{238\text{U}}$$

$$\text{dans l'autre: } \frac{F}{P} = \frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{235}\text{U}} \quad \text{et } \lambda = \lambda_{235\text{U}}$$

C'est là une particularité unique du système U-Pb que d'offrir deux chronomètres doublement couplés puisque les produits radioactifs d'une part, et les produits radiogéniques stables d'autre part, sont deux isotopes des mêmes éléments, U et Pb, respectivement.

Ce caractère remarquable du système U-Pb assure — compte tenu des masses atomiques importantes des isotopes impliqués, qui rendent négligeable tout fractionnement isotopique — une cohérence géochimique parfaite aux deux chronomètres ${}^{235}\text{U} \rightarrow {}^{207}\text{Pb}$ et ${}^{238}\text{U} \rightarrow {}^{206}\text{Pb}$; on dispose donc de deux méthodes de datation indépendantes applicables conjointement aux mêmes matériaux, et pour lesquelles l'équation (1) s'écrit:

$$^{207}\text{Pb rad} = ^{235}\text{U} (e^{\lambda_{235}\text{U} \cdot t} - 1) \quad (3)$$

$$^{206}\text{Pb rad} = ^{238}\text{U} (e^{\lambda_{238}\text{U} \cdot t} - 1) \quad (4)$$

Une troisième méthode, non indépendante des deux premières est fournie par la possibilité de combiner les deux équations (3) et (4), le rapport $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ étant — sauf exception rarissime (LANCELOT *et al.*, 1975) — une constante pour une époque donnée (1/137.88 de nos jours). On en déduit un "âge $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ".

Enfin, il est *a priori* aussi possible d'utiliser le système $^{232}\text{Th} + ^{208}\text{Pb}$, mais des problèmes nouveaux se posent, liés aux différences de comportement géochimique qui existent entre l'Uranium et le Thorium, et à la variabilité du rapport Th/U des matériaux naturels.

I.4 - UN PROBLEME MAJEUR: LES DISCORDANCES D'AGES

On peut donc, en général, confronter trois âges fonctions des trois rapports $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ et $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$.

Or, dès les premières datations de NIER, il est apparu que, dans la plupart des cas, ces trois âges ne coïncidaient pas.

Cet état de fait pose une question majeure de la géochronologie: celle des discordances d'âges obtenus par différentes méthodes. Diverses explications ont été envisagées;

* les unes d'ordre "technique":

- mauvaise connaissance des constantes radioactives;
- correction défectueuse des isotopes du plomb présents initialement (F_0);

* les autres, plus prometteuses, liées à la nature et à l'histoire mêmes du système U-Pb:

- caractère hybride, non cogénétique, de la population analysée;
- écarts à la règle du système clos, c'est à dire variations (pertes ou gains) des concentrations des isotopes pères et/ou fils, et/ou des nucléides intermédiaires des séries

radioactives, autres que celles introduites par la radioactivité.

Quoi qu'il en soit, ce problème des discordances d'âge constituait une limite sérieuse pour le développement de la radiochronologie U-Pb.

II - MODELES EXPLICATIFS DES DISCORDANCES D'AGES DANS LE SYSTEME U-PB

Ce n'est qu'après 1955 que des progrès considérables furent réalisés, et que la méthode connut un réel essor.

II.1 - NOTION DE CONCORDIA ET MODELE EXPLICATIF FONDAMENTAL

L'impulsion nouvelle au débat eut pour origine la constatation par L.H. AHRENS (1955) que les points expérimentaux définissaient des arrangements linéaires lorsqu'on les reportait dans un diagramme ayant pour coordonnées les rapports atomiques $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ et $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$.

AHRENS propose que ces régularités suggéraient des pertes en Pb, contrôlées par des processus physiques.

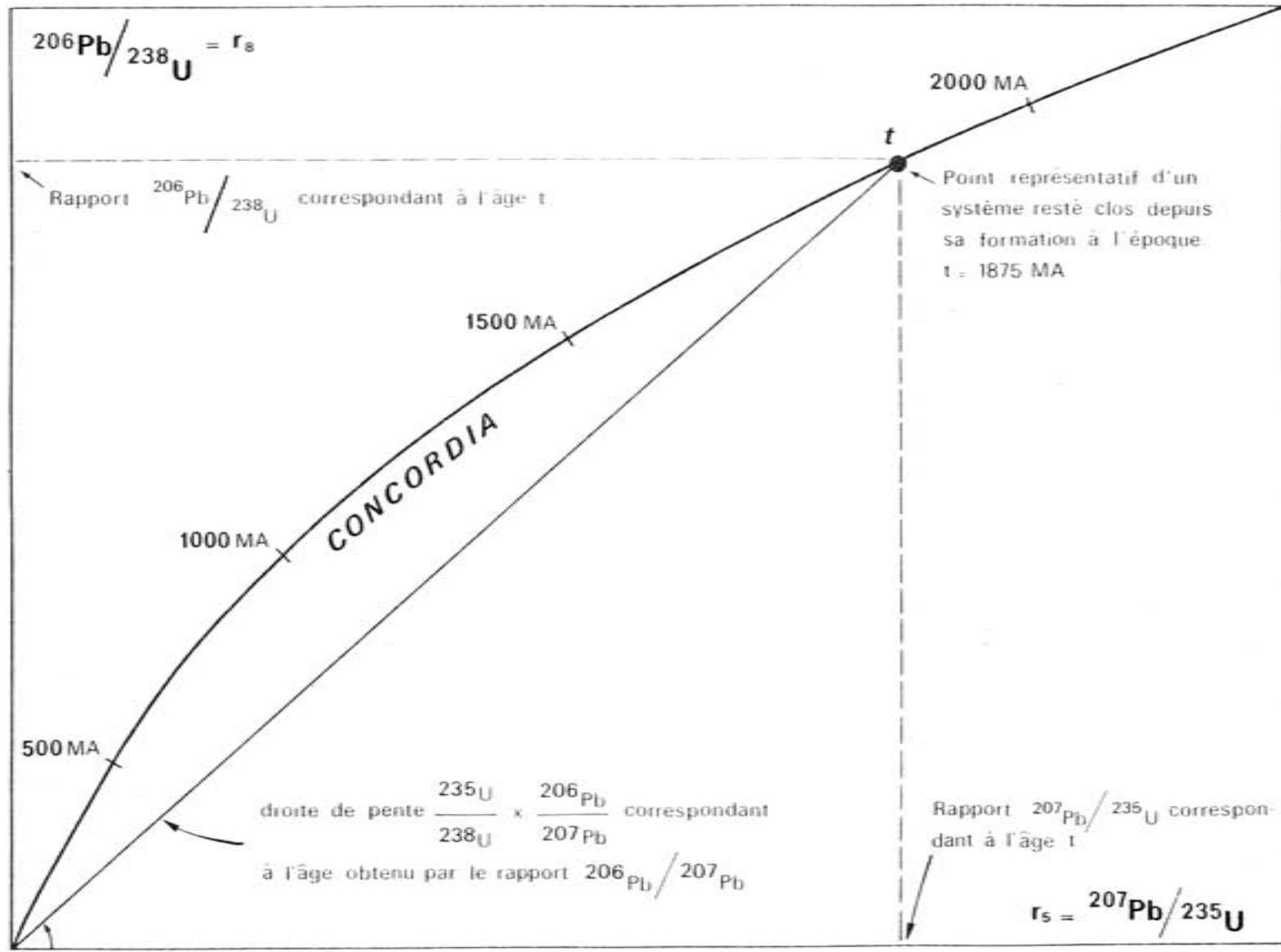
Mais c'est à G.W. WETHERILL (1956 a et b) que revient le mérite essentiel d'avoir élaboré un modèle géochimique fondamental, rendant compte du comportement remarquable observé par AHRENS.

WETHERILL introduit, tout d'abord, le concept de courbe "Concordia", ou lieu géométrique des âges concordants (identiques) obtenus par les deux méthodes:



(et aussi, par conséquent: $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$).

FIG. 2 - LE DIAGRAMME $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ET LA COURBE CONCORDIA.



Cette courbe, d'équations paramétriques:

$$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} = e^{\lambda^{238}\text{U} \cdot t} - 1 = r_8$$

$$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} = e^{\lambda^{235}\text{U} \cdot t} - 1 = r_5$$

est graduée en temps (fig.2).

Muni de ce nouveau moyen de discussion, WETHERILL démontre mathématiquement que l'on peut expliquer les alignements signalés par AHRENS en termes de perte épisodique de plomb radiogénique par rapport à l'uranium. ALLEGRE (1967) a réalisé la même démonstration, en menant le calcul d'une façon différente. Bien que cela soit nettement plus long, nous essaierons de donner une explication graphique de ce modèle fondamental.

Considérons plusieurs systèmes uranifères individualisés simultanément (synchrones) à une époque "initiale" t_i , et qui subissent une évolution en système clos jusqu'à une époque $t_i + A$; il se produit, du fait de la désintégration de l'uranium, une décroissance de la quantité de ^{238}U et de ^{235}U présente au départ, et, corrélativement, une accumulation de ^{206}Pb et ^{207}Pb radiogéniques.

Ainsi, les rapports $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ et $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ augmentent dans des proportions relatives régies par les valeurs des constantes de désintégration $\lambda^{238}\text{U}$ et $\lambda^{235}\text{U}$: les points représentatifs des divers systèmes évoluent ensemble sur la courbe Concordia, où ils décrivent chacun un arc de même longueur, proportionnelle au laps de temps A (fig. 3).

Le point X est donc représentatif des systèmes d'âge A ayant subi une évolution en système clos.

N.B. : pour mieux matérialiser dans le diagramme l'évolution des rapports $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ et $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, on a adopté dans la figure qui précède une graduation de la courbe Concordia, inverse de celle utilisée couramment où l'origine est prise à l'époque actuelle, et le temps compté positivement dans le passé. Revenons maintenant à cette notation habituelle, et plaçons nous au temps $t_i + A$ (fig. 4).

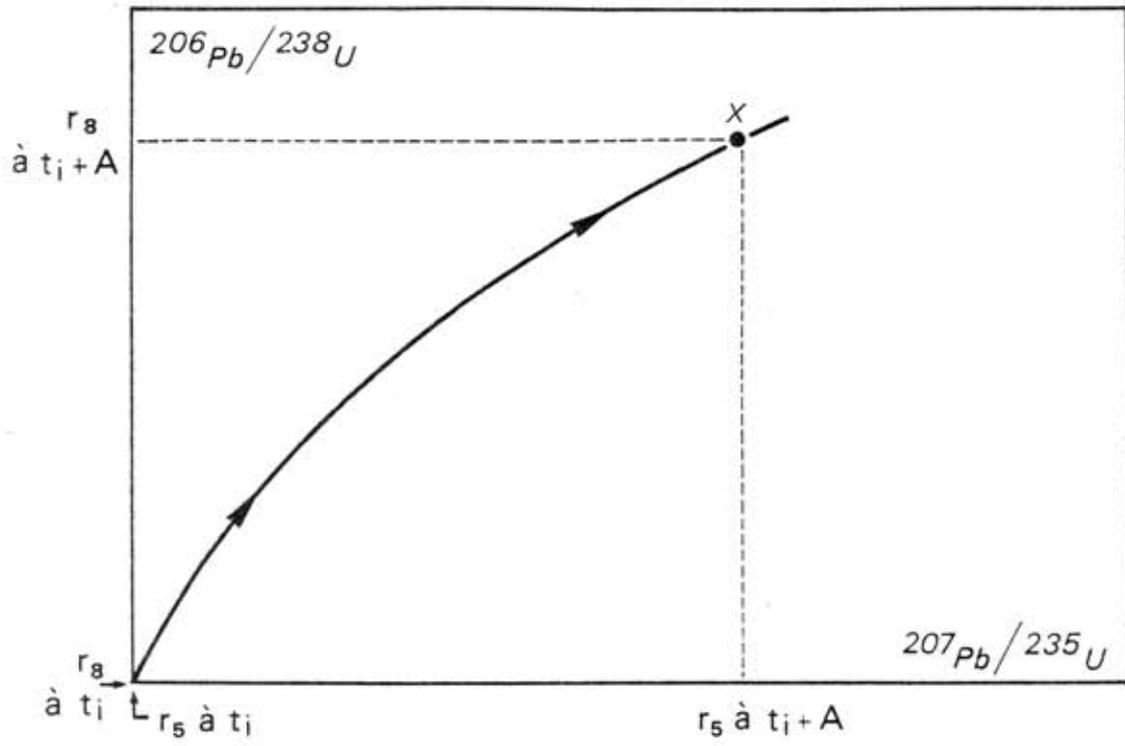


Fig. 4

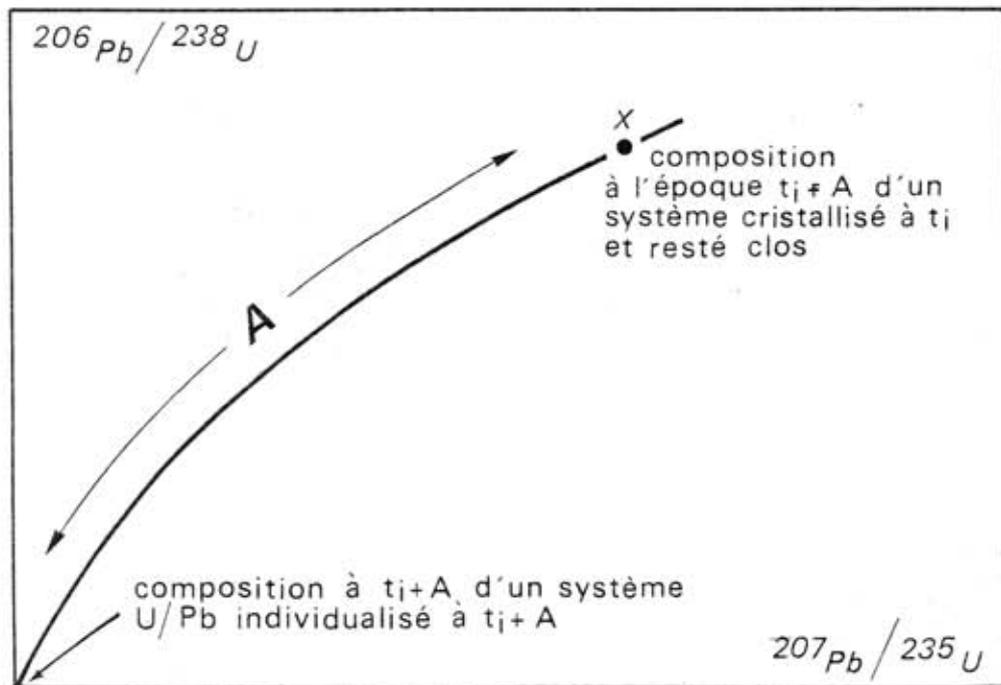


Fig. 3

A ce moment là, du fait d'évènements thermiques, par exemple, les systèmes vont "s'ouvrir" et subir des pertes relatives de Pb radiogénique (ce dernier étant moins bien stabilisé dans le réseau — auquel il est étranger du point de vue cristallographique — que l'uranium, présent dès l'origine en substitution isomorphe). Les rapports $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ et $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ enregistrent donc une diminution. Compte tenu de la faible différence relative de masse existant entre ^{206}Pb et ^{207}Pb , ces pertes se feront sans fractionnement isotopique.

Les points représentatifs des différents systèmes vont donc se déplacer vers l'origine (0,0) (c'est à dire vers le point représentatif du système qui s'individualiserait à ce moment-là) sur une trajectoire linéaire de pente proportionnelle:

- au rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ du plomb radiogénique accumulé pendant la durée A;
- au rapport $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ prévalant à l'époque de la perte (fig. 5).

Comme les pertes subies par les différents systèmes ne seront pas obligatoirement de même intensité, il se produira une disjonction des différents points représentatifs — jusqu'ici groupés — sur cette trajectoire, la longueur du segment parcouru étant proportionnelle à l'ampleur des pertes subies (fig. 6).

Dès lors qu'un point a quitté la courbe Concordia, les âges fournis par les trois chronomètres $^{238}\text{U} - ^{206}\text{Pb}$, $^{235}\text{U} - ^{207}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}$ considérés individuellement seront différents: il y aura discordance (fig. 7).

Remarque: Pour des raisons cristallographiques, évoquées précédemment, et expérimentales (PIDGEON *et al.*, 1966), on a envisagé le cas, supposé le plus fréquent, où les pertes en plomb radiogéniques sont le phénomène dominant.

Il convient cependant de remarquer que, d'un point de vue graphique, une addition (gain) d'uranium au système lors de son ouverture aurait un effet absolument identique.

Une perte préférentielle en uranium, quant à elle, se traduirait par un déplacement des points sur la même trajectoire linéaire, mais en sens inverse: les rapports $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ et $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ augmentant, les points

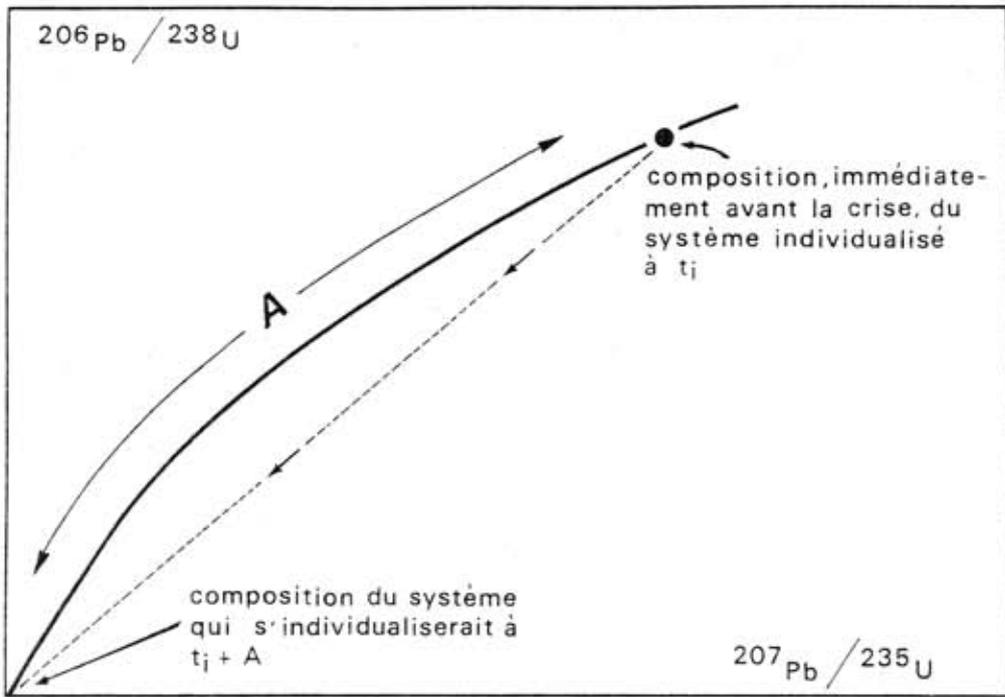


Fig. 5

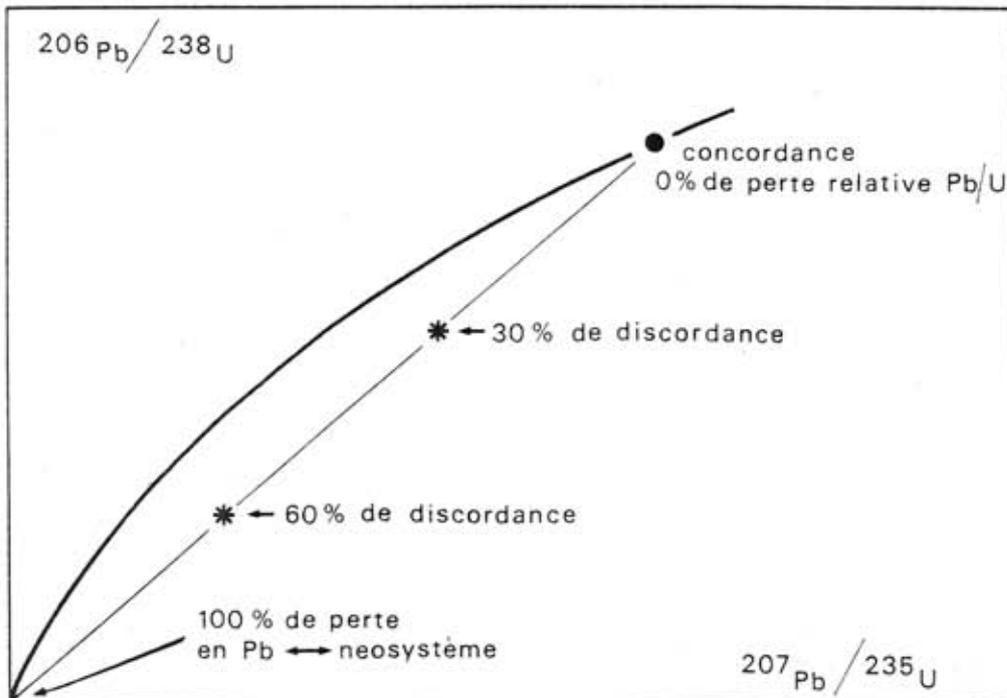


Fig. 6

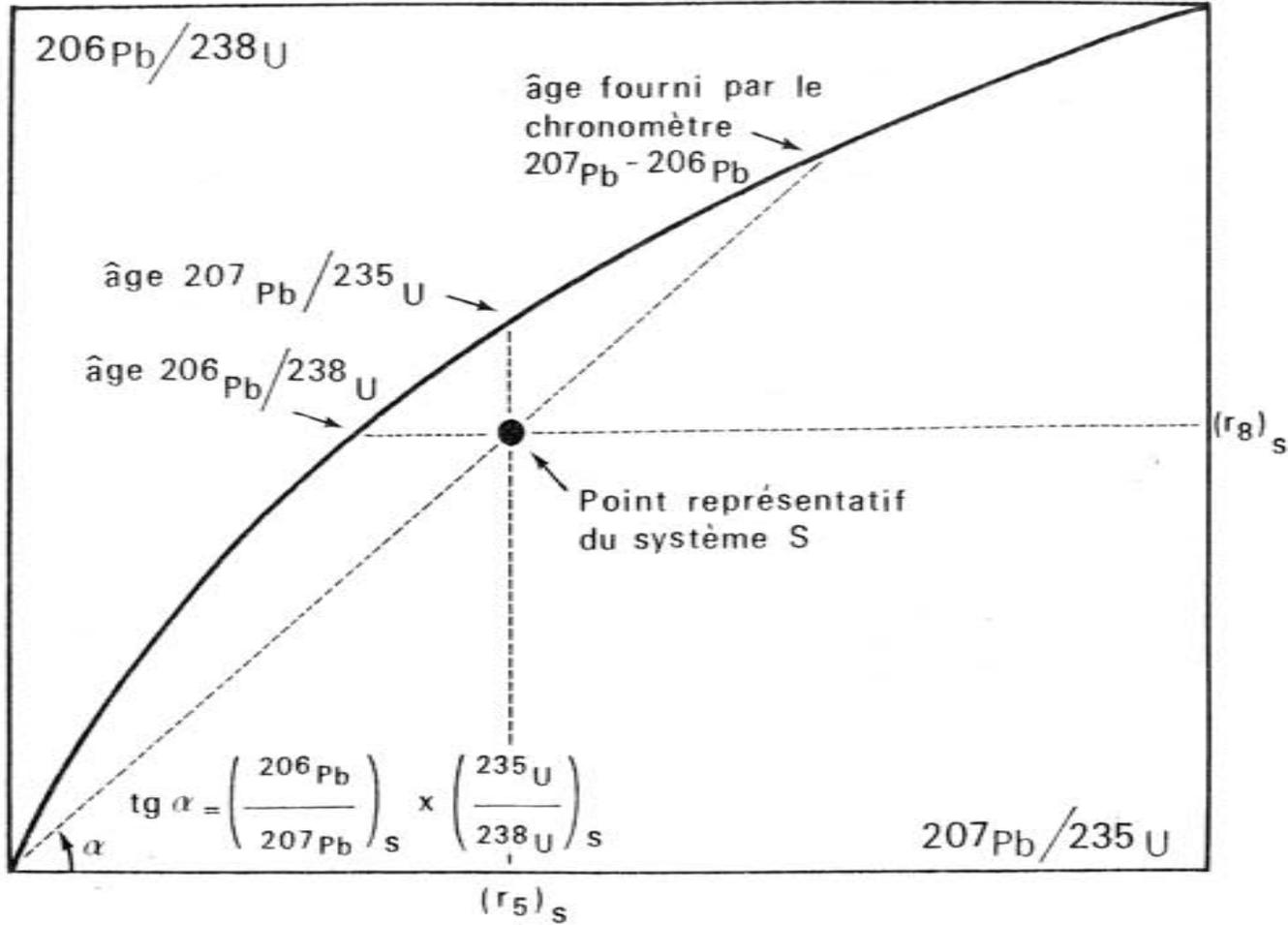


FIG.7- Discordance des ages apparents fournis par les trois chronomètres U/Pb pour un système S.

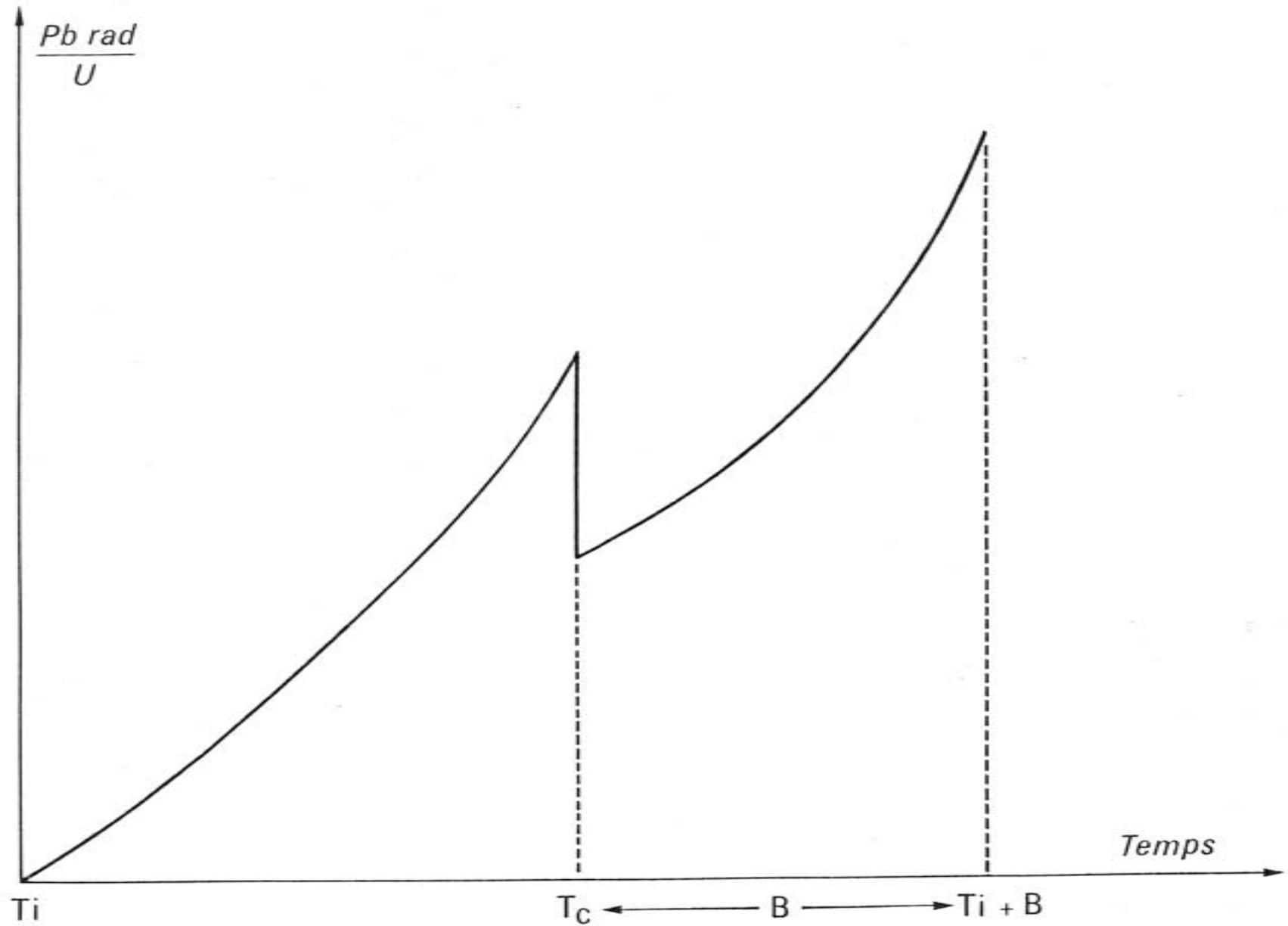


FIG. 8 - EVOLUTION SCHEMATIQUE D'UN RAPPORT $Pb \text{ rad}/U$ LORS D'UNE CRISE EPISODIQUE SURVENANT EN T_c , ENCADREE PAR DEUX PERIODES DE COMPORTEMENT EN SYSTEME CLOS (D'APRES ALLEGRE, 1967)

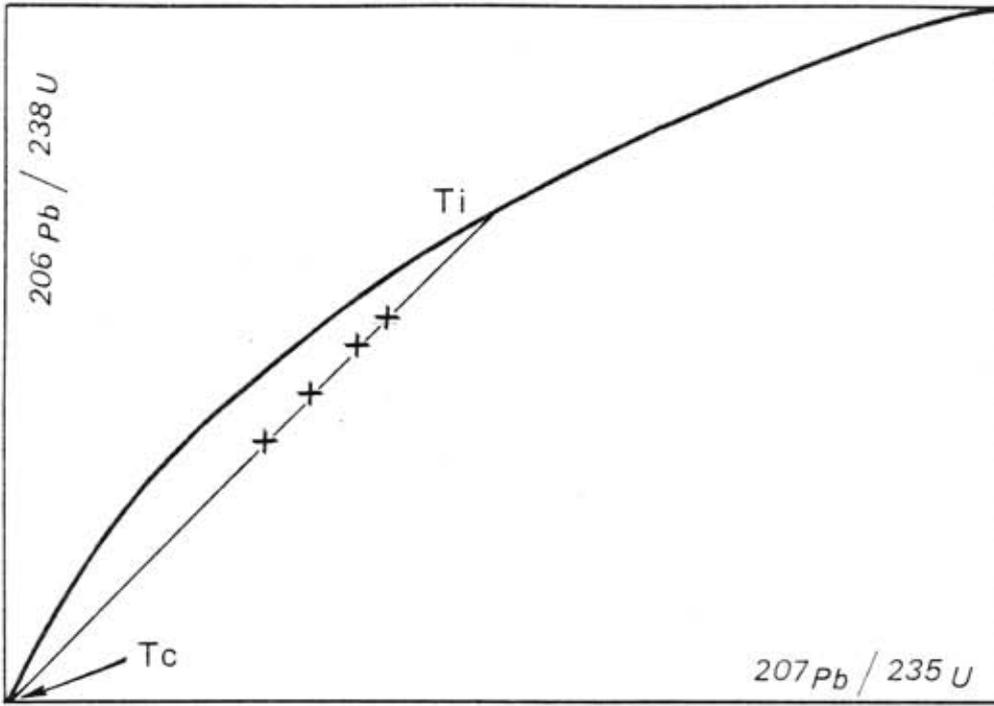


Fig 9 a

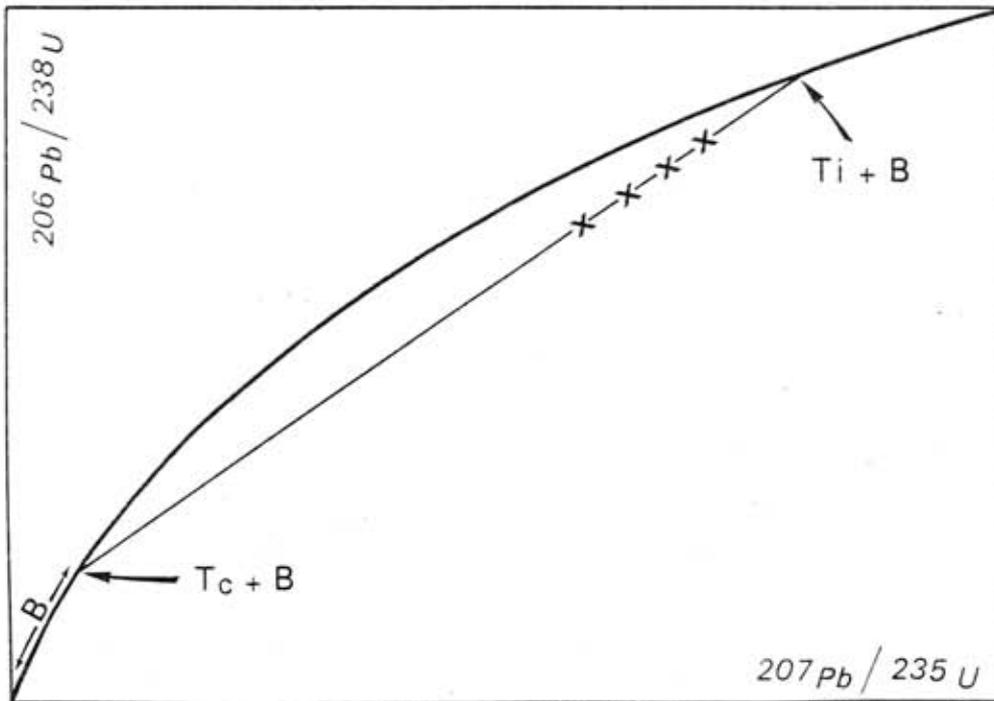


Fig 9 b

représentatifs s'éloignent de l'origine. Un point initialement situé sur la courbe Concordia ("concordant") va donc se déplacer au-dessus de la Concordia. C'est le phénomène de "reverse discordance", rarement observé.

La "crise" (responsable de la perte de plomb radiogénique) terminée, les minéraux pourront se comporter à nouveau en système clos (fig. 8). Graphiquement, les deux intercepts de la trajectoire linéaire avec la courbe Concordia vont se déplacer, "remontant" tous deux la Concordia d'une distance égale au temps écoulé depuis la fin de la crise (fig. 9 a et b).

La droite définie par les points représentatifs subit donc un déplacement en bloc. Les conséquences pour l'utilisation géochronologique sont capitales. En effet, grâce à l'utilisation couplée des deux chronomètres $^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ et $^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$, et moyennant l'analyse de plusieurs systèmes cogénétiques (pour tracer la droite expérimentale), ce modèle permet de s'affranchir de la règle du système clos:

- l'âge réel, initial, du système ayant subi une ouverture — qui ne pouvait correspondre à aucun des "âges apparents" discordants $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ et $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (sauf, dans ce dernier cas, si la perte s'est produite au temps actuel) — est fourni par l'intercept supérieur de la droite expérimentale avec la courbe théorique Concordia.

- l'âge de l'évènement perturbateur, responsable de l'ouverture du système, est donné par l'intercept inférieur.

C'est toujours dans le diagramme Concordia, et bien souvent grâce à ce schéma fondamental, qu'ont été élaborées la plupart des interprétations des résultats analytiques acquis depuis une vingtaine d'années.

Nombreux toutefois ont été les autres modèles explicatifs des discordances proposés à la suite de WETHERILL.

L'analyse mathématique de la plupart d'entre eux a été exposée dans les publications originales, et revue en détail par C.J. ALLEGRE (1967).

Nous nous bornerons donc ici à rappeler l'aspect physique de chacune des hypothèses avancées, en les considérant en gros par ordre chronologique.

S'il est naturel de considérer que, lors d'un évènement thermique les atomes de plomb, mal stabilisés dans le réseau, vont avoir tendance à s'échapper, on peut aussi penser que ces mêmes atomes pourront quitter en

permanence les sites, supposés à faible énergie d'activation, qu'ils occupent. Cette considération constitue le fondement des modèles de perte continue. Les uns envisagent un mécanisme physique, la diffusion (G.J. WASSERBURG, 1954, L.O. NICOLAYSEN, 1957), régie par les lois de Fick, tandis que d'autres ne préjugent pas du mécanisme de perte, et décrivent le phénomène en termes de cinétique.

II.2 - MODELE DE PERTE PAR DIFFUSION VOLUMIQUE A COEFFICIENT DE DIFFUSION CONSTANT (G.R. TILTON, 1960).

G.R. TILTON montre que:

- si l'on assimile le volume effectif des minéraux (ou des parties de minéraux) à des sphères,
- si l'uranium est distribué de façon uniforme dans ces sphères,
- si l'on néglige la diffusion de l'uranium et des produits intermédiaires devant celle du plomb,
- si le coefficient de diffusion du plomb reste constant tout au long de l'existence du minéral,

on peut tracer une famille de courbes, déduites de la Concordia, pour des paramètres de diffusion D/a^2 croissants. (D: coefficient de diffusion; a: rayon de la sphère de diffusion). Chacune de ces courbes est graduée en temps et, en joignant les points isochrones, on obtient, pour chaque âge, une courbe appelée Discordia, dont la partie supérieure est assimilable à une droite (fig. 10).

Autrement dit, les points représentatifs de différents systèmes synchrones ayant perdu par diffusion continue des fractions variables (à cause de la variabilité de a, par ex.) de plomb, se disposent sur une trajectoire qui peut rendre compte des alignements expérimentaux dans le diagramme ($^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$).

Dans ce cas, l'intercept inférieur ne dépend que de l'intercept supérieur (qui donne, ici aussi, l'âge initial du système) et de D/a^2 ; il n'a par conséquent, aucune signification géologique.

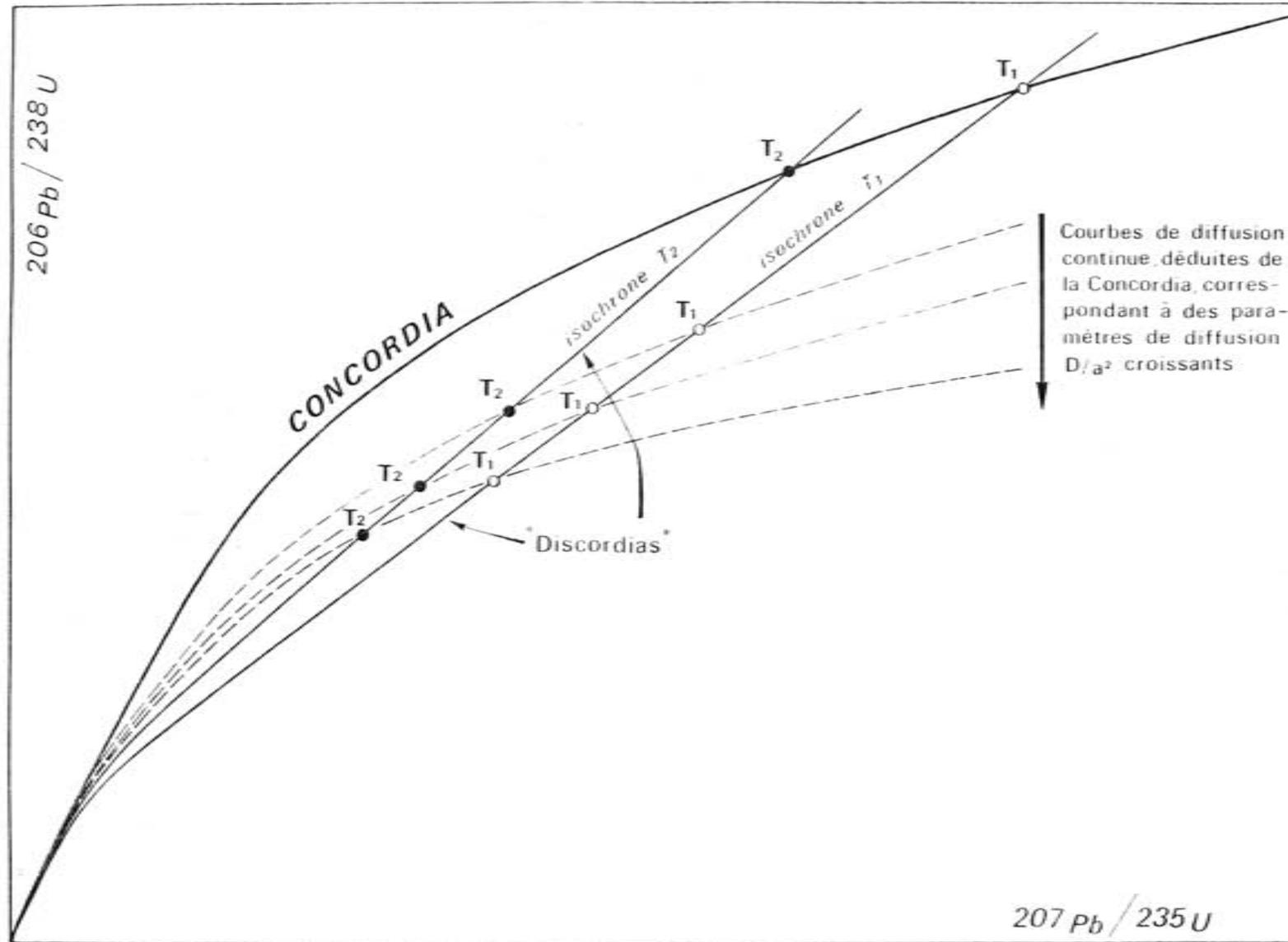


FIG. 10 - MODELE DE DIFFUSION CONTINUE ET NOTION DE DISCORDIA (TILTON, 1960).

Ce modèle expliquerait:

- pourquoi des minéraux de même âge initial (2800 MA) récoltés sur plusieurs continents distincts, ont un âge apparent de crise épisodique identique à 600 MA, ce qui constitue une coïncidence étrange;
- la corrélation remarquée par R.D. RUSSELL et L.H. AHRENS (1957) entre l'intercept supérieur et l'intercept inférieur: souvent, plus vieux sont les minéraux, plus élevé est l'intercept inférieur;
- la corrélation inverse fréquente, remarquée pour la première fois par L.T. SILVER, entre le degré de discordance et la taille des zircons (il convient de noter qu'il ne s'agit peut-être là que d'une corrélation fortuite et trompeuse, car la teneur en U est, elle aussi, corrélée négativement avec la taille; il est donc très possible que la seule corrélation révélatrice, d'une relation de cause à effet, réside entre la teneur en U et le degré de discordance);
- l'existence de certains intercepts inférieurs que l'on ne peut rapporter à aucun événement géologique connu;
- l'extrême rareté, même dans des zones n'ayant subi aucune "crise" thermo-tectonique, des zircons concordants.

Par contre, il présente plusieurs inconvénients:

- Il est difficile d'imaginer que la température, dont dépend le phénomène de diffusion, a pu rester à peu près constante pendant des périodes de plusieurs centaines de millions d'années. Il se pourrait, cependant, que les taux de diffusion soient relativement insensibles à la température du fait d'une faible énergie d'activation, la diffusion du Pb dans le zircon pouvant être contrôlée par l'existence de vacances indépendantes de la température jusqu'à 500-600°C.
- La persistance de délicates structures zonées, donc de gradients de concentration élevés, dans des minéraux très anciens, suggère que la diffusion à BT est un phénomène d'importance mineure.
- Dans certains cas, il semble que la diffusion devrait se faire contre les gradients de concentration, donc de potentiel chimique (SHUKOLYUKOV, 1964).

- L'homogénéité supposée de la distribution de l'Uranium n'est probablement pas réalisée dans le cas général.
- L'existence indubitable de points expérimentaux définissant un alignement près de l'intercept inférieur, là où le modèle prévoit une trajectoire courbe. Le modèle de Tilton seul ne peut rendre compte de ce dispositif.
- Ce modèle, enfin, nécessiterait des coefficients de diffusion à basse température extrêmement élevés (D de l'ordre de 10^{-23} cm²/s à 10^{-21} cm²/s : NICOLAYSEN, 1957) et une énergie d'activation de moins de 10 Kcal/mole (TILTON, 1960).

Or, les mesures par SHESTAKOV (1972) des coefficients de diffusion du plomb dans les minéraux radioactifs (zircon, monazite, sphène, apatite) ont conduit à des valeurs inférieures de 8 à 10 ordres de grandeur en ce qui concerne D , et à une énergie d'activation d'environ 50 Kcal/mole. L'explication des discordances d'âges en termes de perte continue en Pb par un mécanisme de diffusion à BT n'a donc guère de support expérimental.

En définitive, le modèle de TILTON pourrait rendre compte d'un certain nombre de faits, mais il est très difficile à prouver (ce qui sera le cas de la plupart des modèles envisagés) et, surtout, il soulève plusieurs objections importantes.

Il ne peut donc, en tout état de cause, prétendre à une grande généralité.

II.3 - MODELE DE DIFFUSION VOLUMIQUE CONTINUE A COEFFICIENT DE DIFFUSION CROISSANT (G.J. WASSERBURG, 1963).

WASSERBURG (1963) discute le modèle de discordance par diffusion sous une forme plus générale, en envisageant la possibilité pour les coefficients de diffusion d'être variables au cours du temps. En effet, les travaux expérimentaux de L.T. SILVER (1962) mettent en évidence une relation nette entre la concentration en U des zircons et le degré de discordance, ce qui suggère à WASSERBURG que le coefficient de diffusion pourrait être proportionnel aux dommages radioactifs causés au minéral par l'irradiation subie tout au long de son histoire.

Comme celui de TILTON, ce modèle conduit à tracer des "isochrones Discordia" relativement linéaire près de l'intercept supérieur avec la Concordia, mais

qui présentent une courbure importante dans la partie inférieure, puisqu'elles s'infléchissent jusqu'à devenir asymptotiques à la Concordia au point origine.

L'interprétation des intercepts de la partie linéaire de la Discordia avec la Concordia reste la même que dans le modèle précédent: l'intercept supérieur donne l'âge initial du système, alors que l'intercept inférieur reste sans signification chronologique.

Malgré une approche physique plus réaliste, la plupart des objections émises à propos du modèle de Tilton demeurent valables. Ainsi, il ne semble pas que la diffusion continue à BT puisse être considérée comme un mécanisme susceptible d'expliquer de façon satisfaisante le comportement en système ouvert que suggèrent les discordances d'âge observées.

Cela ne signifie pas pour autant que l'existence d'une fuite de longue durée ("non épisodique") des produits radiogéniques soit absolument exclue. Seul le phénomène physique de la diffusion volumique à BT semble peu adéquat.

II.4 - PERTE CONTINUE A TAUX CONSTANT

ULRYCH (1963) montre que les relations linéaires observées dans le diagramme $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, ne sont spécifiques ni d'une perte épisodique, ni d'un phénomène de diffusion, mais peuvent exister aussi pour tout processus continu de perte à taux constant.

II.5 - MODELE DE PERTE DES PRODUITS INTERMEDIAIRES DES CHAINES RADIOACTIVES

La nature chimique et la durée de vie des produits (radioactifs et radiogéniques) intermédiaires sont différentes dans les deux chaînes

radioactives issues de l'U.

Comme l'ont noté ALDRICH et WETHERILL (1958), des pertes ou des gains quelconques de ces éléments produiraient donc des situations fort complexes. Cependant, pour avoir des répercussions sensibles, la perte de tels produits devrait ne pas être épisodique, mais revêtir un caractère permanent. On est donc conduit à s'intéresser essentiellement au cas des produits intermédiaires gazeux, dont on peut envisager *a priori* une diffusion continue (cf. par ex. COBB et KULP, 1961).

Comme le gaz rare de la chaîne de ^{235}U , l'Actinon ^{219}Ac n'a qu'une période de 4 secondes, ALDRICH et WETHERILL (1958) considèrent sa diffusion comme négligeable, et restreignent la discussion au maillon équivalent de la série issue de ^{238}U , le Radon, ^{222}Rn (période 3 jours). Dans ce cas particulier (perte continue de ^{222}Rn seule), il se produirait (à partir de la Concordia) un déplacement des points vers le bas sur une droite verticale.

L'aspect général et quantitatif de ce problème des pertes des gaz rares intermédiaires a été traité par ALLEGRE (1967) qui a montré qu'une population de minéraux contemporains ayant des paramètres de diffusion variables, serait représentée dans le diagramme (r_8, r_5) par une droite dont la pente ne dépend que du rapport des constantes radioactives des deux gaz, et de l'âge des minéraux. Ainsi, dans un tel modèle, la pente de la trajectoire est fixe pour un âge donné. Le fait que la pente des droites expérimentales ne soit pas, en général, liée à l'âge initial, permet donc de penser que la perte des gaz rares intermédiaires n'a pas une importance majeure dans le bilan des phénomènes de perte.

D'autres arguments allant dans ce sens ont été avancés par CATANZARO et KULP (1963), dans le cas du zircon.

Cependant, des pertes de ^{222}Rn , en tant que phénomène subsidiaire, permettraient de donner une explication aux rares cas d'alignements expérimentaux recoupant l'axe $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ à droite de l'origine, car elles auraient pour conséquence ultime un déficit en ^{206}Pb par rapport à ^{207}Pb .

En outre, il faut noter que des émanations de ^{222}Rn à partir d'échantillons de zircons et de sphènes ont été signalées (ADAMS *et al.*, 1972).

On ne peut donc tout à fait exclure l'existence de "fuites" du système U-Pb au niveau des gaz rares intermédiaires, ^{222}Rn plus particulièrement.

La plupart des modèles de la "1ère époque" exposés ci-dessus ont été élaborés au moyen de considérations avant tout mathématiques, visant à rendre compte des arrangements linéaires ou sub-linéaires des points expérimentaux dans le diagramme $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$.

Une autre façon d'aborder le problème des discordances d'âge a été rendue possible par le nombre croissant de données expérimentales disponibles, et par une perception plus fine de la structure intime des supports du système U-Pb.

II.6 - MODELES DE MELANGE.

a - Mélange "trivial"

La quasi-totalité des modèles considère que les discordances d'âges et les alignements qui en découlent souvent, résultent de l'ouverture des systèmes, et en particulier de pertes préférentielles en Pb, à partir d'une population cogénétique.

Or, il est possible, *a priori*, de penser que dans certains cas, l'alignement des points expérimentaux n'est pas une trajectoire de perte, mais qu'il représente une droite de mélange, entre deux générations dont les âges respectifs seraient donnés par l'intercept supérieur et l'intercept inférieur avec la courbe Concordia (ALLEGRE, 1967).

Le caractère mixte de l'échantillon analysé peut se référer à la population globale (par ex. zircons de provenance double dans un sédiment détritique polygénique) ou être une propriété intrinsèque de chaque grain (par ex. zircons de paragneiss à vieux coeur hérité et surcroissance de néo-zircon lors d'un métamorphisme régional, ou encore, zircons de cornéennes (DAVIS *et al.*, 1968). Dans ces deux derniers cas, il est facile de prévoir qu'aux effets du

mélange entre deux générations de zircons, s'ajoutera, à tout le moins, un effet de perte épisodique du Pb du nucleus ancien. Cependant, quelle que soit la complexité du phénomène réel, la valeur chronologique des deux intercepts ne se trouvera pas altérée.

b - Modèle "multiphasé":

Cette notion de mélange et d'hétérogénéité des systèmes U-Pb a eu d'autres applications. En effet, si l'on doit envisager le cas de mélanges de plusieurs générations, on peut aussi percevoir une population synchrone, — ou un seul grain minéral — comme un assemblage hétérogène, "multiphasé". (STEIGER et WASSERBURG, 1966, 1969; WASSERBURG et STEIGER, 1967; KOUVO, 1958; NAYLOR *et al.*, 1970).

Les recherches de STEIGER et WASSERBURG, notamment dans le système $^{232}\text{Th} - ^{208}\text{Pb}$, conduisent à considérer les zircons cogénétiques comme des assemblages multiphasés, et à voir dans cette hétérogénéité un facteur essentiel vis-à-vis des relations de discordance.

En effet, pour ces auteurs, les zircons peuvent se comporter comme des mélanges binaires d'une phase (A), quasiment concordante, et d'une phase (H) extrêmement discordante, dont la discordance est supposée résulter d'une diffusion continue (d'où la position de H sur la Discordia s.s.) (fig. 11).

Ce modèle permettrait de rendre compte, en termes de diffusion continue, de certains intercepts inférieurs trop bas pour être compatibles avec un modèle de diffusion continue classique (TILTON, 1960; WASSERBURG, 1963), c'est-à-dire les intercepts inférieurs expérimentaux situés plus bas que l'intersection de la Concordia avec la tangente à la partie linéaire des diverses "Discordia modèles" possibles.

On pourrait donc tenir une explication du cas fréquent où:

- l'intercept inférieur ne semble guère pouvoir être rapporté à un évènement géologique documenté:
 - . soit qu'un tel évènement soit inexistant,
 - . soit que l'intercept inférieur ne corresponde pas à l'âge de la "crise", connu par ailleurs, ce qui défavorise l'interprétation "épisodique";

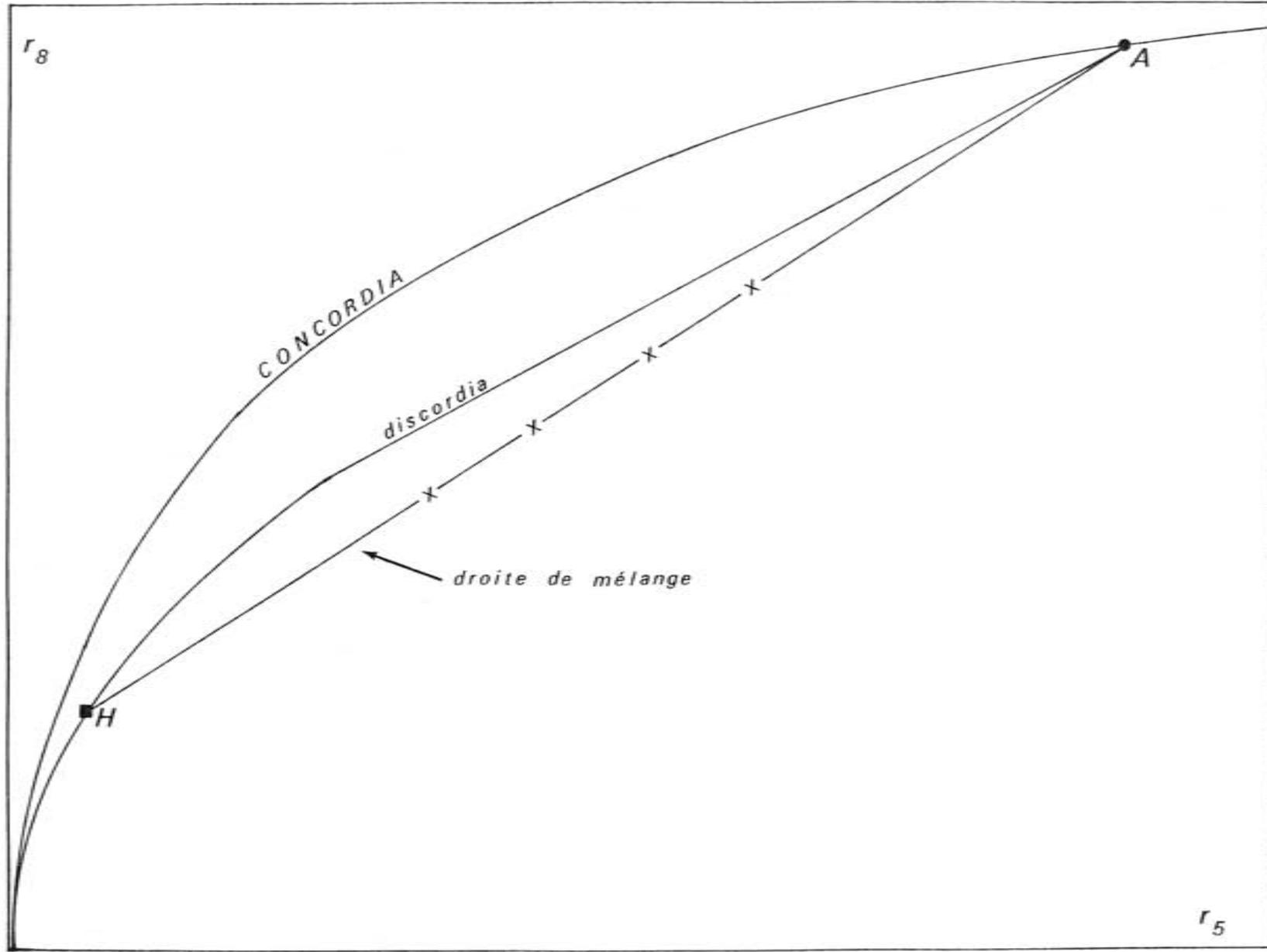


Fig. 11

- les points expérimentaux les plus discordants et l'intercept inférieur ne paraissent pas interprétables selon l'un des deux modèles classiques de diffusion continue.

Bien que la réalité du phénomène de diffusion continue puisse être mise en doute, ce modèle "multiphasé" est appuyé par de nombreuses observations et données expérimentales. Ainsi, c'est un fait désormais acquis que les zircons sont hétérogènes, et qu'on peut souvent considérer, du moins en première approximation, les populations cogénétiques comme bimodales.

GRÜNENFELDER (1963), au cours d'une étude des zircons du massif du Gotthard sépare les concentrés en deux termes:

- dans l'un, les zircons sont translucides, leur réseau cristallin ne montre pas de distorsion, les éléments en trace sont présents en faible quantité, et distribués de façon homogène;
- dans l'autre, les zircons sont "laiteux", opaques; ils montrent une structure mosaïque; leur teneur en éléments en traces est bien plus importante, et la distribution en est hétérogène. En outre, ces cristaux contiennent cinq fois plus d'H₂O sous forme de micro-inclusions.

Les zircons translucides se sont avérés être nettement moins riches en U que leurs homologues opaques, et leurs âges U-Pb, subconcordants, bien supérieurs (305 MA contre 210 MA).

Des observations similaires ont été faites par KOUVO (1958) et KOUVO et TILTON (1966).

De même, STEIGER et WASSERBURG (1966) ont pu localiser, grâce à l'emploi de la microsonde électronique, des domaines locaux à teneur élevée en Hf et à très forte concentration en éléments radioactifs ("hot spots"), et des expériences de lavages acides et de dissolutions différentielles (STEIGER et WASSERBURG, 1969; NAYLOR *et al.*, 1970) ont suggéré — sans toutefois pouvoir le prouver — que ces domaines pourraient être la phase hautement discordante postulée pour expliquer les données U-Th-Pb.

D'autres données allant dans le même sens peuvent être trouvées chez PYATENKO (1970), qui avance que les substances métamictes (cas fréquent du zircon) peuvent être considérées comme des systèmes micro-hétérogènes, et chez BRANDT et PERMINOV (1968) qui proposent qu'à l'instar de l'Ar, le Pb occupe dans le zircon deux sortes de sites: un Pb stable occuperait des sites rétentifs, que l'on peut rapprocher de la phase "concordante", tandis que les sites peu rétentifs, à Pb "instable", pourraient être assimilés à la phase très discordante.

Mais la confirmation la plus spectaculaire de l'hétérogénéité des zircons et de ses conséquences sur les discordances, a été apportée par le travail expérimental très raffiné de KROGH et DAVIS (1974, 1975).

Ces auteurs ont en effet constaté que de nombreux échantillons, quoique riches en U, n'étaient que fort peu discordants, ce qui est en désaccord avec le modèle de WASSERBURG (1963).

Par contre, les zircons discordants présentaient de façon caractéristique des zones dégradées, à "altération botryoïdale", apparemment très hydratées et enrichies, notamment, en Fe.

En d'autres termes, il semblerait que l'importance des discordances soit corrélée avec l'existence des domaines à altération botryoïdale.

Pour tester cette hypothèse, KROGH et DAVIS ont sélectionné des zircons déjà étudiés, situés sur une droite expérimentale 2700-970 MA; ils ont opéré une dissolution sélective des parties altérées, et ont analysé le résidu de l'attaque, qui s'est avéré être quasiment concordant à 2700 MA. Ce résultat est tout à fait remarquable, car il montre que l'attaque partielle a détruit une phase discordante sans lessivage de Pb ou U d'une phase concordante (le point aurait été translaté sur une droite passant par l'origine, cf. les expériences de PIDGEON *et al.*, 1966).

KROGH et DAVIS ont donc apporté la preuve que certains zircons au moins étaient un mélange de domaines peu résistants très discordants, et de domaines virtuellement intacts s'étant comporté en systèmes clos depuis leur formation.

Cette conclusion est fondamentale quant à l'interprétation des discordances et la discussion des mécanismes de pertes. Nous y reviendrons plus loin.

A ce point de l'exposé, on constate que la signification de l'intercept supérieur est sensiblement la même dans tous les modèles de comportement en système ouvert, qu'ils mettent en jeu des phénomènes épisodiques ou continus.

Par contre l'intercept inférieur fait l'objet de deux grands types d'interprétations:

- soit, il date une ouverture épisodique du système,
- soit, il n'a pas de signification géologique, car l'ouverture est un état permanent.

Le second type d'interprétation semblerait, *a priori*, préférable dans les nombreux cas où aucun métamorphisme n'est soupçonné (à partir des données géologiques et/ou des autres méthodes radiométriques) à l'époque indiquée par l'intercept inférieur.

Cependant, on a vu que le mécanisme invoqué, la diffusion continue, soulevait des objections sérieuses.

De fait, plusieurs modèles ont été proposés qui suggèrent que, même en l'absence de tout métamorphisme, des pertes de caractère épisodique peuvent se produire.

A cet égard, le modèle "réactionnel" de SHUKOLYUKOV (1964) fait figure de pionnier en expliquant les phénomènes de pertes sans faire appel au processus de diffusion, mais en considérant des réactions chimiques entre les isotopes radiogéniques (et non radiogéniques) et le milieu environnant.

II.7 - MODELE DE PERTES PAR REACTIONS CHIMIQUES.

SHUKOLYUKOV appuie son modèle sur les concepts suivants:

- existence de défauts du réseau cristallin = dislocations, sites vacants, impuretés, microfractures, micropores, canaux (observés depuis au microscope électronique à transmission, BURSILL et MC LAREN, 1965, 1966);
- les trajectoires des noyaux, lors de la désintégration, vont créer des microcanaux communiquant avec les espaces interstitiels séparant les microcristaux (structure mosaïque);
- un atome de Pb à l'extrémité d'un tel canal sera prêt à réagir avec les substances chimiques présentes dans les microfractures.

La vitesse de perte du Pb radiogénique dépendra donc de la vitesse des réactions chimiques capables de transformer le Pb en un composé mobile, le processus de diffusion le long des microcanaux n'étant que d'importance secondaire.

La perte (ou le gain) d'U peut aussi être envisagée en termes de réactions chimiques entre l'élément et les solutions remplissant les interstices du minéral.

Selon SHUKOLLYUKOV, la mise sous forme "mobile" d'un atome de Pb, peut se concevoir comme une réaction d'échange avec un autre ion, du type:

$Y(\text{Pb}^{2+}) \text{ absorbé} + 2(X^{Y+}) \text{ mobile} \rightleftharpoons Y(\text{Pb}^{2+}) \text{ mobile} + 2(X^{Y+}) \text{ absorbé}$
qui obéit à une cinétique du premier ordre:

$$\frac{d(\text{Pb})}{dt} = -K [\text{Pb}] \quad (0 \leq K \leq 1)$$

SHUKOLLYUKOV développe la discussion quantitative d'un modèle où intervient aussi une crise épisodique; il en ressort que, dans tous les cas, les séries de minéraux cogénétiques dont l'équilibre isotope radioactif/isotope radiogénique a été troublé, conduisent à des arrangements quasi-linéaires dans le diagramme $(^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}) = f(^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U})$.

Il conclut cependant que ces alignements ne permettent pas de déterminer avec certitude, ni l'âge initial, ni celui de la crise, et que, dans le cas général, on ne peut déduire que des valeurs limites.

Pour lui, la détermination des âges réels par la "méthode des intercepts" n'est possible que lorsqu'on dispose d'informations obtenues indépendamment relatives à l'histoire géochimique du groupe de minéraux utilisés.

Quoi qu'il en soit, nous verrons que les travaux ultérieurs ont montré que ce type d'approche, basé sur une meilleure connaissance de la structure intime des minéraux utilisés, et faisant appel à des phénomènes non plus seulement physiques, mais chimiques, peut se révéler fructueux.

On notera ici que, les expériences de PIDGEON *et al.* (1966) démontrent la réalité des phénomènes de pertes épisodiques causés par des solutions.

Sous l'action de solutions hydrothermales (NaCl 2M à 500 °C) des zircons

initialement concordants subissent des pertes de Pb (jusqu'à 63%) qui déplacent le point représentatif sur une droite joignant le point de départ à l'origine.

On constate en outre une rapide diminution des pertes au cours de l'expérience. Cet "amortissement" traduirait l'existence d'un phénomène inhibiteur, vraisemblablement une recristallisation effaçant l'état métamicté dont dépendait la susceptibilité du zircon vis à vis du lessivage.

CRAIG (1968) interprète ce résultat en faisant intervenir deux processus régis par une cinétique du 1er ordre:

- un mécanisme de perte, décrit par l'équation

$$\frac{d \text{Log } f}{dt} = - K$$

où f est la fraction de Pb restant dans le cristal,
et où K évolue au cours du temps, du fait

- d'un processus de restauration (annealing) du réseau cristallin, de la forme:

$$\frac{d \text{Log } (K-K^*)}{dt} = - a$$

où K^* est la valeur limite de K , pour une restauration complète
et a est une constante propre au phénomène d'annealing.

La courbe décrivant l'évolution des pertes au cours du temps, tracée en fonction de ce modèle, est bien en accord avec la courbe expérimentale de PIDGEON *et al.*

SILVER (1966) propose quant à lui de voir dans le phénomène de perte de Pb des zircons le résultat de l'interaction de trois processus de base compétitifs:

- 1) L'accumulation des dommages radioactifs (fonction de la concentration en U + Th, et de l'âge des minéraux). Elle détermine:
 - un seuil de susceptibilité,
 - la vitesse de réponse initiale à une sollicitation géologique donnée.
- 2) La restauration de la structure cristalline. Cette "cicatrisation" serait importante lors des phénomènes hydrothermaux et

métamorphiques, et elle réduirait bien sûr la vulnérabilité vis à vis des pertes.

- 3) La soustraction du Pb du cristal par diffusion, mise en solution ou volatilisation, à une vitesse dépendant des conditions géologiques.

Les processus (2) et (3) sont avant tout de caractère épisodique, et procèdent à des vitesses qui dépendent fortement du "pré-conditionnement" par le processus (1). De plus, ces phénomènes sont auto-limités, ce qui inhibe des pertes de Pb à plus longue durée.

L'accent est donc mis par SILVER sur l'aspect géologiquement "instantané" des pertes, au détriment de l'hypothèse des pertes continues.

De même, PASTEELS et DEUTSCH (1971) rejettent les modèles de diffusion continue (y compris celui faisant appel au mélange entre une phase subconcordante et une phase très discordante), et préconisent un modèle de pertes épisodiques à l'occasion d'un métamorphisme ou liées à la circulation de solutions.

Le phénomène de perte serait caractérisé par une constante de fuite proportionnelle à la teneur en U, et, dans la plupart des cas, on aboutirait à une description en bon accord avec les faits, en utilisant une cinétique du second ordre.

Qualitativement, la vitesse de perte dépendrait avant tout:

- du degré d'hydratation,
- de la teneur en éléments accessoires,
- des dommages radioactifs.

II.8 - MODELE DE PERTE LORS D'UNE ALTERATION SUPERGENE (WEATHERING).

Des migrations de Pb, à contrôle chimique, peuvent *a priori* se produire dans un environnement superficiel, et c'est ce que CATANZARO et KULP ont envisagé dès 1964.

En effet, la plupart des roches accessibles sont soumises à l'action de l'altération supergène.

Il se pourrait donc que, dans certains cas du moins, la circulation des eaux météoriques entraîne une partie du Pb et de l'U des zircons.

Ce type d'altération pourrait bien sûr être actuel, mais aussi s'être produit au cours de l'histoire passée des roches, lors d'un séjour momentané près de la surface.

La durée de l'exposition des roches à la circulation des eaux superficielles étant relativement courte à l'échelle géologique, ces pertes par lessivage auraient un caractère épisodique.

Utilisant le $\Delta^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ comme une "jauge" de l'altération, DOE et NEWELL (1965) ont estimé qu'une altération incipiente n'avait que peu ou pas d'effet sur les zircons.

Par contre, STERN *et al.* (1966), étudiant, il est vrai, les zircons contenus dans l'argile résiduelle des Morton Gneisses (Minnesota) proposent que l'altération supergène s'accompagne de pertes importantes en Pb (d'autant plus importantes si de l'U est lui aussi lessivé).

Ces auteurs notent la ressemblance entre les courbes de diffusion continue et la disposition des points qui résulterait du lessivage par les eaux météoriques (leur fig. 1); selon eux, on doit considérer les circulations d'eau liées à un séjour — actuel ou passé — près de la surface comme une cause probable des discordances d'âge.

II.9 - MODELES DE PERTES PAR "DILATENCE" LORS D'UNE SURRECTION REGIONALE.

Un autre modèle très intéressant qui invoque des pertes par interactions chimiques liées à des circulations aqueuses, a été développé par GOLDICH et MUDREY (1969, 1972).

Remarquant que, souvent, les intercepts inférieurs "sans signification géologique immédiate" (c'est à dire, ne correspondant pas à un événement thermique attesté, par exemple, par des âges K/Ar) pouvaient être corrélés avec des périodes de surrection régionale (uplift) des batis étudiés,

GOLDICH et MUDREY proposent que la décompression (dilatancy) liée à la sur-
rection favorise le départ des solutions contenues dans les microcanaux et
autres défauts des zircons.

Cette hypothèse combine les effets des substitutions et des dom-
mages radioactifs (qui créent les défauts et permettent une entrée d'eau
dans le réseau) et ceux d'une chute de pression lithostatique, qui permet
à l'eau — et, avec elle, au Pb mobile — de s'échapper du système, qui
subit donc une ouverture de type épisodique.

Dernièrement, un autre modèle a été élaboré pour rendre compte
de l'existence de pertes (épisodiques) se produisant à basse température:

II.10 - MODELE DE PERTES PAR RECRISTALLISATION DE BT:
(GEBAUER ET GRÜNENFELDER, 1976, 1977, 1978).

En conclusion d'une étude des zircons détritiques de sédiments
ayant subi un métamorphisme d'intensité variable, GEBAUER et GRÜNENFELDER
ont proposé une nouvelle tentative d'explication relative au problème des
intercepts inférieurs.

Constatant que les zircons des schistes épizonaux (zone de la
chlorite) étaient disposés, dans le diagramme Concordia, de la même façon
que les zircons contenus dans des métasédiments ayant subi un métamorphis-
me plus intense (zones du grenat et de la staurotide), ces auteurs con-
cluent que:

- les suites de zircons peuvent se comporter en systèmes ouverts
à des températures aussi basses que 350-400°C voire même infé-
rieures ou égales à 300°C (ce qui est classique),
- et qu'elles peuvent être utilisées pour dater (par l'intercept
inférieur) des événements épimétamorphiques (ce qui est nouveau).

Le mécanisme invoqué est une recristallisation (annealing) des
zircons (ou de leurs domaines) les plus fortement désorganisés par les
dommages radioactifs.

En effet, dans l'exemple étudié, les sections polies ne montrent pas de

zones altérées (cf. KROGH et DAVIS) qui auraient pu être l'objet de pertes par lessivage.

En outre la mesure des paramètres cristallographiques des zircons montre que le réseau est nettement plus "jeune" que le système U-Pb qu'il abrite, ce qui prouve qu'il s'est produit une reconstruction de ce réseau (sur ce sujet, voir aussi DELIENS *et al.*, 1973, 1977, par exemple).

L'absence de corrélation entre le degré de discordance et la température subie, d'une part, et la teneur en U, d'autre part, montre que ni la température, ni la concentration en U ne sont des facteurs déterminants.

Le rôle majeur serait plutôt tenu par la phase fluide du milieu environnant, et par la teneur en éléments traces et en H₂O des zircons eux-mêmes.

Une conséquence pratique importante de ce modèle est que l'on daterait un instant relativement précoce de l'évolution prograde d'un métamorphisme, antérieur à son pic thermique, puisque, une fois recristallisés dans des conditions épizonales, les zircons se comporteraient en système clos.

En définitive, bien que la démonstration de ce modèle ne soit pas tout à fait convaincante (car l'interprétation de l'intercept inférieur de l'exemple type repose essentiellement sur des données Rb/Sr peu en accord avec le contexte géologique), on peut retenir qu'une restauration des zones des zircons les plus fortement endommagées peut se produire à relativement basse température, et avec elle, une ouverture "épisodique" du système U-Pb.

II.11 - MODELES COMPOSITES.

Nous venons d'examiner brièvement les principales hypothèses émises depuis une vingtaine d'années pour tenter d'expliquer le phénomène de discordance, en admettant que ce dernier est la conséquence d'un comportement en système ouvert des systèmes U/Pb.

Chacune de ces hypothèses a fait appel à un mécanisme de perte

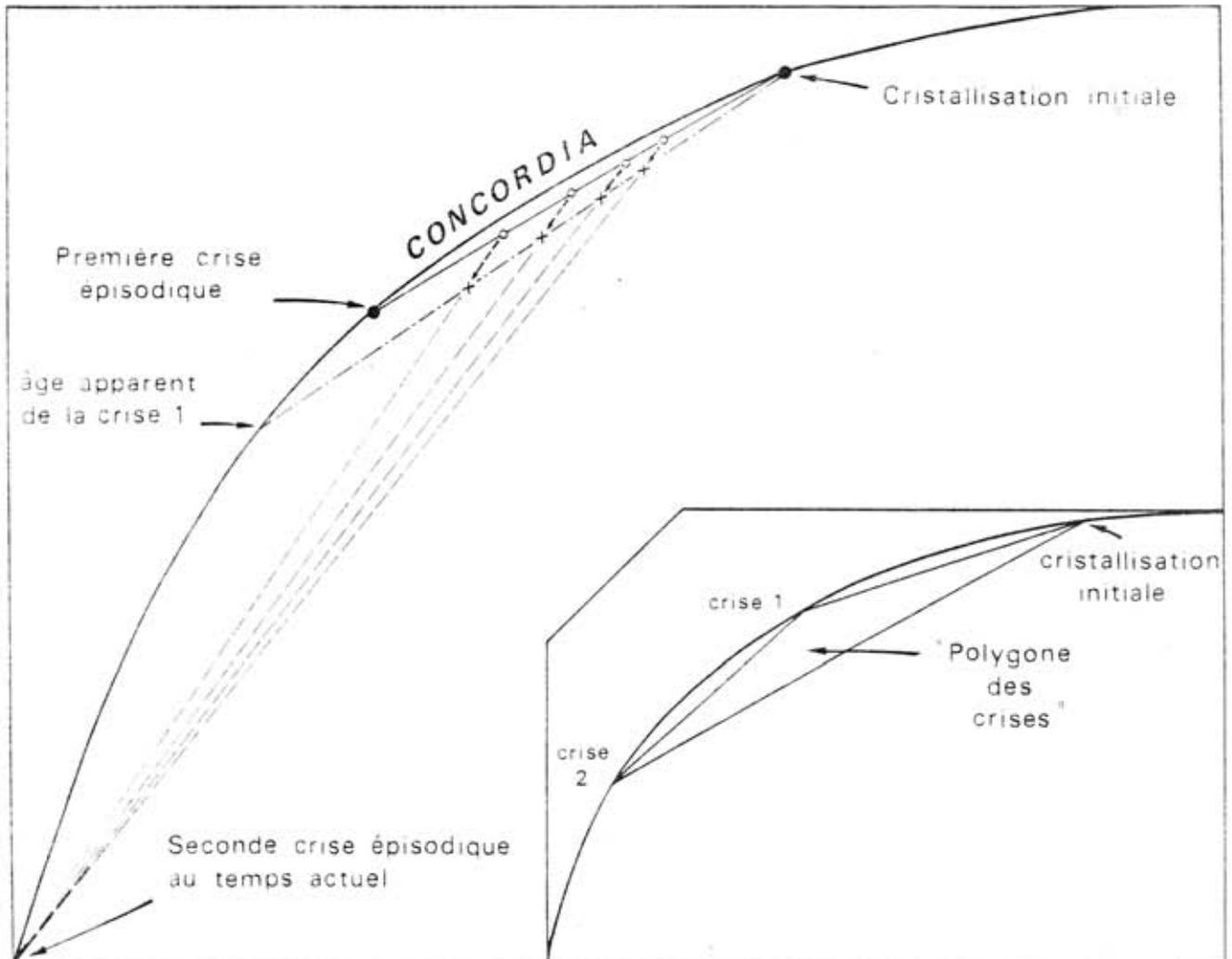


FIG.12. - EFFETS D'UNE CRISE ACTUELLE SUR DES SYSTEMES AYANT DEJA SUBI UNE CRISE EPISODIQUE (D'APRES ALLEGRE, 1967).

ENCADRE : AIRE DE REPARTITION DES POINTS REPRESENTATIFS (ALIGNES OU PAS) DES SYSTEMES AYANT SUBI DEUX PERTES EPISODIQUES SANS FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE.

priviliégé, ayant opéré soit lors d'un évènement, instantané à l'échelle géologique, soit de façon continue: elles constituent les modèles dits simples.

On sait cependant qu'une grande partie de la croûte continentale est composée de domaines polycycliques, ayant subi une évolution longue et complexe, marquée par une succession d'évènements orogéniques.

Or, il est bien connu que les zircons, en particulier, se caractérisent par une très grande résistance vis-à-vis des atteintes mécaniques et chimiques, qui leur confère une remarquable pérennité au travers des diverses vicissitudes que peuvent subir les roches qui les contiennent.

Il faut donc, dans bien des cas, construire des modèles composites, à l'aide des "briques élémentaires" que constituent les modèles simples considérés précédemment.

Pour reprendre l'image d'ALBAREDE (1971), l'histoire des zircons peut se comparer à une "phrase" dont les "mots" seraient les modèles simples enchaînés selon une séquence particulière à chaque cas envisagé.

De tels modèles composites ont été proposés par un grand nombre d'auteurs: WETHERILL (1963), le premier, étudia la superposition de pertes lors d'une crise épisodique et de pertes par diffusion continue, et montra que, si un facteur de proportionnalité liait l'intensité des deux types de pertes, un alignement subsisterait, dont seul l'intercept supérieur conserverait une signification géologique.

Depuis, de nombreux autres modèles "doubles" ou "multiples" ont été élaborés, à propos d'exemples particuliers.

Une généralisation de ce type d'approche a été effectuée par ALBAREDE (1971) et ALLEGRE *et al.* (1974) qui ont montré:

- que des régularités pouvaient persister dans le diagramme Concordia au travers d'une histoire marquée par plusieurs cycles tectono-métamorphiques;
- que les intercepts expérimentaux avaient de fortes chances de ne pas correspondre à des évènements réels, mais que l'on pouvait, par assemblage de modèles simples, bâtir des modèles compatibles avec les données analytiques et exploitables à des fins géochronologiques.

Les paramètres fondamentaux utilisés sont les suivants:

- ξ : probabilité de perte (évoluant au cours du temps)
- ϕ : paramètre d'intensité relative des crises épisodiques
- A : paramètre d'intensité relative d'une crise épisodique et d'une perte continue
- C : paramètre d'intensité relative de deux pertes continues,

et, évidemment, les bornes de temps des périodes pendant lesquelles tel ou tel comportement (clos, ouvert de façon épisodique, ouvert de façon continue, ...) a prévalu.

Une fois choisies les valeurs attribuées à ces paramètres, on peut, au moyen d'un programme dû à ALBAREDE (1971), calculer sur ordinateur et faire tracer dans le diagramme $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ la courbe correspondant à toute séquence d'évènements envisagée, afin de déterminer celle qui se rapproche le plus des points expérimentaux.

Une telle approche a bien sûr l'avantage d'offrir une grande souplesse d'utilisation. En revanche, pour être pleinement exploitable, elle nécessite, à notre sens, de disposer du plus grand nombre possible de données indépendantes (géologiques, ou radiochronologiques selon d'autres méthodes), de façon à pouvoir fixer de manière assez fiable les bornes de temps c'est-à-dire les "articulations" de la suite de modèles choisie.

Par ailleurs, il nous semble pour le moins délicat, dans l'état actuel, de décider de l'intensité relative de telle ou telle perte, compte tenu de la variété, de la subtilité et de la grande complexité des phénomènes qui paraissent régir les départs de Pb des zircons: un évènement majeur aux yeux du géologue n'a pas forcément d'effets drastiques sur le système U/Pb, et inversement...

Néanmoins, ce type de traitement est très intéressant, car il peut permettre de voir qu'un jeu de points expérimentaux, apparemment explicable sommairement en termes de modèles simples, pourrait tout aussi bien résulter d'une histoire fort différente.

C'est ainsi qu'ALBAREDE a montré que les alignements obtenus sur paragneiss dans les Alpes Suisses (GRAUERT et ARNOLD, 1968; PIDGEON *et al.*, 1970; KÖPPEL et GRÜNENFELDER, 1971), qui fournissent des intercepts inférieurs Paléozoïque moyen, considérés généralement par leurs auteurs comme la preuve d'un fort métamorphisme calédonien, étaient aussi compatibles avec un modèle

faisant intervenir les trois cycles orogéniques cadomien, hercynien et alpin, c'est-à-dire qu'il n'était pas nécessaire d'invoquer un évènement calédonien.

Plus près de nous, les intercepts inférieurs à 430 ± 15 MA obtenus par GEBAUER et GRÜNENFELDER dans la Montagne Noire, et interprétés par eux en termes de métamorphisme calédonien — ce qui n'est pas sans poser des problèmes géologiques — pourraient aussi résulter de la superposition des actions du cycle varisque, évident, et d'un cycle précambrien supérieur dont des considérations générales amènent à postuler l'existence en Europe (par ex. VIDAL, 1976).

En définitive, fautes de contraintes assez nombreuses, l'application de ce modèle multiépisodique ne permet guère, pour l'heure, que de mettre en évidence des solutions possibles.

Par contre, elle doit porter tous ses fruits, lorsqu'on disposera:

- de données géochronologiques obtenues par le plus grand nombre possible de méthodes, sur une région donnée;
- des résultats d'études fines, cristallographiques notamment, des zircons analysés, ce qui permettra:
 - . de fixer dans des limites étroites les bornes de temps utilisées,
 - . de faire un choix raisonnable des mécanismes de pertes ayant réellement opéré dans chaque cas.

A l'issue de cette revue on ne peut que constater, et s'en réjouir, que depuis 1956 les géochronologistes utilisateurs de la méthode U-Pb se sont dotés d'une "palette" de modèles théoriques très riche, pour traiter les problèmes particuliers posés par l'interprétation de leurs données analytiques.

Toutefois, la question des discordances d'âge n'a pas reçu de réponse simple ni définitive, ce qui ne fait que traduire la grande complexité et la multiplicité du problème.

Avant d'essayer de dégager quelques enseignements d'ordre général, nous allons examiner rapidement les divers minéraux utilisables assez couramment.

En effet, une étude comparée de leur système U/Pb, peut non seulement apporter des données géochronologiques distinctes, mais encore fournir des informations complémentaires intéressantes quant au problème des discordances d'âges.

III - LES MINÉRAUX UTILISABLES

Théoriquement, est adéquat tout "système riche" (ALLEGRE, 1967), c'est-à-dire tout minéral:

- contenant suffisamment de nucléide radioactif (père) — ici l'U — pour produire une quantité analysable de nucléide radiogénique (fils) — ici, le Pb —.

- ne renfermant pas un nombre élevé d'atomes du même élément que le nucléide fils qui ne soient pas le produit de la désintégration radioactive.

Autrement dit, en utilisant les notations employées au début de ce chapitre, F_0 doit être négligeable devant F .

Seront donc exclus dans notre cas, les minéraux qui, lors de leur formation, accommodent dans leur réseau une quantité trop importante de Pb "commun" non radiogénique (leur utilisation serait néanmoins possible dans le diagramme d'évolution isotopique de NICOLAYSEN).

On s'intéressera par conséquent aux espèces minérales qui intègrent assez d'U et pas (ou peu) de Pb.

La distribution des éléments en traces dans les minéraux est régie par les règles de substitution isomorphiques, c'est à dire essentiellement par la charge et le rayon des ions.

Les deux ions concernés sont:

U^{4+} : de rayon ionique approximatif 0.93 Å (CARUBA *et al.* 1975).

D'autres valeurs citées dans la littérature sont celles d'AHRENS (1965): 0.97 Å et de WHITTAKER et MUNDUS (1970): 1.08 Å.

Pb^{2+} : de rayon ionique 1.20 Å (AHRENS, *in* HAMILTON, 1965) à 1.28 Å (WHITTAKER et MUNDUS, 1970).

Dans ces conditions, les minéraux favorables seront ceux ne renfermant pas de très gros cations, susceptibles d'être remplacés par Pb^{2+} (tels que K^+ , par ex.), mais riches en ions très chargés, mais relativement gros, auxquels l'U peut se substituer facilement (Zr^{4+} , Terres Rares,...).

Nous décrirons succinctement les principales propriétés radiométriques connues des minéraux suivants: Apatite, Epidotes, Monazite, Sphène, Uraninite, Xénotyme, Zircon.

III.1 - APATITE: $Ca_5(PO_4)_3(Cl, F, OH)$

- Minéral accessoire commun de la plupart des roches ignées acides ou basiques, ainsi que des roches métamorphiques.
- Non métamictisable, mais sensible à l'altération météorique.
- Teneur en U: de 5 à 100 ppm, en général.
- Caractère radiogénique du Pb: faible: $^{206}Pb/^{204}Pb$ de 20 à 500.
- Susceptibilité vis-à-vis des "événements": l'apatite peut être concordante ou discordante, mais dans ce cas, elle l'est généralement peu.
- Signification chronologique: en schématisant, on peut dire que:
 - . dans les roches ignées, elle indique l'âge de mise en place car sa structure, assez stable, s'oppose aux pertes en l'absence d'une "crise";
 - . dans les roches métamorphiques, elle donne l'âge de l'évènement métamorphique, car c'est un minéral sensible à une "remise à zéro" (resetting) du chronomètre U-Pb lors d'une pulsation thermique.

Remarque: Comme d'autres minéraux contenant un Pb radiogénique, elle peut être utilisée dans un diagramme ($^{238}U/^{204}Pb = f (^{206}Pb/^{204}Pb)$): MIRKINA et MAKAROCHKIN, 1966; MATTINSON *et al.*, 1971, 1972; GULSON et KROGH, 1973.

III.2 - EPIDOTES: $X_2, Y_3, Z_3 (O, OH, F)_{13}$

avec: X= Ca, Ce³⁺, La³⁺, Y³⁺, Th, Fe²⁺, Mn²⁺, Mn³⁺

Y= Al, Fe³⁺, Mn³⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Ti

Z= Si

(DEER *et al.*, 1966).

-Le pôle cérique, l'Allanite (= Orthite), minéral accessoire, métamictisable, de nombreuses roches ignées acides, a fait l'objet d'assez nombreuses datations (DOE, 1970; GULSON et KROGH, 1973; PASTEELS et MICHOT, 1975), mais des épidotes communes, minéraux de métamorphisme *s.l.*, ont aussi été analysées (LUDWIG et STUCKLESS, 1978).

- Teneur en U: - de 30 à 650 ppm (Allanite) (DEER *et al.*, 1966)
- de 40 à 160 ppm (Epidote) (LUDWIG et STUCKLESS, 1978).

- Caractère radiogénique du Pb: variable, mais relativement élevé parfois, par ex. ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb de 520 à 880 (WELIN et BLOMQUIST, 1966); de 500 à 1700 (LUDWIG et STUCKLESS, 1978).

- Susceptibilité, Discordance: Le caractère discordant semble être de règle. On notera la fréquence relative des discordances de type inverse (perte relative en U, ou gain de Pb), mais trop peu de données ont été publiées pour que l'on puisse tirer des conclusions à valeur très générale.

III.3 - MONAZITE: (Ce, La, Th) PO₄

- Ce phosphate, non métamictisable, est probablement un des minéraux les plus utilisés après le zircon en radiochronologie U-Pb, et ce depuis longtemps (TILTON et NICOLAYSEN, 1955). Cette faveur tient sans doute pour une part à sa relative fréquence dans les roches granitiques *s.l.*, ainsi que dans beaucoup de gneiss, mais aussi, surtout, à sa richesse en éléments radioactifs.

- Teneur en U: le plus souvent supérieure à 1000 ppm; jusqu'à $106 \cdot 10^3$ ppm! (GULSON et KROGH, 1973).
- Caractère radiogénique du Pb: très accusé en général.
- Susceptibilité, Discordance: la plupart du temps, concordance. Cependant, des alignements de Monazites discordantes existent aussi (AHRENS, 1955; GEBAUER *et al.*, 1978; KÖPPEL et GRÜNENFELDER, 1978 (sur orthogneiss). On notera aussi que ce minéral semble relativement insensible au "weathering" (GEBAUER *et al.*, 1978).
- Signification des âges: Deux cas doivent être distingués:
 - . roches ignées: les monazites donnent l'âge de mise en place. Il s'agit d'une méthode rapide (du fait de la concordance; il n'est généralement pas nécessaire d'effectuer de nombreuses analyses) et précieuse, dans le cas où la géochronologie sur zircon est obscurcie par la présence de cristaux hérités à vieux Pb radiogénique (PASTEELS et DEUTSCH, 1970 par ex.).
 - . roches métamorphiques: deux thèses sont en présence:
 - ° pour JÄGER et HUNZIKER (*in* PURDY et JÄGER, 1976; WAGNER *et al.*, 1977), les monazites scelleraient des âges de refroidissement, avec une température de blocage d'environ 530°C.
 - ° pour KÖPPEL et GRÜNENFELDER (1975, 1978), au contraire, le système U-Pb des monazites est stable à des températures aussi élevées que 600-650°C, et il n'est pas remis à zéro dans les conditions du faciès amphibolite.

Dans ces conditions, ces auteurs pensent que les monazites concordantes datent le pic thermique (climax) des métamorphismes régionaux de faciès amphibolite (lors desquels elles cristallisent). On notera, à ce sujet, qu'HÄNNY *et al.* (1975) rapportent des âges concordants sur monazites en accord avec ceux obtenus par Rb/Sr sur roches totales.

Quoi qu'il en soit, il est très clair que la monazite est un minéral particulièrement utile:

- . pour la datation des roches magmatiques,
- . et, surtout, pour la chronométrie des événements métamorphiques de grade élevé.

III.4 - SPHENE: $\text{Ca Ti}(\text{SiO}_4)(\text{O},\text{OH},\text{F})$.

- Minéral accessoire commun des roches ignées, le sphène est aussi un minéral de métamorphisme courant des roches basiques et calciques.

Le calcium peut être remplacé par les Terres Rares, le Th et l'U, avec substitution concomitante de Ti par Fe^{3+} ou Al (DEER *et al.*, 1966).

Le sphène n'est pas sujet au phénomène de métamictisation (CARUBA *et al.*, 1975), et on l'utilise assez souvent depuis l'étude de base de TILTON et GRÜNENFELDER (1968).

- Teneur en U: d'une dizaine à quelques centaines de ppm.

- Caractère radiogénique du Pb: assez faible; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ compris entre 25 et 1000.

- Susceptibilité, Discordance: D'une façon très générale, les âges $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ et $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ sont concordants, ou ne montrent qu'une discordance légère.

. Dans les roches magmatiques, les sphènes sont souvent concordants à proximité immédiate de l'intercept supérieur des alignements définis par les zircons discordants. Ils datent donc la cristallisation du magma.

. Dans les roches métamorphiques, les sphènes sont fréquemment concordants, et en bon accord avec l'âge d'évènements connus par ailleurs (intercept inférieur par zircons, Rb/Sr ou K/Ar sur minéraux).

Deux interprétations sont envisageables:

° les sphènes sont des néo-formations métamorphiques; c'est le cas, par exemple, des metabasites orthodérivées dont le protolithe contenait le Ti sous une autre forme, et des metabasites paradérivées.

° les sphènes sont anté-métamorphiques, mais ils ont perdu tout souvenir de leur histoire antérieure ("remise à zéro" de leur chronomètre U/Pb lors de l'évènement thermique.)

Ce peut être le cas, par ex. d'orthogneiss mésocrates dont la paragenèse initiale contenait déjà du sphène.

Cependant, il faut noter qu'en général, un métamorphisme peu intense — mais suffisant pour rajeunir les âges Rb/Sr et K/Ar sur biotite — n'aura qu'un effet négligeable sur le système U/Pb des sphènes.

De même, l'étude d'un métamorphisme de contact, provoqué par l'intrusion d'un gabbro, sur les sphènes d'une granodiorite (HANSON *et al.*, 1971) a montré que le système U/Pb des sphènes était beaucoup moins affecté que le système K/Ar des hornblendes.

En conclusion, le sphène s'avère bien résistant vis-à-vis des pertes de Pb jusqu'à ce que le métamorphisme atteigne un degré élevé (faciès amphibolite) et entraîne une remise à zéro complète du chronomètre U-Pb des sphènes pré-existants, probablement par le biais d'une reconstruction totale de l'édifice cristallin.

Les données font défaut pour décider si les âges obtenus dans ce cas datent le pic thermique ou le franchissement d'une température de blocage lors du refroidissement du socle métamorphique.

Ce minéral permet donc:

- ° de dater la mise en place des roches ignées, dans les régions peu perturbées ultérieurement.
- ° de délimiter de façon directe l'âge des événements métamorphiques importants.

III.5 URANINITE:

Il n'est pas surprenant que les minerais d'U, systèmes riches s'il en est, aient attiré l'attention des géochronologistes. Cependant, du fait de leur rareté, ils n'ont été utilisés qu'occasionnellement.

On citera néanmoins, le cas de l'Uraninite, UO_2 , que l'on rencontre dans certains granites uranifères (BARBIER *et al.*, 1967) et, quelquefois, dans les pegmatites.

Cet oxyde, non métamictisable, fournit la plupart du temps des âges concordants, du moins lorsqu'il est extrait d'environnements dénués de sulfures (DOE, 1967), tels que les pegmatites (ALDRICH *et al.*, 1956, 1958); WELIN et BLOMQUIST, 1964; PASTEELS *et al.*, 1978). Cependant, des cas de discordance sont aussi connus de longue date (AHRENS, 1955).

Outre la datation de quelques pegmatites, ce minéral a permis une détermination "géologique" de la valeur, longtemps contestée, de la constante de désintégration de ^{87}Rb , sur des micas cogénétiques (ALDRICH *et al.*, 1956).

III.6 - XENOTYME: $Y(PO_4)$

Phosphate jamais métamictite, le xénotyme est un équivalent structural du zircon, les tétraèdres (PO_4) remplaçant les groupements (SiO_4).

De ce fait, il y a possibilité de substitution entre les deux espèces, sous forme de solution solide ou d'intercroissances, donnant lieu à des grains composites zircon-xénotyme (ROMANS *et al.*, 1975). Par suite de sa rareté, et peut-être aussi de sa difficulté de distinction des zircons magnétiques, ce minéral n'a fait l'objet que de très peu d'études radiométriques.

Il semble, cependant, qu'en milieu métamorphique son comportement soit très proche de celui de la monazite (KÖPPEL et GRÜNENFELDER, 1975). Dans les roches ignées, un résultat de JUERY (1976) suggère une concordance au voisinage de l'intercept supérieur, déterminé par l'alignement des zircons discordants, et datant la cristallisation du magma.

III.7 - ZIRCON: $(Zr, Hf) SiO_{4-1-x} (OH)_x$, métamictisable.

C'est sans conteste, le minéral "favori" des utilisateurs de la méthode U/Pb. En effet, le zircon réunit les qualités de base suivantes:

- ubiquité: bien rares sont les roches tout à fait dénuées de zircon, et si les roches "granitiques" *s.l.* sont les plus riches, les roches basiques, et même des ultra-basites d'origine mantellique (DAVIS, 1978; GEBAUER et GRÜNENFELDER, 1978) en renferment.
- richesse en U et pauvreté en Pb commun: les atomes d'U, relativement gros et très chargés, se substituent très volontiers au zirconium dont la charge et la taille sont voisines. Ainsi, même dans des roches très pauvres, le zircon réalise une concentration en U appréciable. En outre, le réseau du zircon n'accomode pas, en général, les atomes de Pb. La quasi totalité du Pb contenu est donc radiogénique.

De la sorte, le zircon constitue un "système riche" par excellence.

- Une autre raison pour l'engouement pour le zircon réside dans

le comportement particulier de son système U/Pb: la grande résistance du zircon vis-à-vis des agents de destruction physiques et chimiques est bien connue: elle confère à ce minéral une pérennité tout à fait exceptionnelle. Or, il s'est vite avéré que le système U/Pb des zircons était tout aussi résistant que son support minéral, et qu'il pouvait conserver une "mémoire" étonnante au travers d'évènements, même très intenses, tels que plusieurs cycles tectono-métamorphiques superposés, de nature à "remettre à zéro" la plupart des autres géochronomètres. Ainsi, les études U/Pb sur zircon sont-elles une des meilleures façons de "voir" à travers les métamorphismes.

- Discordance: Les âges U/Pb sur zircons sont, dans l'immense majorité des cas, discordants, quel que soit le contexte géologique.

Envisagée en termes de pertes, cette caractéristique montre que d'une part, aucun évènement (en dehors de la destruction physique du minéral) ne peut causer l'ouverture totale du système U/Pb, mais que, d'autre part, ce système ne reste généralement pas clos, même en l'absence de toute crise révélée par des "traceurs" plus sensibles. Il y a donc un paradoxe du comportement du système U/Pb des zircons: jamais parfaitement clos, mais jamais tout à fait ouvert.

L'utilisation chronologique des zircons doit donc se faire dans le cadre du diagramme Concordia de WETHERILL, qui, par le biais de l'analyse de plusieurs fractions cogénétiques, permet de s'affranchir de l'ouverture partielle des systèmes U/Pb.

On doit en tout cas retenir que le zircon est unique en cela que son système U/Pb est à la fois particulièrement tenace vis-à-vis des crises les plus drastiques (métamorphisme de haut grade, anatexie) et sujet à des pertes induites par des phénomènes géologiques "insignifiants".

Le problème constitué par ces deux aspects en apparence contradictoires peut trouver une solution si l'on admet que les zircons sont des assemblages d'une phase hautement résistante, "impermeable" au Pb, et d'une phase extrêmement susceptible aux pertes en Pb.

Cette approche dualiste, un peu comparable à celle des sites de rétentions différentes pour l'Argon, a reçu, on l'a vu, un fort support expérimental (KROGH et DAVIS, 1975).

- Signification chronologique:

- ° Dans les régions monocycliques, on obtient généralement un alignement dont l'intercept supérieur avec la courbe Concordia fournit l'époque de cristallisation initiale des zircons (ou l'âge approximatif du vieux Pb radiogénique lorsqu'on est en présence de phénomènes d'héritage).

L'intercept inférieur peut indiquer l'âge d'une perte épisodique en Pb (ou gain en U), ou l'âge d'une néogénèse de zircon (surcroissances), mais il peut aussi ne correspondre à aucun "fait" géologique.

- ° Dans les régions polycliques, les points expérimentaux peuvent être dispersés (en particulier si la population globale des zircons n'était pas cogénétique), ou définir des trajectoires courbes ou linéaires, dont les intercepts n'ont, en général, pas de signification chronométrique directe, mais qui peuvent cependant être utilisées à des fins géochronologiques.

En fait, le plus souvent, chaque interprétation constitue un cas particulier, et il n'est guère possible d'énoncer des règles ayant une valeur très générale.

Enfin, malgré de très nombreuses études, l'accord ne s'est pas fait sur la signification des discordances d'âges dans le système U/Pb des zircons, ce qui montre clairement que des phénomènes complexes et multiples sont impliqués.

IV- CONCLUSIONS

Cette revue met bien en évidence que, selon les minéraux qui l'abritent, le système U/Pb réagit de façon diverse face aux mêmes sollicitations géologiques.

Ces différences sensibles de comportement doivent être mises à profit, non seulement pour obtenir des informations détaillées sur l'évolution géologique de la région étudiée, mais aussi pour traiter de la façon la plus complète possible le problème de la nature du comportement en système ouvert.

De ce point de vue, il nous semble clair que les pertes sont — quels que soient les mécanismes précis par lesquels elles se font — la résultante de l'interaction complexe du milieu sur les caractères intrinsèques du minéral.

On pourrait donc distinguer des facteurs "externes" et des facteurs "internes".

A - FACTEURS "INTERNES", OU DE SUSCEPTIBILITE:

1 - La nature du minéral: Elle définit son domaine de stabilité, son inertie physico-chimique, son aptitude à la recristallisation et surtout, de notre point de vue, sa vulnérabilité à l'égard de la métamictisation.

En effet, il est bien établi que la radioactivité n'est pas la seule cause de la dégradation permanente de l'état cristallin, mais que des facteurs "génétiques" interviennent, tels que le pourcentage de covalence des liaisons (PELLAS, 1954), le degré de substitutions hétérovalentes (PYATENKO, 1970; KRASNOBAYEV *et al.*, 1974), ou l'hydroxylation (CARUBA *et al.*, 1975). Or, la relation entre dommages radioactifs et discordance a été très tôt mise en évidence (SILVER, 1962; WASSERBURG, 1963). Depuis, tous les auteurs

se sont accordés pour en reconnaître la grande importance, et on ne peut manquer de constater que tous les minéraux généralement (sub) concordants sont des espèces non métamictisables, si élevée que puisse être leur teneur en U.

2 - La teneur en Uranium du minéral: Elle aussi conditionne, mais seulement en partie (KOUVO et TILTON, 1966; NAYLOR *et al.*, 1970), le degré de discordance, par le biais des dommages radioactifs.

3 - L'âge du minéral: ou, plus précisément, l'âge de son réseau cristallographique, est bien sûr un paramètre important, car l'état de destruction de l'édifice cristallin lui est proportionnel.

4 - La structure fine du minéral: Les défauts autres que ceux dus à la métamictisation, et dont certains sont visibles (dislocations, micropores, microcanaux, etc... en microscopie électronique à transmission (BURSILL et MC LAREN, 1965, 1966) ou à balayage (microfractures) (DESPORTES et LANCELOT, 1975) favorisent les phénomènes de pertes.

5 - Le caractère composite et l'hétérogénéité à l'échelle du cristal et/ou de la population, sont aussi des paramètres qui interviennent de façon significative dans l'établissement des relations systématiques U/Pb.

Ces cinq facteurs déterminent pour l'essentiel la susceptibilité des minéraux face aux influences du milieu.

C'est d'eux que va dépendre la réponse du système U/Pb à des "agressions" géologiques, que l'on peut essayer de caractériser par les "facteurs externes" suivants.

B - FACTEURS EXTERNES, OU D'ENVIRONNEMENT:

1 - La nature géochimique du milieu: D'elle dépend en partie le degré d'équilibre du système U/Pb par rapport à son encaissant. Par exemple, on peut s'attendre que les zircons d'un métasédiment soient davantage en déséquilibre avec leur contexte que les zircons d'un granite, et qu'ils

recristallisent donc plus aisément lors d'un métamorphisme.

De même, la composition des solutions interstitielles joue, sans aucun doute, un rôle non négligeable dans l'évolution du système U/Pb (cf. SHUKOLYUKOV, 1964; PIDGEON *et al.*, 1966; etc...).

2 - La température: C'est le facteur auquel on pense d'emblée. De fait, c'est elle qui régit *pro parte* du moins, les phénomènes de (re) cristallisation, les changements de phase, la vitesse des phénomènes de diffusion, etc..., et son influence sur chaque système a été étudiée en détail sur des exemples de métamorphisme de contact. Mais d'autres exemples ont montré qu'on ne pouvait pas tout expliquer par ses effets.

3 - La pression lithostatique est, elle aussi, prépondérante. Ainsi, une très forte pression semble-t-elle entraîner la (re) cristallisation de zircons à habitus sphéroïdal (HOPPE, 1962, 1966; MARSHALL, 1969), nécessairement accompagnée de fortes modifications du système U/Pb. Un autre exemple est fourni par les sphènes qui, quant à eux, vont disparaître au profit du rutile, phase titanée de HP. Inversement, la surrection régionale d'un bâti métamorphique contrôle la vitesse de refroidissement et le franchissement d'éventuelles températures de blocage. De plus, la décompression qui l'accompagne favorise l'expulsion de solutions pouvant affecter les systèmes U/Pb (GOLDICH et MUDREY, 1972).

4 - La déformation, enfin, a sans nul doute une importance de premier ordre, qu'elle soit de type ruptuel (la fracturation permet la circulation des solutions) ou de type souple (PETERMAN, *et al.*, 1978; SHAERER, 1978; SINHA et GLOVER, 1978), cette dernière pouvant entraîner jusqu'à une reconstruction complète (néogénèse) du système U/Pb des zircons.

Ainsi, c'est la combinaison de ces facteurs intrinsèques aux minéraux étudiés, et environnementaux, que vont dépendre les phénomènes de pertes.

On conçoit donc sans peine que les possibilités seront aussi diverses que nombreuses, et que l'on ne pourra généralement pas privilégier tel ou tel mécanisme en l'absence de données complémentaires.

Seule une étude comparée, faisant appel au plus grand nombre de chronomètres, peut permettre, par recoupements, de mieux cerner les événements qui se sont réellement produits.

Par exemple, la signification de l'intercept inférieur d'un alignement de zircons, pourra être précisée par l'étude U/Pb des monazites ou des sphènes et la datation Rb/Sr et K/Ar (ou $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$) des micas et des amphiboles. On déterminera de cette manière si cet intercept se réfère à des pertes par un mécanisme d'assez haute température. Sinon, l'étude par traces de fission des sphènes, zircons et apatites pourra déceler une éventuelle sur-
rection qui aurait pu susciter des pertes de basse température.

En conclusion, il apparaît que malgré des problèmes d'interprétation souvent délicats, la méthode U/Pb sur zircons, monazites, sphènes, etc..., est un outil radiométrique particulièrement puissant.

Toutefois, elle ne peut en aucun cas prétendre répondre à toutes les questions que l'on est amené à se poser à propos de l'évolution dans le temps d'un segment orogénique.

Mais la géochronologie actuelle dispose de tout un arsenal de techniques et de modèles théoriques pour faire face avec bonheur à la plupart des situations, et il nous semble évident que la solution des problèmes complexes — avant tout chronologiques — qui se posent dans les socles cristallins, peut être atteinte grâce à l'utilisation *simultanée* de plusieurs méthodes radiométriques complémentaires.

Cette approche multiple est d'autant plus souhaitable* qu'elle permettra sans doute de mieux appréhender la subtilité des phénomènes qui régissent le comportement des divers systèmes utilisables en géochronométrie.

* En 1967, ALLEGRE (p. 4) notait que, pour des raisons analytiques et "philosophiques", peu de laboratoires pratiquaient les différentes méthodes disponibles. Pour des motifs identiques, la situation n'est guère différente douze ans après....

PLAN

ANNEXE I : La radiochronologie Uranium-Plomb.

I/ - Origine et développement de la méthode

I-1. Historique	p. 2
I-2. Principe général de la radiochronologie	p. 4
I-3. Particularités du système U-Pb	p. 6
I-4. Un problème majeur : les discordances d'âges	p. 7

II/ - Modèles explicatifs des discordances d'âges dans le système U-Pb.

II-1. Notion de Concordia et modèle explicatif fondamental	p. 8
II-2. Modèle de perte par diffusion volumique et coefficient de diffusion constant	p. 12
II-3. Modèle de diffusion volumique continue à coefficient de diffusion croissant	p. 14
II-4. Perte continue à taux constant	p. 15
II-5. Modèle de perte des produits intermédiaires des chaînes radioactives	p. 15
II-6. Modèles de mélange a - mélange "trivial"	p. 17
b - modèle "multiphasé"	p. 18
II-7. Modèle de pertes par réactions chimiques	p. 21
II-8. Modèle de pertes lors d'une altération supergène	p. 24
II-9. Modèle de pertes par "dilatance" lors d'une surrection régionale	p. 25
II-10. Modèle de perte par recristallisation de BT	p. 26
II-11. Modèles composites	p. 27

III/ - Les minéraux utilisables.

1 - Apatite	p. 32
2 - Epidotes	p. 33

3 - Monazite	p. 33
4 - Sphène	p. 35
5 - Uraninite	p. 36
6 - Xénotyme	p. 37
7 - Zircon	p. 37

IV/ - Conclusions.

a - Facteurs "internes", ou de susceptibilité	p. 40
b - Facteurs "externes", ou d'environnement	p. 41

ANNEXE II

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Dans le chapitre précédent, nous avons examiné les principes théoriques sur lesquels la méthode U/Pb est fondée.

Nous exposerons maintenant l'aspect pratique de la mise en oeuvre de la méthode, en décrivant ses différentes étapes, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données analytiques.

1 - PREPARATION DE L'ECHANTILLON:

1.1 - Echantillonnage - Broyage - Tamisage:

Sur un affleurement le plus frais possible, on recueille un bloc (ou plusieurs morceaux contigus) d'un poids total compris entre une dizaine et une centaine de kilogrammes, selon la nature de la roche.

Ces blocs sont réduits à la masse à l'état de fragments de la taille du poing. On découpe alors à la scie diamantée des parallélépipèdes de quelques centimètres de côté, en prenant soin d'éliminer les parties altérées.

Ces morceaux sont ensuite concassés à deux reprises dans un broyeur à mâchoires. La poudre grossière ainsi obtenue est traitée à l'aide d'un broyeur à disques, puis scindée par tamisage — à sec puis humide — en plusieurs fractions granulométriques, de 50 μm à 150 μm , en général.

1.2 - Séparation des minéraux:

La séparation est réalisée de façon classique, en utilisant la densité et la susceptibilité magnétique des minéraux.

La poudre est traitée tout d'abord au bromoforme ($d \approx 2.88$).

La fraction lourde récupérée, lavée à l'alcool et séchée, est alors passée au séparateur magnétique "Frantz Isodynamic".

On élimine ainsi les minéraux de forte susceptibilité magnétique (grenats, biotites, oxydes ...). En général, la *monazite* se concentre, elle aussi, dans la fraction magnétique à ce stade.

L'iodure de méthylène ($d \approx 3.30$) permet alors d'effectuer une autre coupure (lavage à l'acétone). A ce point de la séparation, on peut récupérer les *apatites* dans la fraction "légère", alors que les autres minéraux susceptibles d'être utilisés sont contenus dans la fraction "lourde", qui est passée au séparateur Frantz afin d'éliminer *pro parte* divers sulfures et autres minéraux lourds relativement attirables.

La fraction "non magnétique" obtenue est divisée à son tour, en utilisant la liqueur de Clerici ($d \approx 4.03$). Ce produit (formiate et malonate de Tl) peut contenir des quantités appréciables de Pb; plusieurs lavages répétés à l'eau tiède sont donc nécessaires après la séparation. On recueille les sphènes dans la fraction "légère", les zircons dans la fraction "lourde".

La qualité des concentrés obtenus à ce niveau peut être améliorée à l'aide du séparateur Frantz. Cependant, un tri manuel soigné, sous loupe binoculaire, est nécessaire afin d'éliminer toutes les impuretés résiduelles.

1.3 - Individualisation des fractions en vue de l'analyse:

On a vu que le caractère très généralement discordant, des âges $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ et $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ des zircons, empêche d'obtenir une datation significative au moyen d'une seule analyse.

On doit définir un alignement expérimental dans le diagramme $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$.

Pour ce, l'analyse de plusieurs fractions de degré de discordance variable est nécessaire. Il faut donc réaliser un *partage* de la population globale.

On pourrait penser que les fractions granulométriques obtenues par le tamisage sont suffisantes. En fait, les travaux de SILVER (1962, 1963 a et b) ont mis en évidence une très forte corrélation entre le degré de discordance et la teneur en U.

Or, il s'est avéré que, très souvent, la teneur en U des zircons était reflétée par leur susceptibilité magnétique.

Quelles sont les raisons de cette correspondance remarquable?

STEIGER et WASSERBURG (1966) ont montré, par une étude à la microsonde électronique, que les zircons riches en U contenaient aussi des teneurs non négligeables en fer.

KROGH et DAVIS (1974) suggèrent que le fer — responsable du magnétisme — trouve secondairement un "accueil" favorable dans les zones "spongieuses" à altération "botryoïdale". Or, les expériences de dissolution sélective menées par ces auteurs ont montré que ces zones altérées, riches en fer, constituaient une phase très discordante.

On dispose donc d'une explication très satisfaisante de la corrélation discordance-magnétisme observée couramment.

Quoi qu'il en soit, il est utile de mettre à profit cette relation, en individualisant, grâce au séparateur Frantz, plusieurs fractions de magnétisme croissant.

On est donc en présence, en définitive, de fractions réalisées en fonction de deux critères: granulométrie et magnétisme.

De cette manière, on peut en général obtenir des points de discordances distinctes, donc bien "étalés", ce qui permet une bonne définition de la droite expérimentale dont dépend l'âge.

1.4 - Lavage:

Il est important d'analyser des cristaux "propres", débarrassés des impuretés diverses (oxydes de fer, restes de liqueurs denses, corps gras, etc ...) adsorbées à leur surface, et logées dans les microfractures. On soumet donc les zircons à un lavage minutieux (KROGH, 1973):

- Acétone ultra-pur,
- H₂O chaude et ultra-sons,
- HNO₃ 7N tiède : deux fois 30 minutes.

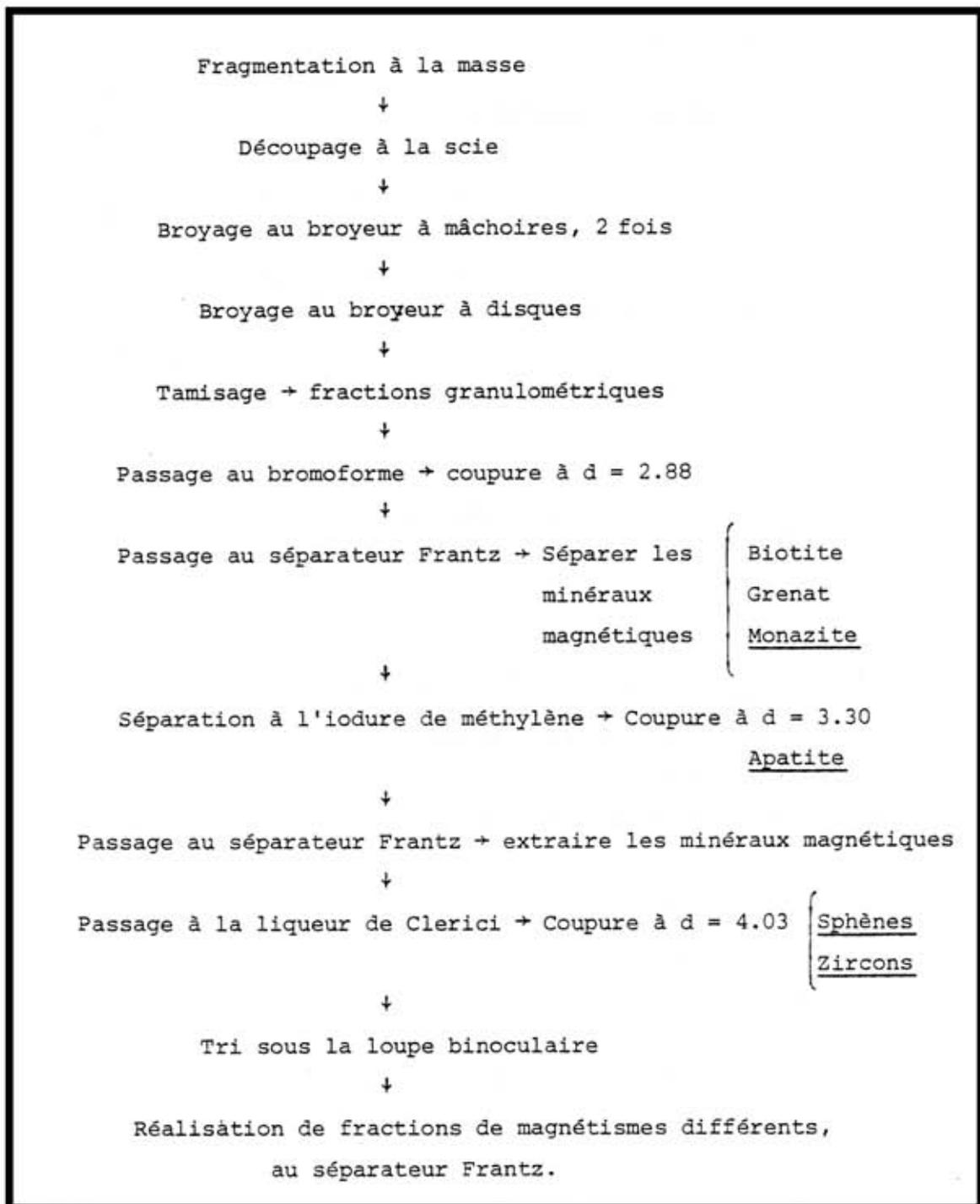


Tableau 2: PREPARATION DE L'ECHANTILLON

2 - ANALYSE CHIMIQUE:

2.1 - Précautions générales:

La géochronologie U/Pb requiert l'analyse isotopique précise de quantités infimes (quelques dizaines de nanogrammes) de Pb.

Or, le plomb est un élément très répandu, en particulier en milieu urbain, du fait — notamment — de son utilisation comme anti-détonant dans les carburants (Pb tétraéthyle, $Pb(C_2H_5)_4$) et de son élimination dans les gaz d'échappement sous forme de bromure de Pb.

C'est donc un préalable "vital" que de réduire le plus possible toute contamination en Pb commun qui viendrait masquer les micro-quantités de Pb radiogéniques extraites des minéraux radioactifs.

Les précautions prises dans ce but sont triples, puisqu'elles concernent le local, la vaisselle et les réactifs utilisés.

a) Le local: la salle de chimie, isolée par un sas, est dotée d'une atmosphère surpressée d'air filtré, en vue de minimiser la quantité de poussières. Dans la mesure du possible, tous les objets oxydables sont exclus.

b) La vaisselle: le verre ayant des teneurs en Pb non négligeables, toute la vaisselle en contact avec les réactifs utilisés et les solutions d'échantillons, est en téflon PTFE ou FEP.

Après chaque emploi, cette vaisselle est soigneusement lavée à chaud à l'eau régale puis à l'acide nitrique Normapur, rincée à l'eau "de très haute pureté", séchée à l'abri des poussières, enveloppée dans un film protecteur, et stockée.

c) Les réactifs: Dans le cas de l'analyse des zircons, les réactifs utilisés sont essentiellement l'eau, l'acide fluorhydrique et l'acide chlorhydrique.

* L'eau courante est déminéralisée à l'aide de deux bouteilles de résine échangeuses d'ions en série, puis elle subit une distillation par évaporation de surface, en deçà de son point d'ébullition, dans un distillateur en silice (Quartex PB 15): on obtient ainsi une "eau de très haute pureté", teneur en Pb = 0.03 - 0.05 ng/cm³.

* L'acide chlorhydrique 6N est préparé à partir d'HCl pour analyse Merck, puis distillé à deux reprises dans de petits distillateurs en silice (Quartex PB2).

L'acide obtenu contient de 0.03 à 0.06 ng/cm³.

* L'acide fluorhydrique 48% est obtenu par double distillation d'HF 48% "Baker Analysed" selon la méthode dite "isothermale" mise au point par MATTINSON (1972). Teneur en Pb: 0.02 à 0.04 ng/ml.

2.2 - Procédure chimique:

A quelques modifications de détail près, la technique utilisée, tant en ce qui concerne la dissolution des zircons que la séparation du Pb et de l'U des autres éléments, est celle mise au point à la Carnegie Institution par T.E. KROGH.

2.2.1 - Attaque: le zircon est réputé pour sa grande résistance vis-à-vis des agents chimiques. Aussi, les géochronologistes des années 50 & 60 décomposaient-ils les zircons non par dissolution, mais par fusion alcaline.

Cette méthode avait le désavantage de nécessiter l'emploi d'une quantité notable de fondant (borax, généralement) qui introduisait une contamination en Pb commun importante.

KROGH eut le mérite de prendre connaissance d'un travail de ITO (1961) qui décrivait une méthode simple de dissolution de divers minéraux "réfractaires" en milieu acide sous pression, et de l'adapter à ses besoins géochronologiques.

Le principe est le suivant: les zircons sont placés, avec HF 48%, dans une bombe de téflon parfaitement close, qui est enfermée dans un container d'acier, et portée dans une étuve à une température voisine de 200°C, supérieure au point d'ébullition d'HF.

L'attaque se produit donc en milieu gazeux sous pression, ce qui la facilite considérablement.

Nous avons utilisé une procédure identique, hormis l'emploi de bombes miniaturisées conçues par J. LANCELOT (1975) pour l'attaque de quantités de l'ordre du milligramme (ou inférieure: monocristaux) par environ 50 µl d'HF. Selon les cas, la dissolution requiert 48 h (en général) à

plusieurs semaines. Lorsqu'elle est achevée, l'HF et les zircons mis en solution sont recueillis. La microbombe est rincée par H₂O puis par 50 µl HCl 6N à chaud. Le tout est récupéré puis évaporé à sec. On élimine ainsi la plupart des fluorures de silicium. Le dépôt est alors repris par une à deux gouttes d'HCl 6N, pour pousser à son terme le départ des fluorures.

On reprend alors le dépôt par environ 1 cm³ d'HCl 3N, normalité dans laquelle commencera la séparation sur résine échangeuse d'ions.

2.2.2 - Prise d'aliquote et traçage en vue de la détermination des concentrations en U et Pb par dilution isotopique.

Le report des points expérimentaux dans le diagramme $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, nécessite la détermination précise des teneurs (en micro-moles) de l'échantillon en ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{238}U et ^{235}U .

On pourrait, en principe, mesurer la teneur en Pb total; une détermination au spectromètre de masse de la composition isotopique permettrait alors de connaître la teneur en chacun des isotopes. En ce qui concerne l'U, seule une mesure de la concentration globale serait nécessaire, puisque $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ est une constante.

Hélas, aucune des méthodes chimiques ou physiques rapides utilisées actuellement ne permet une détermination suffisamment fine des concentrations en Pb et en U sur les micro-quantités analysées.

On a donc recours à la technique de la dilution isotopique, qui permet de doser avec une grande précision un isotope donné (TOMLINSON et DAS GUPTA, 1953; ALDRICH *et al.*, 1953).

a) Principe de la dilution isotopique: Dans cette méthode, "la quantité d'un élément est estimée à partir de la variation de sa composition isotopique, produite par l'addition d'une quantité connue de traceur isotopique stable de cet élément" (WEBSTER, 1960, p. 203).

A une quantité connue de solution échantillon (dont on a déterminé par ailleurs la composition isotopique), on ajoute (dilution) une quantité connue d'une solution traceur (spike) enrichie en un isotope donné, de composition isotopique et de concentration parfaitement connues, et on

mesure au spectromètre de masse la composition isotopique du mélange ainsi réalisé.

On connaît donc:

- 1 - le poids de l'échantillon tracé,
- 2 - le poids de traceur ajouté,
- 3 - la composition isotopique du traceur (spike),
- 4 - la concentration du spike en l'isotope traceur,
- 5 - la composition isotopique de l'échantillon "brut",
- 6 - la composition isotopique du mélange échantillon-traceur.

A partir de ces données, on peut (calculs infra) déterminer la concentration de l'échantillon en un isotope donné; connaissant sa composition isotopique, on peut alors calculer aussitôt la concentration de chaque isotope.

b) Mise en oeuvre:

L'utilisation de cette technique de la dilution isotopique amène à scinder la solution échantillon en deux fractions: l'une sera analysée telle quelle au spectromètre de masse, afin de déterminer la composition isotopique de l'échantillon; à l'autre, on ajoutera une quantité bien définie de traceur: le mélange, après homogénéisation isotopique, sera à son tour analysé au spectromètre de masse, pour connaître (6).

Ce partage de la solution de départ, ou prise d'aliquote est réalisé par pesée chronométrée et correction d'évaporation. La détermination de la quantité de traceur ajoutée, se fait de la même manière.

Les proportions du mélange ne doivent pas être quelconques: en effet, WEBSTER (1960) a montré qu'il existait un "facteur d'amplification" M de l'erreur commise, qui dépendait du rapport isotopique du mélange traceur-échantillon.

On a tracé l'évolution de ce facteur d'amplification de l'erreur en fonction du rapport isotope traceur/isotope tracé du mélange (fig. 1 & 2), pour les compositions du spike utilisé, dans le cas de l'U, et dans le cas d'un plomb radiogénique de 500 MA.*

On constate qu'il existe, sur chaque courbe, un minimum de M , obtenu pour un rapport de mélange optimal, dont il faudra, en pratique,

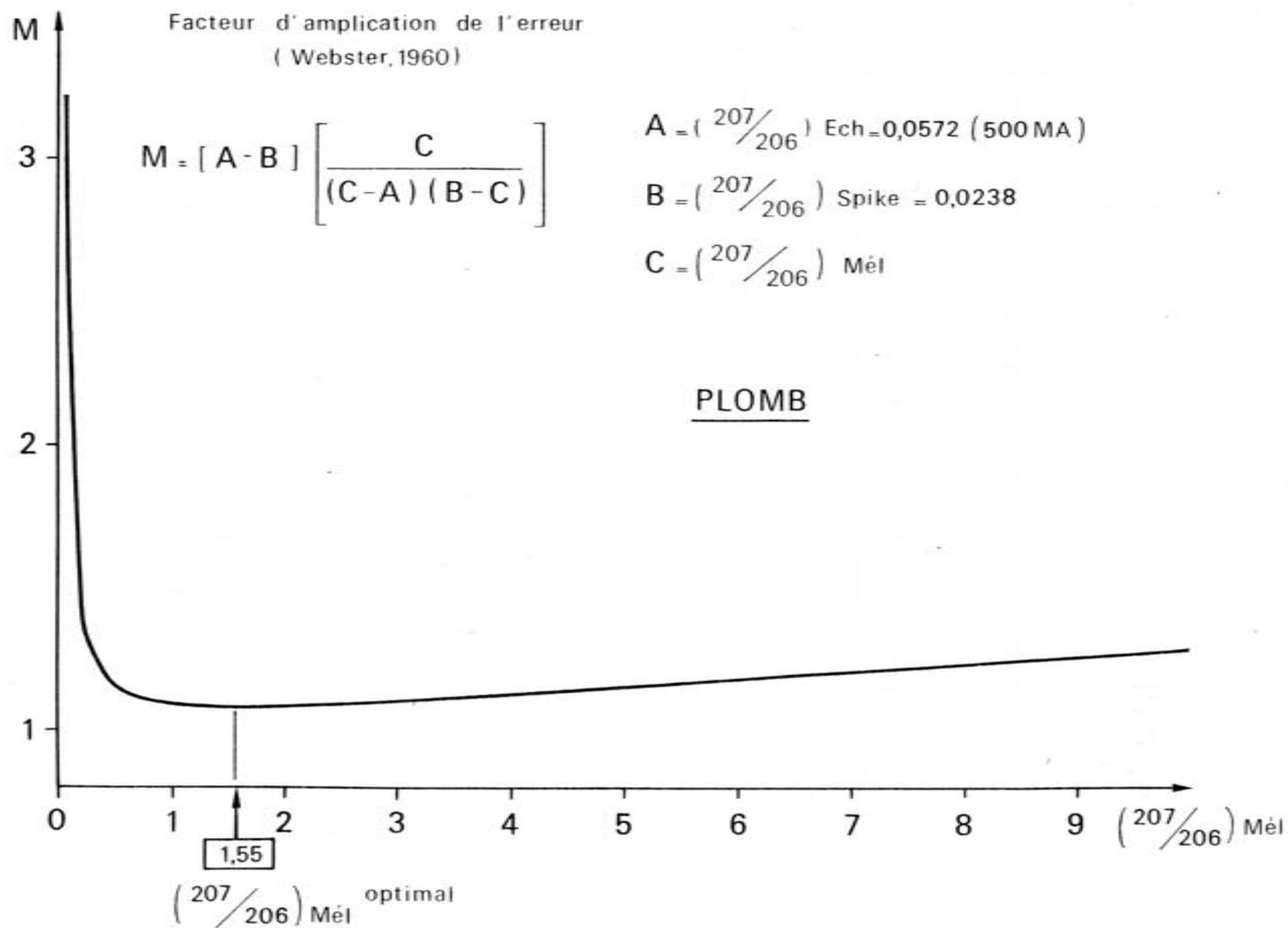


Fig. 1

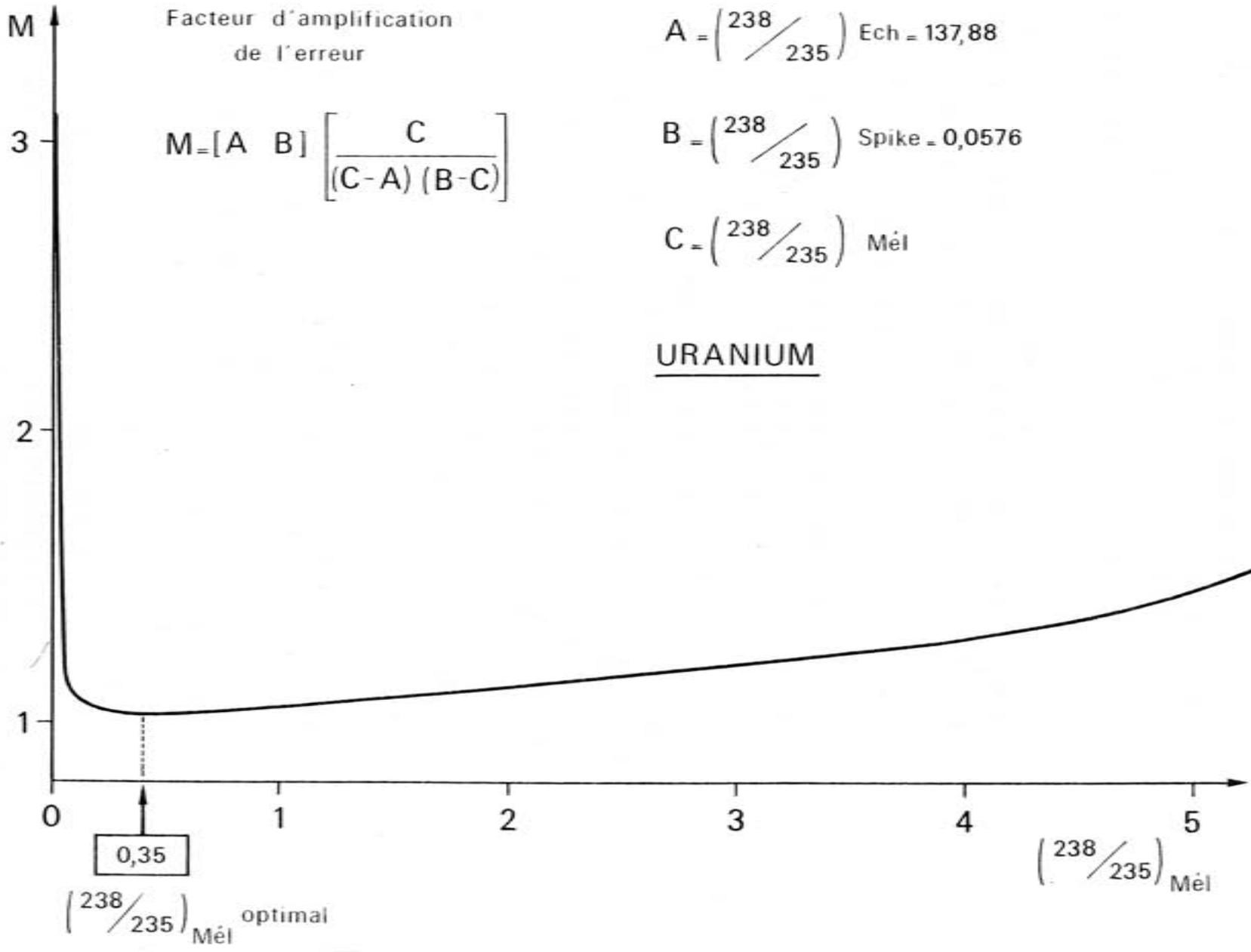


Fig. 2

s'efforcer de se rapprocher.

On dispose donc, à l'issue de la prise d'aliquote et du traçage, de deux solutions:

- une solution "Echantillon", fraction représentative de la solution de départ, sur laquelle on mesurera la composition isotopique en Pb de l'échantillon.

- une solution "solution brute + traceur", résultant du mélange (fraction connue de la solution du départ + quantité connue de traceur), qui servira à déterminer la concentration en Pb et U de l'échantillon.

2.2.3 - Séparation des éléments:

A ce stade, ces deux solutions contiennent le plomb et l'uranium mais aussi la majeure partie des éléments matriciels du minéral analysé (Zr, Hf ... dans le cas du zircon).

Il est indispensable, pour une bonne spectrométrie de masse, de disposer d'un Pb et d'un U aussi purs que possible. On doit donc réaliser une séparation chimique des différents éléments en présence.

Cette seconde étape fondamentale a été, tout comme l'attaque, considérablement améliorée et facilitée par le travail de KROGH.

La plupart du temps, le Pb était extrait par des méthodes peu satisfaisantes à divers égards (extraction à la dithizone, coprécipitation par $Ba(NO_3)_2$, etc.).

Or, dès 1954, KRAUS et NELSON avaient publié les résultats d'une étude quasi-exhaustive du comportement des éléments vis-à-vis des résines échangeuses d'anions, en milieu chlorhydrique (fig. 3).

De ce travail, il ressortait que Pb et U pouvaient être séparés sans difficulté de Zr et Hf, entre autres.

KROGH adapta ces données au cas des zircons et mit au point la technique suivante, que nous avons utilisée (fig. 4):

- On confectionne de petites colonnes (deux par fraction: l'une pour la solution "composition", l'autre pour la solution "concentration") de 5 mm \varnothing , dans un tube de téflon FEP thermorétractable.

* en effet, dans la formule donnant M, intervient la composition isotopique de l'échantillon. Celle-ci est constante pour l'U ($^{238}U / ^{235}U = 137.88$), mais elle varie avec l'âge de l'échantillon pour le Pb.

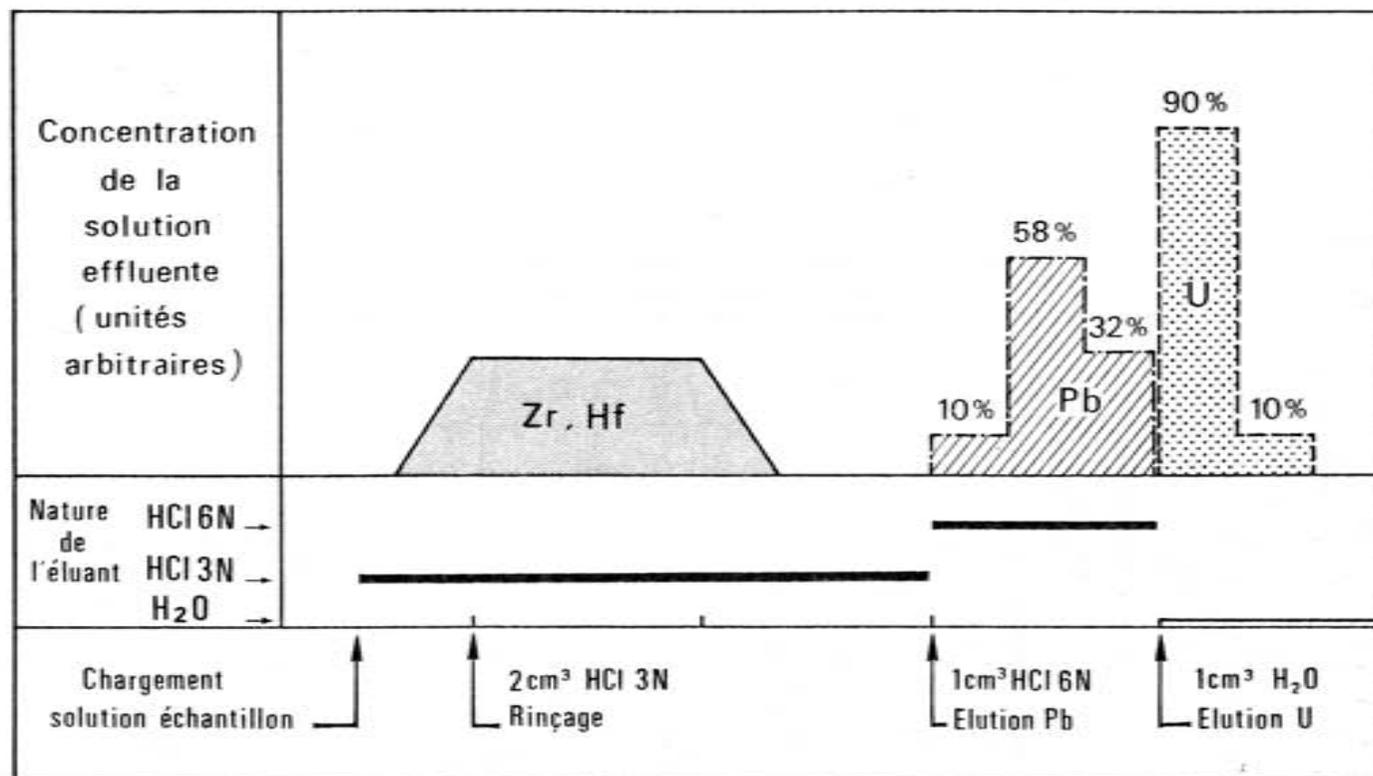


FIG. 4 - DEROULEMENT SCHEMATIQUE DE LA SEPARATION DE U ET DE Pb A PARTIR DE QUELQUES MG DE ZIRCONS, SUR RESINE DOWEX AG1 X 8, C17, 200-400 MESH (D'APRES KROGH, 1973)

- Au bas de ces colonnes, on place 0.4 cm^3 (20 mm H) de résine Dowex AG 1 X 8, forme chlorure, de granulométrie 200-400 mesh, purifiée par les laboratoires Bio-Rad (Richmond, Californie), retenue par un disque percé de PTFE et un bouchon de laine de téflon.

- Ces colonnes et la résine qu'elles contiennent sont lavées douze fois, alternativement à H_2O et HCl 6N distillés, puis mises en milieu HCl 3N (normalité des solutions dont on doit extraire Pb et U).

On charge alors ces solutions sur les colonnes: Zr et Hf ne sont pas retenus; on ajoute deux cm^3 d' HCl 3N afin d'achever l'élimination de Zr et Hf contenus dans la solution intersticielle. U et Pb sont, pour l'essentiel, retenus à cette normalité.

(En fait, il s'agit d'un compromis entre les caractéristiques de rétentions optimales du Pb (K_d^* max = 27 pour HCl 1.5N) et de l'U (K_d max pour HCl 12N))

- A l'aide de 1 cm^3 d' HCl 6N, on élue ensuite Pb.

- Enfin, les colonnes sur lesquelles ont été chargées les solutions "concentrations", sont traitées par 1 cm^3 d' H_2O pour éluer U.

Ainsi, on dispose pour chaque fraction, de trois béchers:

- ° le premier contient le "Pb composition" (échantillon), en solution dans HCl 6N;
- ° le second contient le "Pb concentration" (mélange Pb échantillon + Pb traceur), lui aussi dans HCl 6N;
- ° le troisième contient l'U (concentration), en solution dans H_2O .

Après ajout d'une à deux gouttes d' H_3PO_4 0.25 M, dans les deux solutions de Pb, ces trois solutions sont évaporées sous flux d'azote "U":

- ° jusqu'à ce qu'il ne subsiste qu'une gouttelette d' H_3PO_4 pour Pb.
- ° à sec pour U.

Les "blancs" de chimie sont de 0.2 à 2 ng pour le Plomb, et inférieurs à 10^{-2} ng pour l'Uranium.

* K_d : coefficient de partage de l'élément entre la résine et la solution.

3 - SPECTOMETRIE DE MASSE

Avec la séparation décrite précédemment, prend fin la partie chimique du travail: le Pb et l'U sont prêts à être analysés au spectromètre de masse, sous forme de dépôts solides sur des filaments.

3.1 - Le dépôt:

Plomb: On a utilisé la technique de CAMERON *et al.* (1969) selon laquelle le Pb est mélangé à de l'acide phosphorique et à du gel de silice — qui constituent un excellent activateur de l'émission — puis déposé, à l'aide d'un cathéter monté sur une seringue, sur un simple filament de Re M.R.C purifié par zone fondue (teneur en Pb < 0.25 ppm) et dégazé au préalable 45' à 2000°C. On obtient ainsi des signaux intenses, stables et durables.

* L' H_3PO_4 0.25 M, obtenu par dilution d' H_3PO_4 85% Baker, est purifié par passage sur colonne 0,5 cm Ø, de résine (1cm³) cationique AG 50W, X 8, 200-400 mesh.

* Le gel de silice se prépare par dissolution totale de silice SiO_2 , n H_2O , du N.B.S., en poudre, par HF fraîchement distillé, et par précipitation à pH9, après ajout de NH_4OH .

Après centrifugation (2h), le précipité est lavé à H_2O distillée et passé aux ultra-sons.

L'opération est répétée deux fois. Le culot de centrifugation est alors traité à HBr 2N distillé, afin d'éliminer les traces de Pb, passé aux ultra-sons et centrifugé 2h.

Le surnageant est rejeté, et le gel est lavé à H_2O , passé aux ultra-sons et centrifugé 2h. Ce lavage est effectué à deux reprises.

On traite alors le culot à HNO_3 conc., pour éliminer tout résidu d'HBr; on le passe aux ultra-sons, et on centrifuge 2h.

Il est ensuite lavé à H_2O distillée, passé aux ultra-sons et centrifugé 2h ceci à trois reprises.

Enfin, après un dernier passage aux ultra-sons, la suspension de gel de silice dans H_2O est stockée dans des récipients en FEP (LANCELOT, communication orale).

Les "blancks" de dépôt sont de l'ordre de 0.03 - 0.06 ng de Pb.

Uranium: L'uranium a été analysé comme SHIELDS et coll. (1971)

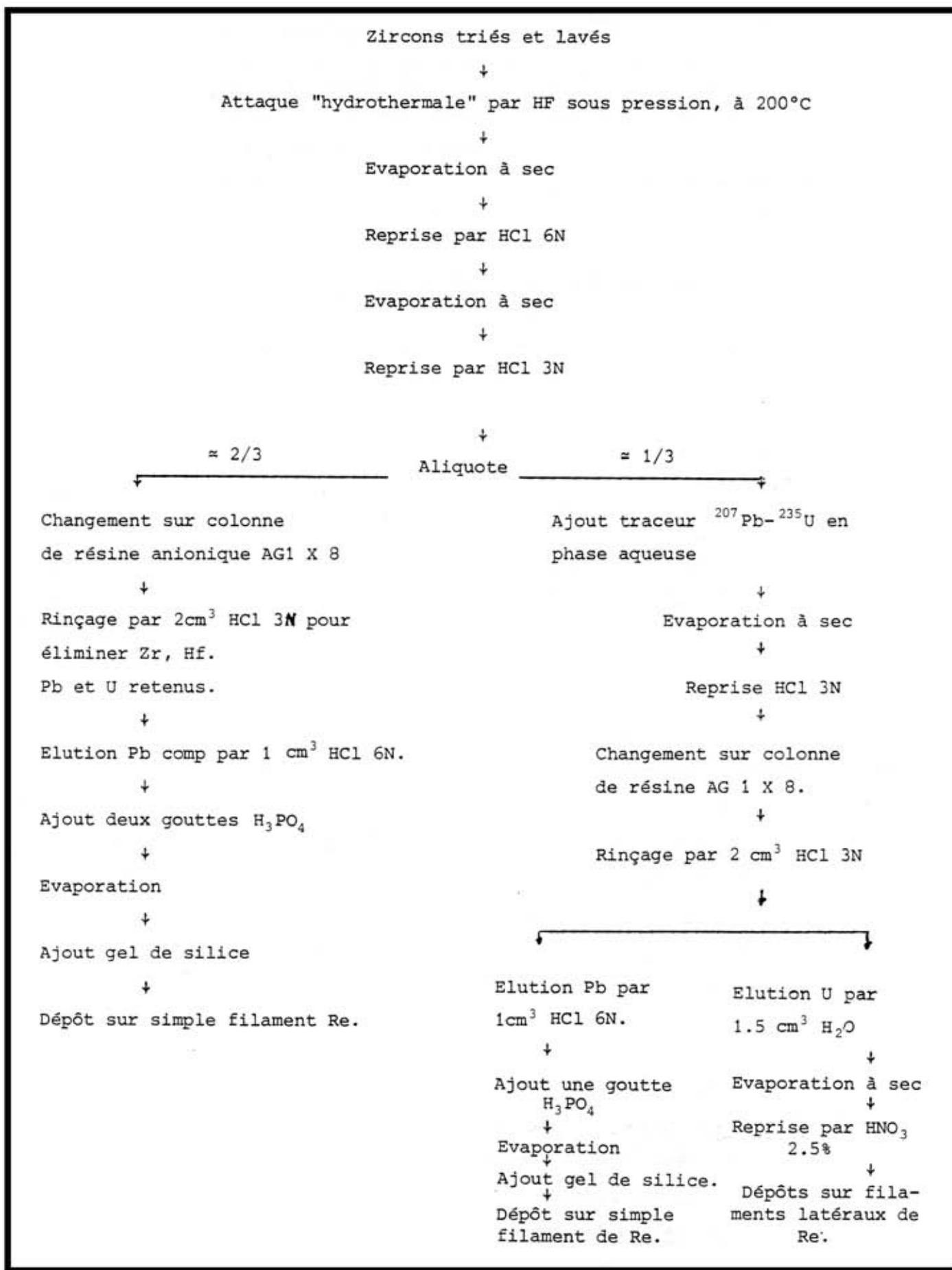


Tableau 3: PROCEDURE CHIMIQUE : Récapitulation.

tel-00839377, version 1 - 27 Jun 2013

suivant le dispositif classique en triple filament (INGHRAM et CHUPKA, 1953).

L'U est chargé sous forme de nitrate sur les filaments latéraux du montage, à partir desquels se produit l'évaporation de l'élément.

Le filament central, porté à haute température, assure l'ionisation des molécules (métal et/ou oxyde) produites par évaporation au niveau des filaments latéraux.

3.2 - Principe de la spectrométrie de masse:

On sait que, si une particule de masse m et de charge q , animée d'une vitesse v communiquée par le potentiel d'accélération V_0 , pénètre dans un champ magnétique d'induction \vec{B} perpendiculaire à son déplacement sa trajectoire sera un cercle de rayon:

$$R = \frac{\sqrt{2V_0}}{B} \times \frac{\sqrt{m}}{q}$$

R en cm

V_0 en volts

\vec{B}

B en gauss

m en UMA

On peut donc réaliser une séparation des particules en fonction de leur rapport $\frac{\text{masse}}{\text{charge}}$, c'est à dire effectuer l'analyse isotopique d'un élément donné si l'on dispose:

- ° d'un système générateur et accélérateur d'ions de l'élément étudié: la source.
- ° d'un système d'analyse, réalisant le spectre de masse: c'est le tube et l'électro-aimant.
- ° d'un système de détection, pour enregistrer les différents faisceaux ioniques constituant le spectre de masse.

3.2.1 - La source d'ions

Le corps à analyser est déposé à la surface d'un filament introduit dans le spectromètre, puis chauffé sous vide (DEMPSTER, 1918). Deux phénomènes se produisent alors:

- ° l'évaporation des atomes ou molécules du dépôt,
- ° l'ionisation d'une partie de ces atomes ou molécules (thermoionisation).

Pour contrôler indépendamment ces deux étapes, on a intérêt — surtout pour les éléments à énergie d'ionisation élevée, tels que U — à utiliser un dispositif en triple filament (INGHRAM et CHUPKA, 1953; PALMER, 1958)

- ° deux filaments latéraux assurent l'évaporation,
- ° un filament central assure l'ionisation.

Les ions ainsi créés sont alors extraits, accélérés et focalisés à l'aide d'une série de plaques portées à des potentiels adéquats. On a donc créé un faisceau ionique propre à l'analyse isotopique.

3.2.2 - Le système d'analyse:

Pour réaliser la séparation des particules en fonction de leur rapport $\frac{m}{q}$, on utilise un champ magnétique, qui joue donc vis-à-vis du faisceau d'ions le même rôle dispersif qu'un prisme vis-à-vis d'une lumière polychromatique. On a vu que le rayon de courbure de la trajectoire dépendait, entre autres, de la masse des particules déviées, de leur tension d'accélération V_0 , et du champ magnétique \vec{B} en action. A V_0 et \vec{B} constants, chaque isotope i acquerrait donc sa propre trajectoire de rayon de courbure R_i .

Ce dispositif où l'on recueillerait séparément, mais simultanément, les différents isotopes, serait le meilleur (car il affranchirait des fluctuations de l'émission, et permettrait un gain de temps, entre autres) mais, pour des raisons techniques, on préfère garder R fixe, et balayer le champ magnétique pour des valeurs \vec{B}_i telles que:

$$\vec{B}_i = \frac{\sqrt{2V_0}}{R} \cdot \sqrt{\frac{mi}{qi}}$$

Autrement dit, on ajuste successivement le champ aux valeurs pour lesquelles les différents isotopes adoptent une trajectoire de même rayon de courbure, R , c'est à dire subissent la même déviation.

Ainsi, on fait défiler tour à tour les faisceaux d'ions correspondant à chaque isotope, devant une fente d'analyse fixe.

Bien sûr, l'intensité des signaux obtenus est proportionnelle à la quantité des isotopes leur ayant donné naissance.

En fait, le rapport des courants ioniques enregistrés au niveau du détecteur n'est pas strictement égal au rapport d'abondance des isotopes dans la substance analysée.

En effet, il se produit, au stade de l'émission thermo-ionique, une "discrimination de masse" entre les divers isotopes, d'autant plus importante que la différence de masse Δm entre les isotopes concernés est grande.

En notant respectivement R_r et R_m les rapports isotopiques réels et mesurés, on a :

$$R_r = R_m (1 + \delta \Delta m)$$

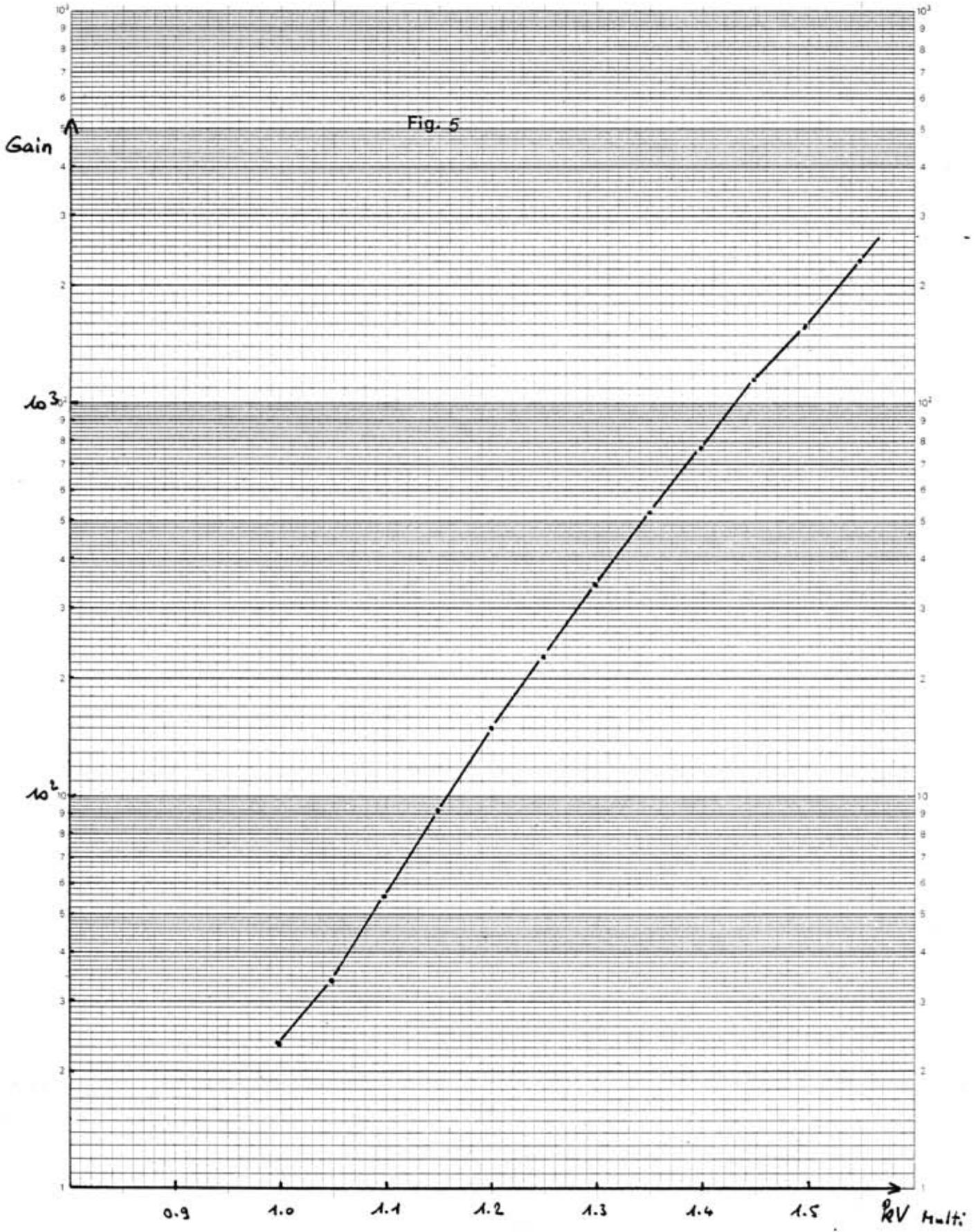
δ , "facteur de discrimination", varie, non seulement selon les techniques utilisées, mais aussi au cours des manipulations; en effet, les paramètres influents sont la technique de dépôt, la forme du filament, l'intensité du signal, la température de chauffage, etc....

En jouant sur ces facteurs, on peut minimiser la discrimination, et, moyennant une évaluation de δ , en corriger les effets.

Cependant, pour les éléments lourds utilisés en géochronologie U/Pb, l'erreur sur les rapports isotopiques introduite par la discrimination de masse (de 1 ‰ à 3 ‰) peut être considérée comme négligeable. Aussi n'en a-t-il pas été tenu compte ici.

3.2.3 - Le système de détection:

Le détecteur a pour but de compter les particules séparées, en mesurant les charges recueillies au sortir de l'analyseur. Lorsque les courants ioniques sont suffisamment intenses, il s'agit d'un collecteur d'ions (cage de Faraday). Sinon, on a recours à un multiplicateur d'électrons: l'impact du faisceau d'ions sur une surface métallique se solde par le départ d'électrons secondaires; ces électrons secondaires sont projetés sur des dynodes (en série) qui à leur tour émettent des électrons secondaires en nombre supérieur, et ainsi de suite. Il se produit donc une amplification en cascade du signal d'entrée.



De cette façon, le courant ionique initial est transformé en un courant électronique, avec un gain déterminé réglable (fig. 5). Enfin, le courant électronique issu du collecteur ou du multiplicateur est encore augmenté à l'aide d'un amplificateur à courant continu, et dirigé vers le dispositif de mesure en tension et d'enregistrement.

Dans notre cas, toutes les analyses ont été effectuées sur un spectromètre Thomson TSN 206 S, dont les caractéristiques essentielles sont résumées dans le tableau 4.

3.3 - Réalisation des analyses et acquisition des données

Le TSN 206 S est couplé à un ordinateur (TEXAS 960 A) selon un dispositif très proche de celui conçu et décrit par WASSERBURG *et al.* (1969)

Cette association améliore et facilite considérablement l'acquisition des données, en assurant semi-automatiquement:

- ° le pilotage de l'appareil,
- ° le dépouillement des mesures,

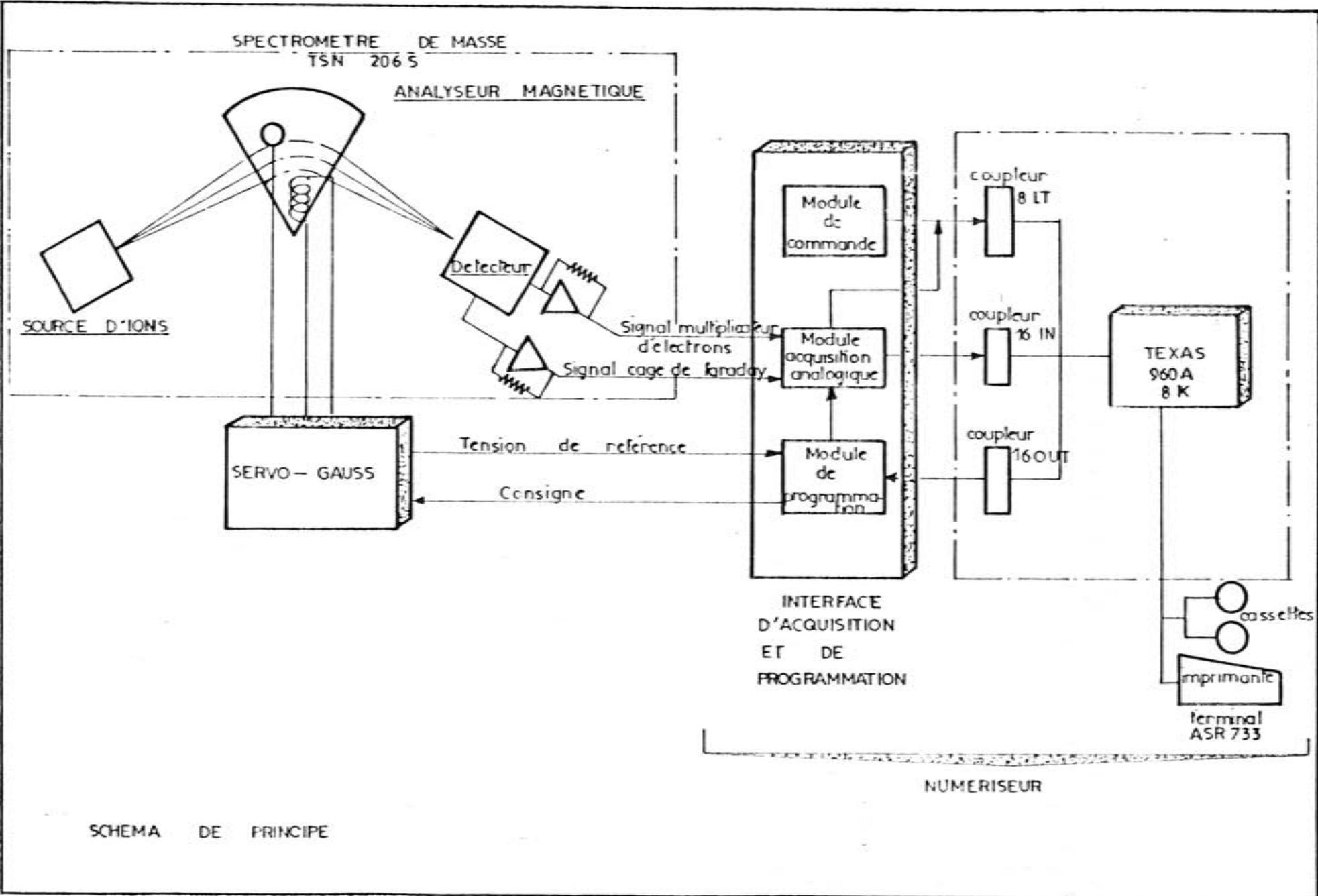
Le système "servo-gauss" assure la commande de l'alimentation régulant l'électro-aimant.

Ce dispositif, connecté à l'ordinateur, permet l'évolution programmée du champ magnétique par valeurs discrètes (paliers) correspondant aux sommets de pic des isotopes auxquels on s'intéresse ("magnetic field step scanning").

Pour cette sélection des pics, on dispose de 12 canaux, et on peut réaliser automatiquement le balayage par paliers du spectre.

Au préalable, on définit pour chaque analyse, sur le clavier d'un terminal TEXAS Silent 700 ASR, les paramètres suivants:

- a) α) la masse de l'isotope,
- β) le temps d'intégration du signal par un voltmètre digital,
- γ) le temps de commutation (temps mort séparant l'ordre de commutation du champ de l'ordre d'intégration du signal), associés à chaque canal;
- b) le nombre de cycles à explorer;
(1 cycle : 1 spectre de masse de l'élément analysé)



SCHEMA DE PRINCIPE

* Source d'ions

- type Inghram - Chupka: montage en simple ou double filament.
- filament central: $I = 0-7$ A, stabilité sur 1 heure: $\pm 10^{-4}$
- filaments latéraux: $I = 0-6$ A, stabilité sur 1 heure: $\pm 10^{-3}$
- vide: ° primaire par pompe à palettes: $8 \cdot 10^{-2}$ torr en 5'
 - ° secondaire par pompe à diffusion
 - ° limite: $2 \cdot 10^{-7}$ torr; avec système de piégeage par doigt de gant rempli d'azote liquide: 10^{-8} torr.

* Haute tension

- de 0.5 à 15 kv - Stabilité à court terme: $\pm 5 \cdot 10^{-5}$
(les analyses sont effectuées à 13.5 kv).

* Analyseur magnétique

- Secteur magnétique de 60°
- Rayon de courbure: 30 cm
- Champ magnétique: 500 à 10 000 gauss - stabilité à court terme: $5 \cdot 10^{-6}$ mesure par la sonde de Hall
régulation de l'alimentation et pilotage par "Servo-Gauss"
- vide tube: 2 pompes ioniques, vide $< 10^{-8}$ torr.

* Détecteur

- collecteur: cage de Faraday
courant ionique détectable: $2 \cdot 10^{-4}$ A à 10^{-8} A
- multiplicateur d'électrons:
 - ° à dynodes Cu- Be en stores vénitiens (type EMI)
 - ° courant minimal détectable: 10^{-16} A
 - ° gain maximal: $> 10^5$

Tableau 4: Principales caractéristiques du spectromètre de masse TSN 206 S

- c) le mode de balayage (symétrique ou non) du champ;
- d) le seuil de rejet choisi pour un test de linéarité effectué sur le plus grand pic du spectre et visant à atténuer l'effet des fluctuations de l'émission;
- e) les rapports isotopiques désirés;

Le numériseur assure automatiquement :

- le calcul des rapports isotopiques;
- la correction de la discrimination de masse introduite au niveau du multiplicateur d'électrons lorsqu'il est utilisé, ce qui a toujours été le cas pour nos analyses;
- le calcul des moyennes et des écarts-types pour chaque rapport, en fin de "bloc".

Entre chaque "bloc" de mesures automatisées, le centrage des pics et la focalisation du signal sont réglés manuellement, avec contrôle sur un enregistreur graphique Esterline Angus.

3.4 - Reproductibilité et précision des mesures spectrométriques:

Dix analyses répétées du standard de Pb N.B.S. 982 — effectuées sur le TSN 206 S par P. COGEZ et N. SULMONT (1978) à l'occasion d'une étude sur la discrimination de masse lors de l'émission thermo-ionique — permettent de se faire une idée de la *reproductibilité* de l'appareil que nous avons utilisé (tableau 5).

On notera que les coefficients de variation des mesures des rapports :

$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, sont de 0.12% et 0.24% respectivement.

A partir des mêmes données, on peut estimer la *précision* des mesures obtenues à partir de dépôts de 200 ng de Pb. On constate que les valeurs mesurées ne s'écartent que de 2 millièmes des valeurs certifiées. Pour les mesures géochronologiques, effectuées sur des quantités de Pb nettement inférieures, et sur lesquelles on dispose d'un nombre de cycles bien moindre, nous avons évalué la précision interne à partir de l'intervalle de confiance à 95%, rapporté à la moyenne et exprimé en %. On obtient, de cette façon des précisions variables selon l'ordre de grandeur des rapports concernés:

- Rapports: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: précision de l'ordre de 0.5 - 0.7%

	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
1	36.661	0.99748
2	36.675	0.99860
3	36.652	0.99763
4	36.655	0.99827
5	36.652	0.99862
6	36.667	0.99870
7	36.669	0.99764
8	36.652	0.99835
9	36.678	0.99778
10	36.655	0.99810
<u>Moyenne pondérée générale:</u> 36.661 0.99810 (sur 3100 cycles)		
<u>Ecart-type :</u> 0.0456 0.0237		
<u>Coefficient de variation:</u> 0.12% 0.24%		
<u>Erreur standard de la</u> <u>moyenne</u> : 0.0029 0.00015		
<u>Intervalle de confiance</u> <u>à 95%</u> : $\begin{matrix} + \\ - \end{matrix}$ 0.006 \pm 0.00015		

Tableau 5: Résultats de 10 analyses du standard de Pb NBS SRM 982
(P. COGEZ et N.SULMONT, 1978)

Dépôt: 200 ng Pb

Valeurs certifiées NBS:

$$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36.739$$

$$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 1.00016$$

- Rapports: $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$: précision de l'ordre de 0.05 à 0.1%

En ce qui concerne l'U, les mesures effectuées lors de la préparation du spike ^{235}U , montrent que la reproductibilité et la précision obtenues sont comparables à celles des mesures isotopiques de Pb.

D'une manière générale, on peut donc conclure que les erreurs commises sur les mesures spectrométriques à l'aide du TSN 206 S seront peu importantes devant celles introduites par les corrections du Pb non radiogénique, et par les données pondérales.

4 - CALCULS*:

Au moyen de trois "runs" au spectromètre de masse, on a mesuré:

- la composition isotopique du Pb de l'échantillon; rapports:

$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$;

- le rapport $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de l'aliquote tracée par du ^{207}Pb , en vue de déterminer la concentration en ^{206}Pb ;

- le rapport $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ de l'aliquote tracée par du ^{235}U , en vue de déterminer la concentration en ^{238}U ;

4.1 - Mesure de concentrations:

La mesure des concentrations par la méthode de la dilution isotopique fait intervenir un calcul que nous détaillerons ci-dessous en prenant l'exemple du plomb.

Pour alléger l'écriture, nous désignerons les isotopes du plomb seulement par leur masse: ainsi, ^{207}Pb sera écrit: 207.

- ° les () désignent des abondances atomiques (nombre d'atomes),
- ° les [] désignent des concentrations.
- ° les indices éch, sp et m se réfèrent à la fraction de l'échantillon brut, sans ajout de spike, au spike, et

* Dans ce qui suit, nous ne nous considérerons pas "dés honoré" de donner le détail des calculs intermédiaires.

au mélange échantillon + spike, respectivement.

On a :

$$\frac{(207)_m}{(206)_m} = \frac{(207)_{\text{éch}} + (207)_{\text{sp}}}{(206)_{\text{éch}} + (206)_{\text{sp}}}$$

Divisons chaque terme du second membre, par $(206)_{\text{sp}}$; il vient:

$$\frac{(207)_m}{(206)_m} = \frac{\frac{(207)_{\text{éch}}}{(206)_{\text{sp}}} + \frac{(207)_{\text{sp}}}{(206)_{\text{sp}}}}{\frac{(206)_{\text{éch}}}{(206)_{\text{sp}}} + 1}$$

D'où :

$$\begin{aligned} \frac{(207)_m}{(206)_m} & \times \frac{(206)_{\text{éch}}}{(206)_{\text{sp}}} + \frac{(207)_m}{(206)_m} \\ & = \frac{(207)_{\text{éch}}}{(206)_{\text{sp}}} + \frac{(207)_{\text{sp}}}{(206)_{\text{sp}}} \\ & = \frac{(207)_{\text{éch}}}{(206)_{\text{éch}}} \times \frac{(206)_{\text{éch}}}{(206)_{\text{sp}}} + \frac{(207)_{\text{sp}}}{(206)_{\text{sp}}} \end{aligned}$$

Soit en regroupant:

$$\frac{(206)_{\text{éch}}}{(206)_{\text{sp}}} \times \frac{(207)_m}{(206)_m} - \frac{(207)_{\text{éch}}}{(206)_{\text{éch}}} = \frac{(207)_{\text{sp}}}{(206)_{\text{sp}}} - \frac{(207)_m}{(206)_m}$$

Or, les rapports des intensités des signaux mesurés au spectromètre de masse sont égaux aux rapports des abondances des isotopes leur ayant donné naissance. On peut remplacer $\frac{(207)}{(206)}$ par $(207/206)_m$, en désignant par $(\alpha/\beta)_A$ le rapport *mesuré au spectromètre de masse* des isotopes dans la substance A, et faire de même pour: $\frac{(207)_{\text{éch}}}{(206)_{\text{éch}}}$ et $\frac{(207)_{\text{sp}}}{(206)_{\text{sp}}}$.

Alors:

$$\frac{(206)_{\text{éch}}}{(206)_{\text{sp}}} = \frac{(207/206)_{\text{sp}} - (207/206)_m}{(207/206)_m - (207/206)_{\text{éch}}}$$

Or,

$$(206)_{\text{sp}} = P_{\text{sp}} \times [206]_{\text{sp}}$$

$$\text{avec: } [206]_{\text{sp}} = [207]_{\text{sp}} \times (206/207)_{\text{sp}}$$

P_{sp} : poids de spike (traceur enrichi en ^{207}Pb) ajouté à la fraction aliquote de la solution de l'échantillon brut.

D'où:

$$(206)_{\text{éch}} = \frac{P_{\text{sp}} \times [207]_{\text{sp}} \times (206/207)_{\text{sp}} \left[(207/206)_{\text{sp}} - (207/206)_m \right]}{(207/206)_m - (207/206)_{\text{éch}}}$$

c'est à dire:

$$(206)_{\text{éch}} = P_{\text{sp}} \times [207]_{\text{sp}} \left[\frac{\left(1 - (206/207)_{\text{sp}} \times (207/206)_m \right)}{\left((207/206)_m - (207/206)_{\text{éch}} \right)} \right]$$

Pour connaître la concentration en ^{206}Pb , il suffit de diviser la quantité de ^{206}Pb , $(206)_{\text{éch}}$, par le poids d'échantillon spiké:

$$[206]_{\text{éch}} = \frac{P_{\text{sp}} \times [207]_{\text{sp}}}{P_{\text{éch spiké}}} \times \left[\frac{\left(1 - (206/207)_{\text{sp}} \times (207/206)_{\text{m}} \right)}{(207/206)_{\text{m}} - (207/206)_{\text{éch}}} \right]$$

Formule dans laquelle:

- P_{sp} et $P_{\text{éch spiké}}$ ont été déterminés par pesée avec correction d'évaporation;
- $[207]_{\text{sp}}$ a été déterminé au préalable, lors de la calibration du traceur (spike) par une solution ("normal") de composition isotopique bien connue;
- $(206/207)_{\text{sp}}$ est donné par le fournisseur du spike et vérifié au spectromètre de masse;
- $(207/206)_{\text{éch}}$ a été mesuré lors du run "Pb composition" sur l'aliquote non tracée;
- $(207/207)_{\text{m}}$ a été mesuré lors du run "Pb concentration" sur l'aliquote tracée.

Connaissant la concentration (en micromoles par mg) en ^{206}Pb et la composition isotopique du Pb de l'échantillon, on détermine immédiatement les concentrations de chacun des autres isotopes:

$$[204]_{\text{éch}} = [206]_{\text{éch}} \times (204/206)_{\text{éch}}$$

$$[207]_{\text{éch}} = [206]_{\text{éch}} \times (207/206)_{\text{éch}}$$

$$[208]_{\text{éch}} = [206]_{\text{éch}} \times (208/206)_{\text{éch}}$$

Le calcul de la concentration en U se fait de la même manière à cela près que la composition isotopique de l'U étant constante à une époque donnée*, quel que soit le milieu, seul le run "U conc" est nécessaire.

L'aliquote est tracée ici par ^{235}U , et:

$$[238]_{\text{éch}} = \frac{P_{\text{sp}} \times [235]_{\text{sp}}}{P_{\text{éch spiké}}} \times \left[\frac{1 - \left((238/235)_{\text{sp}} \times (235/238)_{\text{m}} \right)}{\left((235/238)_{\text{m}} - 1/137.88 \right)} \right]$$

4.2 - Correction du Pb commun:

Il va de soi que, dans le calcul des âges radiométriques, seule la *fraction radiogénique* doit être prise en considération.

On doit donc corriger les valeurs brutes des concentrations d'isotopes - fils, trouvées au terme des calculs précédents. Pour ce, il faut retrancher les quantités d'isotopes concernés qui n'ont pas été produites par la désintégration radioactive *in situ* des isotopes-pères du système analysé:

- soit qu'elles aient été présentes dans ce système dès sa formation: il s'agit du Pb commun initial;
- soit qu'elles y aient été introduites lors des manipulations analytiques: c'est le Pb commun de pollution.

Des quatre isotopes naturels du Pb, seul le ^{204}Pb n'est pas du tout radiogénique (il a été entièrement formé lors de la nucléosynthèse).

Il va donc servir d'index de la quantité de Pb non radiogénique contenue dans le produit passé au spectromètre de masse. On considère à cet effet le rapport des abondances de l'isotope le plus radiogénique dans un système uranifère, ^{206}Pb , et de cet isotope ^{204}Pb . Ainsi, le Pb analysé sera d'autant plus radiogénique que le rapport $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ mesuré au spectromètre de masse sera plus élevé.

* valeur actuelle recommandée; $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137.88$ (STEIGER et JÄGER, 1978)

On pourra, en gros, distinguer deux cas:

a) Rapport $(206/204)_{\text{éch}}$ très élevé: c'est à dire quantité de Pb commun (non radiogénique) très faible.

C'est en général, mais pas toujours, ce que l'on observe chez les zircons et les monazites.

On considère alors que *tout* le Pb commun présent résulte d'une contamination lors de la procédure analytique.

Traitons, par exemple, la correction de la concentration brute en ^{206}Pb , dans ce cas, on a:

$$[206]_{\text{rad}}^{\text{éch}} = [206]_{\text{brut}}^{\text{éch}} - [206]_{\text{commun}}^{\text{commun}} \text{ (pollution)}$$

Il faut donc évaluer $[206]_{\text{commun}}$: on sait que tout le ^{204}Pb est un Pb de pollution.

Or, pour un atome de ^{204}Pb , il y a $(206/204)_{\text{commun}}$ atomes de ^{206}Pb commun (non radiogénique).

Pour une concentration $[204]$ de ^{204}Pb , il y a donc une fraction $[204] \times (206/204)_{\text{commun}}$ de ^{206}Pb commun.

$$\text{Or, } [204] = [206]_{\text{brut}}^{\text{éch}} \times (204/206)_{\text{éch}}$$

Donc:

$$\begin{aligned}
 [206]_{\text{pollution}}^{\text{commun}} &= [206]_{\text{brut}}^{\text{éch}} \times (204/206)_{\text{éch}} \times (206/204)_{\text{commun}} \\
 &= [206]_{\text{brut}}^{\text{éch}} \times \left(\frac{(206/204)_{\text{commun}}}{(206/204)_{\text{éch}}} \right)
 \end{aligned}$$

D'où:

$$[206]_{\text{rad}}^{\text{éch}} = [206]_{\text{brut}}^{\text{éch}} \left[1 - \frac{(206/204)_{\text{commun}}}{(206/204)_{\text{éch}}} \right]$$

avec: ° $(206/204)_{\text{éch}}$ = rapport mesuré lors des runs "composition isotopique" des "Blancs" de chimie, qui définissent la composition isotopique du Pb non radiogénique

tel-00839377, version 1 - 27 Jun 2013

introduit au cours du traitement analytique par les réactifs, la vaisselle, l'atmosphère de la salle de chimie, etc

On corrige de même les valeurs brutes des concentrations en ^{207}Pb et ^{208}Pb .

b) Rapport $(206/204)_{\text{éch}}$ faible.

Dans ce cas, le plomb de pollution ne peut en général pas rendre compte de tout le Pb commun présent.

Autrement dit:

Pb commun total = Pb commun de pollution + Pb commun présent initialement.

Exemples: Apatite, sphène.

La procédure de correction est ici la suivante:

α) On détermine par dilution isotopique les quantités de chaque isotope présentes dans le "Blanc" de chimie, et l'on retranche les valeurs ainsi obtenues des quantités brutes de ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb présentes dans l'échantillon.

A la suite de quoi,

β) on corrige le Pb commun présent dès l'origine dans les minéraux analysés, en utilisant la formule établie en a).

Pour ce, il est nécessaire de connaître la composition isotopique de ce Pb commun initial.

Deux démarches sont possibles:

* On utilise la composition isotopique d'un "Pb modèle", déduit de l'évolution de la composition isotopique des galènes au cours des temps géologiques.

* On utilise la composition isotopique du Pb des feldspaths de la roche dont ont été extraits les minéraux à dater.

Ces feldspaths sont en effet des systèmes à composition isotopique du Pb "gelée", puisqu'à peu près dépourvus d'U: tout leur Pb est non radiogénique, et sa composition doit refléter celle du Pb commun de l'époque de leur formation.

En fait, comme l'a noté ALLEGRE (1967), aucun des termes de cette alternative n'est véritablement bien satisfaisant :

- la première procédure spécule sur l'âge du minéral analysé, et, surtout, elle envisage une évolution très simplifiée et "idéale" du Pb commun des galènes.
- la seconde, quant à elle, pré-suppose le caractère cogénétique des feldspaths et du minéral à dater, ce qui ne va pas toujours de soi.

De plus, elle ignore que les feldspaths sont des *accepteurs* de Pb, c'est-à-dire que du Pb (issu de systèmes "riches" donneurs), plus radiogénique que celui intégré initialement, peut être entré ultérieurement dans le réseau, de telle sorte que la composition isotopique mesurée actuellement n'est pas nécessairement représentative de la composition isotopique du Pb qui prévalait lors de la formation de la roche.

Une datation sera donc, en général, d'autant plus précise qu'elle aura été effectuée sur des systèmes contenant un plomb plus radiogénique.

4.3 - Calcul des rapports $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ et $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$:

Lorsque cette correction du Pb non radiogénique a été réalisée on peut calculer pour chaque fraction analysée, les rapports:

$$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} \quad , \quad \frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}} \quad \text{et} \quad \frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$$

à partir desquels trois âges apparents — souvent discordants — peuvent être obtenus.

Enfin, en reportant les points dans le système de coordonnées

$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, on peut utiliser le diagramme de discussion Concordia, (WETHERILL, 1956) examiné dans le chapitre relatif au principe de la méthode U/Pb.

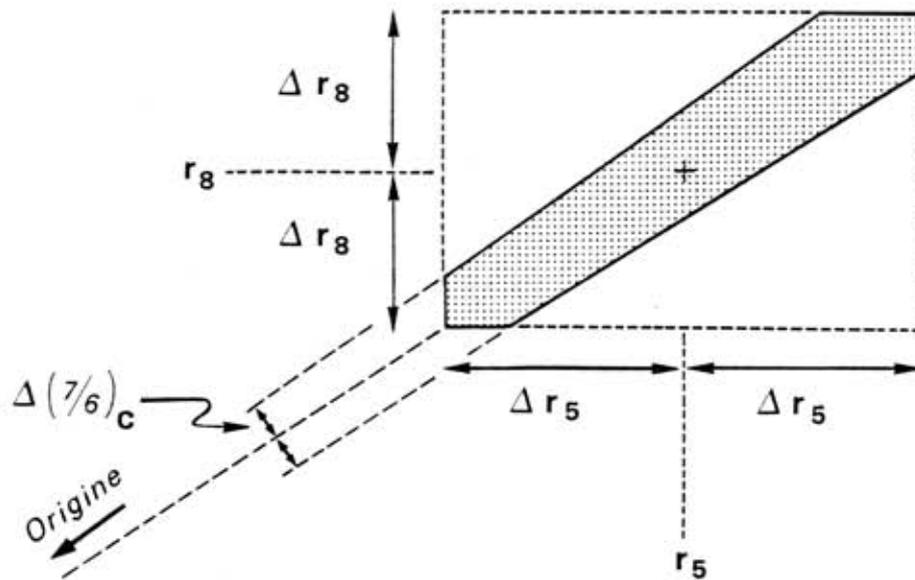
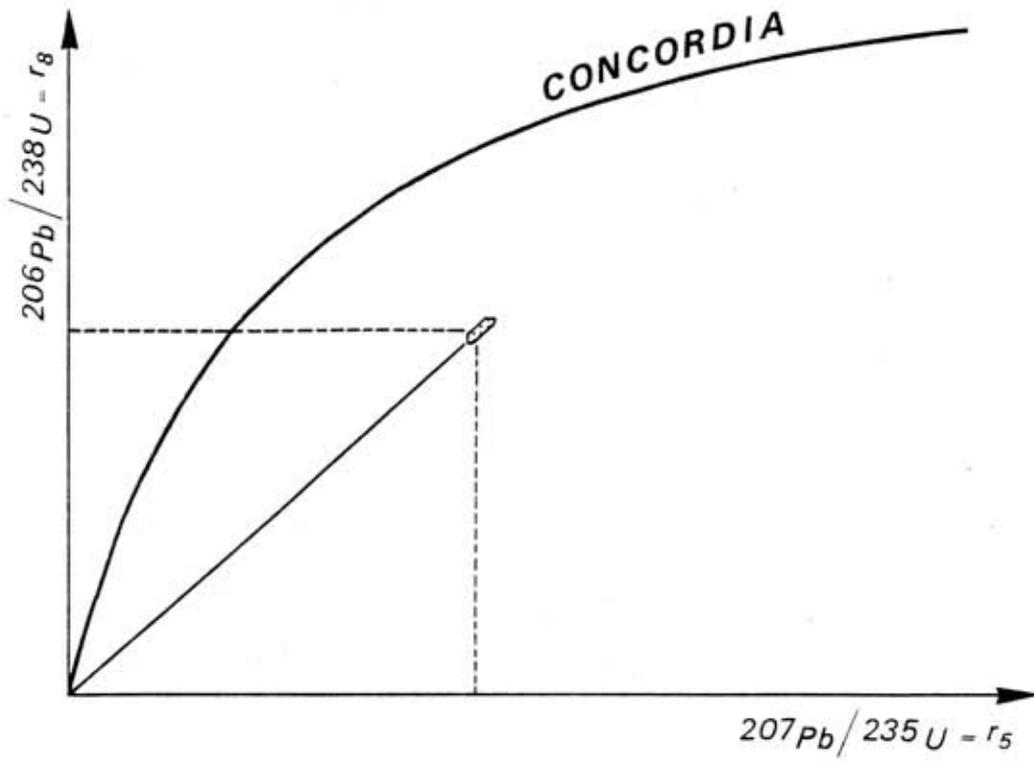


Fig. 6

4.4 - Détermination des erreurs:

Du point de vue géochronologique, on a besoin de connaître l'erreur entachant les trois rapports:

$$r_8 = {}^{206}\text{Pb rad} / {}^{238}\text{U},$$

$$r_5 = {}^{207}\text{Pb rad} / {}^{235}\text{U},$$

$$\text{et } {}^{207}\text{Pb rad} / {}^{206}\text{Pb rad},$$

qui déterminent les trois âges apparents calculables à partir du chronomètre U/Pb.

De plus, on a vu que le report des points dans le diagramme ${}^{206}\text{Pb rad} / {}^{238}\text{U}$ vs ${}^{207}\text{Pb rad} / {}^{235}\text{U}$ et l'utilisation de la construction Concordia sont en général nécessaires pour obtenir des âges significatifs. Il faut donc définir le domaine d'incertitude afférent à chaque point expérimental. La position de ce point est bien sûr déterminée par les rapports ${}^{207}\text{Pb rad} / {}^{235}\text{U}$ (abscisse) et ${}^{206}\text{Pb rad} / {}^{238}\text{U}$ (ordonnée). Cependant, on sait que la pente de la droite joignant ce point à l'origine du diagramme est (inversement) proportionnelle au rapport $({}^{207}/{}^{206})$ corrigé, qui est connu avec plus de précision que r_8 et r_5 (car son calcul fait intervenir un plus petit nombre de données).

Le rectangle d'erreur — de côtés $2\Delta r_5$ et $2\Delta r_8$ — encadrant le point expérimental voit donc sa surface minimisée par deux tronçatures fixant les valeurs limites possibles du rapport $({}^{207}/{}^{206})$ corrigé.

Le polygone d'erreur effectif est donc un quadrilatère allongé parallèlement à la droite joignant l'origine au point expérimental (Fig. 6), et dont le tracé requiert la détermination de:

$$- \Delta r_8$$

$$- \Delta r_5$$

$$- \Delta ({}^{207}/{}^{206}) \text{ corrigé.}$$

Le calcul des concentrations en Pb et U de l'échantillon fait intervenir des données de nature différente:

a) - des poids, déterminés une seule fois, pour lesquels l'incertitude n'est autre que la précision de la balance;

- les concentrations en ^{207}Pb et ^{235}U du traceur;

b) des rapports isotopiques, déterminés en faisant la moyenne d'un grand nombre de mesures réalisées au spectromètre de masse. L'erreur expérimentale qui les affecte est évaluée de façon statistique, en estimant un intervalle de confiance autour de la moyenne, à partir de l'écart-type et de la taille de l'échantillon, et d'un risque d'erreur assumé (5%, dans notre cas).

* Erreur sur la concentration brute en ^{206}Pb et ^{207}Pb

On a vu que:

$$[206]_B = \frac{A \times B}{C} \left[\frac{1 - D.E}{E - F} \right] \quad \text{avec} \quad \begin{cases} A = P_{\text{Sp}} \\ B = [207]_{\text{Sp}} \\ C = P_{\text{Ech Spiké}} \\ D = (6/7)_{\text{Sp}} \\ E = (7/6)_{\text{Mél}} \\ F = (7/6)_{\text{Ech}} \end{cases}$$

Il vient:

$$\frac{\Delta [206]_B}{[206]_B} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta B}{B} + \frac{\Delta C}{C} + \Delta F \left| \frac{1}{E - F} \right| + \Delta D \left| \frac{1}{1 - DE} \right| + \Delta E \left| \frac{1}{E - F} + \frac{D}{1 - DE} \right|$$

On sait que: $[207]_{\text{B}} = [206]_B \times (7/6)_{\text{Ech}}$

Donc:

$$\frac{\Delta [207]_B}{[207]_B} = \frac{\Delta [206]_B}{[206]_B} + \frac{\Delta (7/6)_{\text{Ech}}}{(7/6)_{\text{Ech}}}$$

* Erreur sur les concentrations corrigées en ^{206}Pb et ^{207}Pb :

$$[206]_C = [206]_B \left(1 - \frac{\alpha}{\beta}\right) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \alpha = (6/4)_{\text{commun}} \\ \beta = (6/4)_{\text{Ech}} \end{cases}$$

$$= [206]_B \left(\frac{1}{\beta} (\beta - \alpha) \right)$$

D'où:

$$\frac{\Delta [206]_C}{[206]_C} = \frac{\Delta [206]_B}{[206]_B} + \Delta\beta \left| \frac{1}{\beta - \alpha} - \frac{1}{\beta} \right| + \Delta\alpha \left| \frac{1}{\beta - \alpha} \right|$$

L'expression pour $\frac{\Delta [207]_C}{[207]_C}$ est identique avec $\alpha' = (7/4)_{\text{commun}}$
 $\beta' = (7/4)_{\text{Ech}}$

* Erreur sur les concentrations en ^{238}U et ^{235}U :

De même que pour $[206]_{\text{B}}$, on a :

$$\frac{\Delta [238]}{[238]} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta B'}{B'} + \frac{\Delta C}{C} + \Delta F' \frac{1}{E' - F'} + \Delta D' \frac{E'}{1 - D'E'} + \Delta E' \left[\frac{1}{E' - F'} \frac{D'}{1 - D'E'} \right]$$

Avec:
$$\left\{ \begin{array}{l} A = P_{\text{Sp}} \\ B' = [235]_{\text{Sp}} \\ C = P_{\text{Ech spiké}} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} D' = (8/5)_{\text{Sp}} \\ E' = (5/8)_{\text{Mél}} \\ F' = (5/8)_{\text{Ech}} = 1/137.88 \end{array} \right.$$

Comme:

$$[235] = [238] \times (5/8)_{\text{Ech}}$$

On a:

$$\frac{\Delta [235]}{[235]} = \frac{\Delta [238]}{[238]} \times \frac{\Delta (137.88)}{137.88}$$

* Erreur sur r_5 et r_8 :

Avec les notations que nous avons utilisées:

$$r_8 = \frac{\frac{A \times B}{C} \left[\frac{1 - D.E.}{E - F} \right] \left[1 - \frac{\alpha}{\beta} \right]}{\frac{A \times B'}{C} \times \frac{1 - D'E'}{E' - F'} \times F'}$$

$$\text{et } r_5 = \frac{\frac{A \times B}{C} \left[\frac{1 - D.E.}{E - F} \right] \times F \times \left[1 - \frac{\alpha'}{\beta'} \right]}{\frac{A \times B'}{C} \left[\frac{1 - D'.E'}{E' - F'} \right] \times F'}$$

On voit donc que, pour le calcul de r_8 et r_5 , le poids de spike (A) et le poids d'échantillon spiké (B) apparaissent à la fois en numérateur et en dénominateur. Par conséquent, l'erreur qui affecte ces poids n'interviendra pas dans le calcul de l'incertitude sur r_8 et sur r_5 . On utilisera donc seulement l'erreur sur les quantités:

$${}^{\prime\prime}[206]_B = [207]_{Sp} \left[\frac{1 - (7/6)_{\text{mél}} \times (6/7)_{Sp}}{(7/6)_{\text{mél}} - (7/6)_{\text{Ech}}} \right]$$

$$\text{et } {}^{\prime\prime}[207]_B = {}^{\prime\prime}[206]_B \times (7/6)_{\text{Ech}}$$

Alors, en notant ${}^{\prime\prime}[206]_C$ et ${}^{\prime\prime}[207]_C$ les valeurs de ${}^{\prime\prime}[206]_B$ et ${}^{\prime\prime}[207]_B$ après correction du Pb commun, on a :

$$\frac{\Delta r_8}{r_8} = \frac{\Delta {}^{\prime\prime}[206]_C}{{}^{\prime\prime}[206]_C} + \frac{\Delta [238]}{[238]}$$

$$\frac{\Delta r_5}{r_5} = \frac{\Delta {}^{\prime\prime}[207]_C}{{}^{\prime\prime}[207]_C} + \frac{\Delta [235]}{[235]}$$

* Erreur sur (7/6) corrigé:

$$(7/6)_C = (7/6)_{Ech} \frac{\left[1 - \frac{\alpha'}{\beta'} \right]}{\left[1 - \frac{\alpha}{\beta} \right]}$$

avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha' = (7/4)_{\text{commun}} \\ \beta' = (7/4)_{\text{Ech}} \\ \alpha = (6/4)_{\text{commun}} \\ \beta = (6/4)_{\text{Ech}} \end{array} \right.$$

D'où:

$$\frac{\Delta (7/6)_C}{(7/6)_C} = \frac{\Delta (7/6)_{Ech}}{(7/6)_{Ech}} + \Delta\alpha' \left| \frac{1}{\beta' - \alpha'} \right| + \Delta\beta' \left| \frac{1}{\beta' - \alpha'} - \frac{1}{\beta} \right| + \Delta\alpha \left| \frac{1}{\beta - \alpha} \right|$$
$$+ \Delta\beta \frac{1}{\beta - \alpha} - \frac{1}{\beta}$$

Enfin, si les points expérimentaux définissent un alignement, on peut calculer la meilleure droite passant par eux, selon la méthode de York (1969), et déterminer les intercepts (assortis de leur marge d'erreur) de cette droite de régression avec la courbe Concordia.

