



HAL
open science

Résoudre les perturbations des systèmes isotopiques U-Th-Pb à l'échelle nanométrique dans les monazites de contextes de UHT (Antarctique, Madagascar, Inde)

Marion Turuani

► **To cite this version:**

Marion Turuani. Résoudre les perturbations des systèmes isotopiques U-Th-Pb à l'échelle nanométrique dans les monazites de contextes de UHT (Antarctique, Madagascar, Inde). Sciences de la Terre. Université de Lyon, 2022. Français. NNT : 2022LYSES019 . tel-04019471

HAL Id: tel-04019471

<https://theses.hal.science/tel-04019471v1>

Submitted on 8 Mar 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N° d'ordre NNT : 2022LYSES019

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
Université Jean Monnet

Ecole Doctorale N° 488
(Sciences, Ingénierie, Santé)

Spécialité de doctorat : Sciences de la Terre

Soutenue publiquement le 01/06/2022, par :
Marion Turuani

Résoudre les perturbations des systèmes isotopiques U–Th–Pb à l'échelle nanométrique dans des monazites de contexte UHT (Antarctique, Madagascar, Inde)

Devant le jury composé de :

DUCHENE Stéphanie, Professeure, Université de Toulouse	Présidente du Jury, Rapporteuse
BINGEN Bernard, Chercheur, Geological Survey of Norway, Trondheim	Rapporteur
DANOIX Frédéric, Chargé de Recherche CNRS, Université de Rouen	Examineur
GONCALVES Philippe, Maître de Conférences, Université de Bourgogne Franche-Comté	Examineur
SEYDOUX-GUILLAUME Anne-Magali, Directrice de Recherche CNRS, Université Jean Monnet	Directrice de thèse
HARLEY Simon, Professeur, University of Edinburgh	Co-directeur de thèse
REDDY Steve, Professeur, Curtin University Perth	Co-encadrant
LAURENT Antonin, Maître de Conférences, Université Jean Monnet	Co-encadrant

Résumé

Le principe de datation des roches est basé sur l'utilisation de minéraux accessoires comme la monazite (CePO_4) en utilisant les chronomètres U–Th–Pb. Dans les roches anciennes (précambriennes), provenant de contextes polymétamorphiques et de haut grade métamorphique (faciès granulite), les chronomètres peuvent être perturbés. Le but de cette thèse est de comprendre l'origine des perturbations des chronomètres U–Th–Pb dans le géochronomètre monazite à travers une caractérisation minéralogique et isotopique multi-échelle, du grain jusqu'à l'échelle nanométrique en utilisant le microscope électronique en transmission (MET) et la sonde atomique tomographique (SAT). Les cas d'étude sont des monazites naturelles dont les chronomètres U–Th–Pb sont perturbés et qui proviennent de roches de ultra-hautes températures (UHT, $T > 900^\circ\text{C}$) précambriennes provenant de la Kerala Khondalite Belt en Inde, de l'unité d'Andriamena à Madagascar et du complexe de Napier en Antarctique. Les monazites d'Antarctique cristallisent à 2,44 Ga au cours d'un événement UHT. Les mesures isotopiques à l'échelle du grain indiquent une perturbation des chronomètres et une perte partielle en Pb^* à ~ 1 Ga. L'intensité de la perturbation est fonction de la position pétrographique des monazites. Les grains en inclusion dans le quartz et le grenat présentent des chronomètres moins perturbés que les grains situés aux joints de grain. Les observations à l'échelle nanométrique révèlent la présence de nano-inclusions de Pb ($\text{Ø} = 20 - 200$ nm, galènes et oxydes associés à des inclusions silicatées amorphes) et de clusters de $\text{Pb} \pm \text{Si} \pm \text{Ca}$ ($\text{Ø} < 10$ nm, nano-domaines dans le réseau cristallin de la monazite), tous deux composés uniquement de Pb radiogénique (Pb^*). Les monazites en inclusion dans le quartz et le grenat contiennent de nombreuses nano-inclusions de Pb^* alors que celles situées aux joints de grain en contiennent moins. En excluant les nano-inclusions du volume analytique, les mesures isotopiques par SAT sur les monazites indiquent une remise à zéro du chronomètre $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ à 1,02 Ga à l'échelle nanométrique, indépendamment de la position pétrographique des grains. Cette remise à zéro est interprétée comme le résultat d'un remplacement par dissolution-précipitation. Au cours du remplacement, le Pb_1^* formé dans la monazite primaire entre 2,44 et 1,02 Ga précipite au front de réaction sous la forme de nano-phases (galènes, oxydes) associées au piégeage d'inclusions silicatées. La précipitation de nano-phases de Pb_1^* dans la monazite permet de limiter la perte en Pb_1^* à l'échelle du grain et donc de limiter la perturbation des chronomètres à l'échelle micrométrique. Ainsi, les grains qui contiennent le plus de nano-phases (les monazites dans le quartz et le grenat) présentent les chronomètres les moins perturbés à l'échelle micrométrique. La présence de clusters et leur formation est liée aux mécanismes de recul du noyau et de recuit- α induits par la désintégration radioactive de U et Th. Ces clusters correspondent à des nano-domaines dans la monazite où le Pb_2^* formé après 1,02 Ga s'accumule. Les résultats obtenus sur les monazites de Madagascar suggèrent des processus similaires pour la perturbation des chronomètres. L'étude à l'échelle micrométrique des monazites d'Inde révèle également la présence de nano-inclusions (de Pb ?) affectant certainement les mesures isotopiques à l'échelle micrométrique. La présence de nano-hétérogénéités dans les monazites reflète la mobilité du Pb au cours du temps et l'ouverture des systèmes isotopiques. Grâce à une caractérisation multi-échelle, cette thèse permet de mettre en évidence les causes des perturbations isotopiques observées dans plusieurs exemples de monazites naturelles, qui prennent part à l'échelle nanométrique. Cette recherche ouvre de nouveaux concepts pour la compréhension des processus de perturbation isotopique dans les monazites.

Abstract

Geochronology is based on the use of accessory minerals such as monazite (CePO_4) using U–Th–Pb chronometers. In ancient rocks (Precambrian), from polymetamorphic and high grade metamorphic contexts (granulite facies), U–Th–Pb chronometers can be disturbed. The aim of this thesis is to understand the origin of U–Th–Pb chronometer perturbations in monazite through a multiscale mineralogical and isotopic characterization, from grain to nanometer scale using transmission electron microscope (TEM) and atom probe tomography (APT). The studied samples are natural monazite with disturbed U–Th–Pb chronometers from Precambrian ultra-high temperature (UHT, $T > 900^\circ\text{C}$) granulites from the Kerala Khondalite Belt in India, the Andriamena unit in Madagascar, and the Napier complex in Antarctica. Monazite from the Napier complex crystallized at 2.44 Ga during a UHT event. Isotopic data at the grain scale indicate a partial Pb^* -loss at ~ 1 Ga. The degree of the perturbation is related to the petrographic position of monazite. Monazite grains in inclusion in quartz and garnet show less disturbed chronometers than those located at grain boundaries. Nanoscale observations reveal the presence of Pb-bearing nano-inclusions ($\varnothing = 20 - 200$ nm, galena and oxides associated with amorphous silicate inclusions) and $\text{Pb} \pm \text{Si} \pm \text{Ca}$ clusters ($\varnothing < 10$ nm) that correspond to nano-domains within the monazite crystal lattice. Both nanofeatures are composed of radiogenic Pb (Pb^*) only. Monazite hosted in quartz and garnet contain high amount of Pb^* -bearing nano-inclusions while those at grain boundaries contain less. Excluding the Pb^* -bearing nano-inclusions from the analytical volume, isotopic information achieved with SAT indicate a reset of the $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ chronometer at 1.02 Ga at the nanoscale, independently of the petrographic position of grain. This reset is interpreted as the result of fluid-monazite interactions leading to dissolution-precipitation and the replacement of the primary monazite at the nanoscale. Pb_1^* formed in the primary monazite between 2.44 and 1.02 Ga precipitates as Pb^* -bearing nano-inclusion during replacement. The precipitation of Pb_1^* nano-inclusion limits the loss of Pb_1^* at the grain scale and thus the perturbation of chronometers at the microscale. Grains that contain the most nano-inclusions (monazite in quartz and garnet) therefore have the least disturbed chronometers at the grain scale. The presence of clusters does not disturb the chronometers. These clusters correspond to nano-domains in monazite where Pb_2^* formed after 1.02 Ga accumulates to minimize the energy of the crystal lattice. The results obtained on the monazites from Madagascar suggest similar processes leading to isotopic perturbation of chronometers. The study at the grain scale of Indian monazites also reveals the presence of nano-inclusions (of Pb ?) likely affecting U–Th–Pb chronometers. The presence of nano-heterogeneities in the monazites reflects Pb mobility over time, which leads to U–Th–Pb chronometers perturbation. Thanks to a multi-scale characterization, this thesis allows to highlight the causes of the isotopic perturbations observed in several monazites from UHT contexts and which take part at the nanoscale. This research brings new concepts for the understanding of isotopic perturbation processes in monazites.

Remerciements

Je tiens à remercier chaleureusement les membres de mon jury qui ont accepté d'évaluer ce travail, Stéphanie Duchene, Bernard Bingen, Frédéric Danoix et Philippe Goncalves, j'espère que ce manuscrit sera à la hauteur du titre de docteur. Un grand merci à Anne-Magali, qui m'a fait découvrir le microscope électronique en transmission il y a maintenant 5 ans et qui m'a proposé cette thèse, qui m'a fait découvrir ce merveilleux monde qui se cache à l'échelle nanométrique et cet intéressant minéral qu'est la monazite (mais si complexe !!!!). Tu m'as aiguillé, guidé, encouragé, défendu, soutenu, (offert du chocolat ☺ !), poussé à retrancher mes limites.. Merci de m'avoir accompagné dans cette aventure. Thank you Simon from the bottom of my heart, you have always given good advice to me, thank you for your kindness and caring, your patience and your good stories! Thank you to the Australian team Steve, Denis, David and Will, you welcomed me with kindness, it was a pleasure to come in Perth and thank you particularly to Steve and Denis who have been there to answer my questions, for your support and for our constructive discussions. Merci Antonin, d'avoir toujours été de bons conseils, pour ta bonne humeur permanente, pour les pauses cafés et les discussions qui vont avec.

Merci au laboratoire de m'avoir intégré et accueilli pendant ces quatre années, merci beaucoup Damien d'avoir argumenté pour avoir ces 9 mois de contrat de plus afin de me permettre de finir sereinement. Merci June, Véronique, Adélie, Colette, Jérôme, Marie, Jean-Luc pour les pauses midi agréables, pour les gateaux et le chocolat ! Merci à Manu qui a toujours été bienveillant. Merci à nouveau à Philippe pour avoir suivi mon travail et accepté de participer à mes CST. Merci à toutes les personnes avec qui j'ai travaillé, Sophie, Philippe, Clémentine, Stéphanie, Yaya. Un grand merci à mes co-bureau pour nos bavardages et nos bons moments passés à ne pas travailler :P, à celles qui sont parties Maud et Lucile et les actuelles Nicolas et Victoria et à toutes les étudiant.e.s, doctorant.e.s qui sont passé.s.es par là.. Merci Coco pour les pauses clopes toujours agréables. Mais la réalisation de cette thèse je la dois également à ces personnes qui ont marqué mon parcours, et m'ont permis de choisir ce chemin, merci Flavien du fond du cœur, tu m'as convaincu de continuer en géologie, et tu restes mon premier encadrant (pardonne moi Anne-Mag !) celui qui m'a donné goût à la recherche. Et merci Mr. Maréchal.

Ces quatre années ca a également été de belles rencontres grâce à cette thèse, thank you my australian friends for the good time and travel, Rick, Iris and her passion for sunsets, Julie, Ruairidh !! Thank you my housemate Adam for welcoming me, taking care of me, for the good meals and for the walk in the bush, it was a pleasure to live with you ! Et merci à mes (nombreu.x.ses vous avez dit ?) colocs et ami.e.s chavannais.e.s ; Myr, Myg, Hélène, Mart, Max, Théo, Jiss, Clara, Saykou Yaya, Alfa, Quentin, Flo, sans oublié Z et Pripri et tout celles et ceux qui sont passé par là Marion, Dodo, Coco, Coline, pour ces bols d'air qu'ont été les moments passés avec vous, les repas interminables (« c'est grand restaurant ce soir ! »), les pizzas au feu de bois, les ptits dej à rallonge. Et merci à nouveau à mes colocs maintenant fayetoises Myr et Myg qui ont été d'un grand soutien moral ces derniers temps, merci pour votre gentillesse, nos fou-rires et nos bons moments partagés. Merci Maman, merci Papa, d'avoir toujours été là, d'avoir toujours cru en moi, de m'avoir toujours soutenu, vous êtes des parents formidables. Un grand merci à ma famille, mes oncles, tantes, cousins, cousines et ma grand-mère pour leur soutien tout au long de mon parcours. Merci à mes amours de toujours Seph et Célia qui j'espère ne m'ont pas oublié et que j'ai délaissé mais que j'aime du fond du cœur, merci d'être là depuis toutes ces années et pour les nombreuses à venir encore. Merci à mes ami.e.s, Valentine, Néné, Matah, Dudu, Martin, David, Alex, Marie, Charles, Margot, Carole, Nane, Irène. Merci Colette et Bernard. Merci à Ruhdan, Jean-Pierre, Jeanne et Tristan pour ces bons moments partagés autour des (très) bons repas de Ruhdan. Et une pensée pour ces personnes parties trop tôt, Charles, Serge, ma grand-mère et mes grands-pères qui auraient été si fières.

Je suis trop fatiguée par la rédaction de ce manuscrit pour écrire des remerciements originaux et que mériteraient toutes les personnes qui ont fait que j'ai pu venir à bout de ce travail mais merci, je ne le dirai jamais assez merci à vous tou.s.tes.

Et le meilleur pour la fin... Merci à cette merveilleuse personne qui est entrée dans ma vie et qui la rend plus douce tous les jours. Merci de me faire rire, de me soutenir, de me réconforter, merci pour tous ces moments partagés et pour ceux à venir, pour ta tendresse, ta bienveillance, ton amour, ton humour, merci Kenan d'être toi et d'être là. ♥

Update : Ca y est je suis docteure !!! Quel soulagement, quelle fierté ! Quatres années endurantes, avec des hauts et des bas mais j'ai enfin atteint le bout du tunnel. Petite je jouais à être docteure et délivrais à mes parents et grand-parents des ordonnances aux noms de médicament farfelus. Aujourd'hui je suis finalement docteure (docteure des cailloux, ils sont tout aussi complexes que les humains mais se plaignent moins) et j'utilise des mots tout autant farfelus ! 10 ans après avoir foulé le sol de la fac de sciences de Besançon, je sors de la fac de Saint-Etienne avec ce titre.. Qui l'aurait cru !

Most human being, strenuously engaged in the daily struggle for existence, appear to have given little thought to the antiquity of the world on which they lived. Even at the present day there exist human being to whom it has never occurred that the earth may have had a beginning. The conception of creation, of the production of order from chaos, indicates a marked advance, but into the myths and legends of which this idea was so often the inspiration, the element of time did not usually enter. [...] The ultimate purpose of Geology is essentially to elucidate the history of the earth, a record of which is imperfectly written in the stratified and igneous rocks to which access is possible.

Modified from Holmes, 1913, Age of the Earth

Table des matières

Résumé	iii
Abstract	v
Remerciements.....	vii
Table des matières	xiii
Liste des figures	xix
Liste des tableaux	xxv
Liste des annexes	xxvii
Chapitre I. Problématique générale.....	1
1. La mesure du temps	2
2. La datation absolue par méthode U–Pb et Th–Pb.....	4
3. Perturbations des chronomètres	5
4. Echelle d’observation et d’analyse	8
5. La problématique	9
6. Echantillonnage.....	10
7. Organisation du manuscrit	11
Chapitre II. La géochronologie : principes et évolution des méthodes de datation 13	
1. Les chronomètres U–Th–Pb	14
1.1. Principes et généralités de la radioactivité	14
1.2. Radiochronologie U–Pb et Th–Pb	15
1.3. Représentations graphiques et perturbations isotopiques : diagrammes concordia et Tera-Wasserburg	17
2. L’évolution des méthodes de datation	28
2.1. De l’échelle du grain aux analyses <i>in-situ</i>	29
2.2. De l’échelle micrométrique à l’échelle nanométrique ; la nanogéochronologie.	36
2.3. Conclusions : résolution spatiale et perturbation isotopique.....	38

Chapitre III. La monazite : comportements minéralogiques et utilisation en tant que géochronomètre 41

1. Comportements minéralogiques de la monazite	42
1.1. Cristallographie et substitutions	42
1.2. Réponse à l'irradiation.....	44
1.3. Relation entre la texture et la composition des monazites.....	46
2. La monazite en tant que géochronomètre	50
2.1. Hypothèses de départ.....	50
2.2. La mobilité des éléments dans la monazite et impacts sur les chronomètres.	50
2.3. Perturbation des systèmes chronométriques dans les monazites.....	56

Chapitre IV. Matériels 59

1. Contextes géologiques et pétrologie des échantillons.....	60
1.1. Zircon Point, complexe du Napier, Antarctique.....	60
1.2. L'unité d'Andriamena, centre-nord Madagascar	66
1.3. Le bloc de Trivandrum, Kerala Khondalite Belt, Inde.....	70
2. Objets d'étude : les cristaux de monazite	75
2.1. Monazites de l'échantillon 5037.....	77
2.2. Monazites de l'échantillon An6e	81
2.3. Monazites de l'échantillons ED10.....	84
Annexes	89

Chapitre V. Méthodes multi-échelles 95

1. Méthodologie.....	96
2. Caractérisation à l'échelle micrométrique.....	99
2.1. Conditions des analyses texturales et chimiques par MEB et EMPA.....	99
2.2. Approches isotopiques <i>in-situ</i>	101
3. Caractérisation à l'échelle nanométrique	103
3.1. Préparation des échantillons par faisceau d'ions focalisés (FIB).....	103
3.2. Microscopie électronique en transmission (MET)	106
3.3. La sonde atomique tomographique (SAT)	112
3.4. Complémentarité de la microscopie électronique en transmission et de la sonde atomique tomographique.....	155
Annexes	159

Chapitre VI. Caractérisation isotopique de l'échelle micro- à nanométrique des monazites discordantes du complexe Archéen de Napier (Antarctique) 161

Abstract	164
1. Introduction.....	165
2. Methods.....	167
3. Geological context and sample description	169
4. Monazite characterization	171
4.1. Microscale to nanoscale features	172
4.2. Isotopic data and geochronology	175
5. Discussion.....	179
5.1. Interpretation of microscale age pattern	179
5.2. Origin of discordance revealed at nanoscale	180
5.3. Galena Pb isotopic signatures.....	183
5.4. Time-integrated model of monazite evolution	184
6. Conclusions and perspectives	187
References	189
Supplementary Materials.....	193

Chapitre VII. Caractérisation minéralogique multi-échelles des monazites du complexe Archéen de Napier (Antarctique) 231

Abstract	234
1. Introduction.....	235
2. Geological background	237
3. Methods.....	238
3.1. Scanning electron microscopy (SEM), electron micro probe (EMP) and electron backscatter diffraction (EBSD)	238
3.2. Transmission electron microscopy (TEM).....	239
3.3. Atom probe tomography (APT)	240
4. Results.....	240
4.1. Petrographic description	240
4.2. Textural characterization of monazite at the microscale	241
4.3. Monazite composition at the microscale	247
4.4. Nanoscale characterization	249
4.5. Results integration	262
5. Discussion.....	265
5.1. Previous work on monazite crystals from 5037 sample.....	265

5.2.	Formation of Th-rich network through fluid pathways	266
5.3.	Monazite replacement mechanism and formation of Pb-bearing nano-inclusions 267	
5.4.	Formation of clusters	271
5.5.	Pb mobility	273
6.	Conclusions	274
	References	276
	Supplementary Materials	281
Chapitre VIII. Caractérisation minéralogique multi-échelles des monazites discordantes de l'unité d'Andriamena (Madagascar)		309
	Abstract	311
1.	Introduction	312
2.	Geological background	314
3.	Previous studies	315
4.	Methods	317
5.	Results	319
5.1.	Monazite features at the microscale	319
5.2.	EMP dating at the microscale	321
5.3.	Monazite features and isotopic dating at the nanoscale	321
6.	Discussion	331
6.1.	Nanofeatures identification and hypothesis of formation mechanisms	331
6.2.	Impacts of nanofeatures on isotopic signal at the microscale	335
7.	Conclusions	337
	References	339
	Supplementary Materials	343
Chapitre IX. Discussion générale		355
1.	Conditions requises pour la perturbation des monazites	356
1.1.	Les clusters	356
1.2.	Composition du fluide	360
1.3.	Température	362
1.4.	La déformation, processus favorisant la circulation de fluides	362
2.	Causes et manifestations des perturbations isotopiques	364
2.1.	A quoi est due la perturbation ? Comment cela se manifeste-t-il ?	364
2.2.	Contribution du mécanisme de dissolution-précipitation sur la formation des nano-phases de Pb*	368

3. De l'importance des études à l'échelle nanométrique	372
4. Volume analytique « utile » pour l'information géochronologique	375
5. Implications, recommandations et perspectives.....	378
Bibliographie.....	383

Liste des figures

Chapitre I. Problématique générale

Figure I-1: Synthèse des enregistrements géologiques, des impacts de météorites et des enregistrements environnementaux au Paléoprotérozoïque.	3
Figure I-2: Evolution des volumes analytiques nécessaire pour la datation.....	5
Figure I-3: Carte chimique en yttrium d'un grain de monazite (à gauche) montrant plusieurs domaines de compositions chimiques différentes qui ont des âges différents.....	6
Figure I-4: Résultats obtenus par MET et SAT sur zircon et monazite.....	9

Chapitre II. La géochronologie: principes et évolution des méthodes de datation

Figure II-1: Chaines de désintégration radioactive.....	16
Figure II-2: Données isotopiques de Black et al. (1984) obtenues par ID-TIMS.....	18
Figure II-3: Diagramme concordia $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{232}\text{Th}/^{208}\text{Pb}$	19
Figure II-4: Comparaison d'un jeu de données discordantes	20
Figure II-5: Plusieurs cas de données discordantes obtenues sur zircon ou monazite	24
Figure II-6: Diagramme concordia-Wetherill	27
Figure II-7: Illustration des différentes méthodes de datation.....	30
Figure II-8: Diagramme concordia-Wetherill des données ID-TIMS obtenues sur les monazites de l'échantillon An6e	35

Chapitre III. La monazite: comportements minéralogiques et utilisation en tant que géochronomètre

Figure III-1: Schéma de l'arrangement cristallographique de la monazite.	42
Figure III-2: Image au microscope électronique en transmission en mode champ clair d'une monazite de l'échantillon 5037	45
Figure III-3: Diversité texturale des monazites	47

Figure III-4: Exemples de datation de domaines internes dans des monazites	49
Figure III-5: Données expérimentales de diffusion du Pb.....	51
Figure III-6: Images MEB de grains de monazite (mnz) altérée expérimentalement	54
Figure III-7: Résultats de caractérisation nanométrique par MET sur des monazites altérées expérimentalement	55

Chapitre IV. Matériels

Figure IV-1: Minute de terrain du complexe du Napier et du complexe du Rayner	61
Figure IV-2: Carte géologique de la région de Zircon Point.....	63
Figure IV-3: Paragénèse de l'échantillon 5037.....	65
Figure IV-4: A : Carte des différentes unités tectoniques présentes à Madagascar	67
Figure IV-5: Paragénèse de l'échantillon An6e	69
Figure IV-6: Carte géologique simplifiée de la Kerala Khondalite Belt.....	71
Figure IV-7: Photos de terrain des gneiss migmatitiques à l'affleurement.	73
Figure IV-8: Paragénèse de l'échantillon ED10.....	74
Figure IV-9: Photographies au microscope optique des monazites de l'échantillon 5037.....	77
Figure IV-10: Images BSE des monazites de l'échantillon 5037.....	79
Figure IV-11: Données isotopiques U-Pb obtenues par ID-TIMS de Black et al. (1984).....	80
Figure IV-12: Images BSE des monazites M15, M13 et M6 dans l'échantillon An6e	82
Figure IV-13: Résultats de datation sur les monazites de An6e.....	83
Figure IV-14: Photos au microscope optique et au microscope électronique à balayage (BSE) des grains de monazite dans l'échantillon ED10	85
Figure IV-15: Images BSE des monazites de l'échantillon ED10	86
Figure IV-16: Images BSE des monazites fig. IV-15.....	87
Figure IV-17: Résultats de datation obtenus par microsonde électronique sur ED10.....	88

Chapitre V. Methodes multi-échelles

Figure V-1 : Exemple des différentes techniques utilisées pour la caractérisation d'un échantillon de roche jusqu'à l'échelle nanométrique.....	96
--	----

Figure V-2: Comparaison de techniques d'imagerie et d'analyses en fonction de la résolution spatiale et analytique.	97
Figure V-3 : Imagerie au MEB des étapes de sélection d'une zone d'intérêt et de préparation au FIB.	104
Figure V-4: Schéma théorique de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission ...	107
Figure V-5: Différents modes d'imagerie en microscopie électronique en transmission	108
Figure V-6: Résultats MET obtenus par EDS	110
Figure V-7: Schéma théorique du fonctionnement du microscope ionique et d'une sonde atomique	113
Figure V-8: Evolution de la tension appliquée sur l'échantillon avec l'augmentation du rayon.	114
Figure V-9: A : Courbes simplifiées d'énergie potentielle d'un atome à la surface d'un échantillon	115
Figure V-10: Spectres de masse de matériaux naturels obtenus par sonde atomique laser.....	117
Figure V-11: Spectre de monazite où les pics les plus importants, utilisés pour l'étalonnage du spectre, sont mis en évidence.....	123
Figure V-12: Exemples d'identification de pics.....	124
Figure V-13: Exemple de reconstruction	128
Figure V-14: Reconstructions de la pointe 3254	135
Figure V-15: Reconstructions de nano-inclusions.....	136
Figure V-16: Spectre de masse des pics de Pb^{2+} obtenu dans la galène	146
Figure V-17: Différentes étapes du protocole de correction des données	151

Chapitre VI. Caractérisation isotopique de l'échelle micro- à nanométrique des monazites discordantes du complexe Archéen de Napier (Antarctique)

Figure VI-1: Location map of the sampling area (~ 67°22'30" S and 49°03'45"E) and previous geochronological results.....	170
Figure VI-2: Microscale characterization of monazite.....	172
Figure VI-3: Scanning transmission electron microscopy	173
Figure VI-4 : APT reconstructions of M6 (from Mnz2) and M17 (from Mnz25) specimens.....	174
Figure VI-5 : Range of dates depending on the analytical volume.. ..	175

Figure VI-6 : Tera-Wasserburg diagram from LA-ICP-MS and SIMS U–Pb data.....	177
Figure VI-7 : APT reconstructions of quartzo-feldspathic matrix hosted monazite Mnz25 and Mnz2	178
Figure VI-8 : A: Theoretical $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ evolution in a monazite crystallized at 2440 Ma.....	185

Chapitre VII. Caractérisation minéralogique multi-échelles des monazites du complexe Archéen de Napier (Antarctique)

Figure VII-1: A, B: Maps location of Casey Bay in the Napier Complex.	238
Figure VII-2 : Back scattered electron imaging of 10 grains sharing variety of textural features	242
Figure VII-3: Mnz13 characterization.....	247
Figure VII-4: Chemical composition of monazite.....	248
Figure VII-5: Transmission electron microscopy results.	251
Figure VII-6: Diffraction pattern of the nanoinclusions.....	253
Figure VII-7: STEM-ADF images of clusters.....	256
Figure VII-8: Chemical heterogeneities of Pb-bearing nanophase.....	257
Figure VII-9: EDS spectra obtained in monazite and cluster.....	258
Figure VII-10: APT reconstruction of M16	259
Figure VII-11: APT reconstruction of M6	260
Figure VII-12 : APT reconstruction of M15	261
Figure VII-13: Schematic model for clusters and Pb-bearing nanophases formation.....	269

Chapitre VIII. Caractérisation minéralogique multi-échelles des monazites discordantes de l'unité d'Andriamena (Madagascar)

Figure VIII-1 : a: Geological map of Madagascar	315
Figure VIII-2: BSE image of An6e and previous dating results	316
Figure VIII-3: BSE images of monazite grains	320
Figure VIII-4: TEM results on monazite.....	322
Figure VIII-5: STEM-ADF and STEM-ABF images of nanofeatures.....	322
Figure VIII-6: STEM-ADF and STEM-ABF images of isolated nanofeature	323

Figure VIII-7: Chemical EDS map results obtained with TEM on nanofeatures.....	324
Figure VIII-8: Chemical EDS results obtained on bright isolated nanofeature.....	325
Figure VIII-9: Atom probe reconstructions of specimens 14060 and 14061	326
Figure VIII-10: Atom probe reconstructions of specimens lift out in M13 hosted in quartz.....	327
Figure VIII-11: Atom probe reconstructions of specimens lift out in M15 hosted in garnet.....	328
Figure VIII-12: Atom probe profiles along Pb-bearing nanofeatures in 3263 and 14126	329
Figure VIII-13: Clusters compositions in ternary diagram	330
Figure VIII-14: Atom probe $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ dates obtained in monazite	331

Chapitre IX. Discussion générale

Figure IX-1 : Schéma théorique de formation des clusters.	357
Figure IX-2 : images STEM ADF et STEM-ABF de clusters	358
Figure IX-3 : Photos au microscope optique de la matrice quartzo-feldspathique des monazites d'Antarctique.....	363
Figure IX-4 : Résultats de datation isotopique par LA-ICP-MS et SIMS montrant que la dispersion des données est liée à la position texturale des grains de monazite.....	367
Figure IX-5 : Images BSE de grains de monazite d'Antarctique, de Madagascar et d'Inde.....	368
Figure IX-6 : Image en mode TEM-BF de la coupe FIB1 extraites dans le grain Mnz25	369
Figure IX-7 : Images en mode TEM-BF des données expérimentales.....	370
Figure IX-8 : Image SEM en mode BSE et STEM-ADF du grain Mnz17 dans l'échantillon d'Antarctique.....	371
Figure IX-9 : Résultats d'altération expérimentale de monazite par dissolution-précipitation.....	372

Liste des tableaux

Chapitre IV. Matériels

Tableau IV-1 : Tableau récapitulatif des précédents travaux réalisés sur les différents échantillons ainsi que les analyses réalisées pendant cette étude. N = nombre de grain, n = nombre d'analyse. Voir aussi base de données.	76
Tableau IV-2 : Tableau récapitulatif des couleurs des grains de monazite en fonction de leur position pétrographique d'après Black et al. (1984).	81

Chapitre V. Méthodes multi-échelles

Tableau V-1 : Comparaison des volumes analytiques en μm^3 et en nombre d'atome pour les différentes techniques de quantifications isotopiques utilisées.	98
Tableau V-2 : Conditions d'analyse des pointes réalisées dans les monazites de Madagascar.....	121
Tableau V-3 : Informations sur les analyses et paramètres de reconstruction SAT des pointes réalisées dans les monazites d'Antarctique.....	130
Tableau V-4 : Comparaison des données quantitatives en at.% obtenues par SAT sur les pointes 14060 et 14061 réalisées dans le grain M11-13 de Madagascar et par EMPA sur le même grain, obtenues par Goncalves (2002).	139
Tableau V-5 : Données quantitatives obtenues par SAT en at.% mesurées dans certaines pointes prélevées dans les monazites d'Antarctique. Les valeurs moyennes obtenues par EMP sur les 3 monazites où ont été prélevées les pointes sont également données en at.%.....	140
Tableau V-6 : Tableau des rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}^{2+}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}^+$ et $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}^+$ mesurés sur différents volumes (pointe totale, monazite seule, clusters et inclusions).....	148
Tableau V-7 : Tableau de données des résultats de nanogéochronologie sur les monazites d'Antarctique et de Madagascar	154
Tableau V-8 : Comparaison de certaines caractéristiques du MET et de la SAT	156

Chapitre VII. Caractérisation minéralogique multi-échelles des monazites du complexe Archéen de Napier (Antarctique)

Table VII-1 : Textural features of 38 monazite grains from sample 5037 243

Tableau VII-2 : d-spacings of nanoinclusions of this study compare to published values for native Pb, PbS and Pb-oxides..... 254

Tableau VII-3 : Classification of the different features identified (Th-rich network, Pb-bearing nanophases and clusters) with the different properties in several techniques used from the micro- to the nanoscale 263

Chapitre VIII. Caractérisation minéralogique multi-échelles des monazites discordantes de l'unité d'Andriamena (Madagascar)

Table VIII-1 : Compilation of the chemistry observed for the different nanofeature according to TEM or APT 332

Liste des annexes

Chapitre IV. Matériels

Annexe IV-A: Aperçu de la base de données. Informations générales 90

Annexe IV-B: . Résultats de datation microsonde sur les monazites d'Inde – échantillon ED10..... 92

Chapitre V. Méthodes multi-échelles

Annexe V-A : Paramètres de l'instrument et standards utilisés pour les analyses microsonde
(quantification, cartographie, datation) 160

Chapitre VI. Caractérisation isotopique de l'échelle micro- à nanométrique des monazites discordantes du complexe Archéen de Napier (Antarctique)

Appendix VI-A: Details on the methods, including sample preparation, analytical conditions,
calibration and data processing 194

Appendix VI-B: Complementary observations of microscale to nanoscale features including optical
microscopy, scanning electron imaging, transmission electron microscopy and atom probe mass
spectrum of monazite 206

Appendix VI-C: U-Th-Pb SIMS dataset 210

Appendix VI-D: U-Th-Pb LA-ICP-MS dataset 212

Appendix VI-E: U-Th-Pb EMP dataset 214

Appendix VI-F: U-Th-Pb data plotted on figure 5..... 216

Appendix VI-G: Complementary figures of U-Th-Pb geochronology 223

Appendix VI-H: Th-Pb APT datase..... 230

Chapitre VII. Caractérisation minéralogique multi-échelles des monazites du complexe Archéen de Napier (Antarctique)

Annexe VII-A: (Supplementary data 1) Atom probe conditions details 282

Annexe VII-B: (Supplementary data 2) Complementary results 285

Annexe VII-C: (Supplementary data 3) EMP chemical composition of monazite 303

Annexe VII-D: (Supplementary data 4) clusters composition 307

Chapitre VIII. Caractérisation minéralogique multi-échelles des monazites discordantes de l'unité d'Andriamena (Madagascar)

Appendix VIII-A: Complementary results 344

Appendix VIII-B: APT detailed conditions 350

Appendix VIII-C: EMP dating results 353

Appendix VIII-D: clusters composition 354

Chapitre I. Problématique générale

1.	La mesure du temps	2
2.	La datation absolue par méthode U–Pb et Th–Pb.....	4
3.	Perturbations des chronomètres	5
4.	Echelle d’observation et d’analyse	8
5.	La problématique	9
6.	Echantillonnage.....	10
7.	Organisation du manuscrit	11

1. La mesure du temps

La mesure du temps et la datation des évènements géologiques passés est essentielle pour comprendre l'évolution de la Terre. L'étude des processus géologiques avec une approche pétrologique ne peut se réaliser aujourd'hui sans être couplée à une approche géochronologique. La géochronologie permet d'intégrer les observations et les interprétations d'un processus géologique isolé dans un cadre temporel et évolutif, depuis la formation du système solaire jusqu'à aujourd'hui. Ceci est d'autant plus intéressant dans les roches qui sont les témoins des successions orogéniques qui ont marqué la lithosphère. Dans de telles roches il est important de pouvoir donner un âge aux différentes textures et structures observées qui donnent des informations sur les conditions physiques et chimiques des processus géologiques (pression, température, présence de fluides), afin de reconstituer leur évolution au cours du temps et d'intégrer ces évènements dans un contexte général d'évolution de la lithosphère.

La découverte de la radioactivité par Henri Becquerel en 1896 a initié le développement d'un nouvel outil pour mesurer le temps en géologie et la naissance de la datation dite *absolue*. Holmes publie en 1913 le célèbre livre « Age of the Earth » où il expose l'utilisation de la radioactivité pour calibrer l'échelle des temps géologiques en mesurant les rapports U–Pb dans les minéraux. L'utilisation des systèmes isotopiques U–Pb et Pb–Pb a ensuite permis d'estimer l'âge de la Terre à $4,55 \pm 0,07$ Ga par Patterson et al. (1955) et Patterson (1956). La géochronologie par datation radio-isotopique (Jäger and Hunziker 1979; Allègre 2008) fournit une contrainte temporelle absolue, un âge, en complément à la géochronologie *relative* qui fournit une contrainte temporelle par succession et recoupement d'évènements.

La datation absolue a permis l'intégration d'enregistrements géologiques ponctuels et de mettre en lumière des connexions et rétroactions entre des phénomènes biologiques, climatiques et tectoniques (figure I-1). C'est par exemple le cas de la crise Permien-Trias qui a provoqué une extinction biologique de masse, observée et datée dans une séquence

stratigraphique au sud de la Chine (Claoué-Long et al. 1991). Plusieurs évènements géologiques sont datés au même moment et notamment une intense activité volcanique à l'origine des Trapps de Sibérie. La datation absolue de ces observations isolées permet alors d'établir un lien entre ces évènements distincts (Campbell et al. 1992). Plus récemment, la datation précise du plus vieil impact de météorite sur Terre (Yarrabubba, 2,2 Ga) suggère un lien étroit avec la fin de la glaciation huronienne reportée au Paléoprotérozoïque (figure I-1; Erickson et al. 2020). Grâce à la géochronologie, d'autres auteurs proposent un âge où la croûte martienne a atteint des conditions habitables pour la vie (Moser et al. 2019). La géochronologie permet ainsi de tester et de mettre en évidence des liens de causalité entre des phénomènes observés dans différentes composantes (écologie, climatologie, volcanologie, impacts, ...) et d'intégrer ces phénomènes dans un contexte général. La géochronologie associe les domaines de la physique (via la désintégration radioactive), la chimie (utilisation des éléments chimiques et isotopes), la

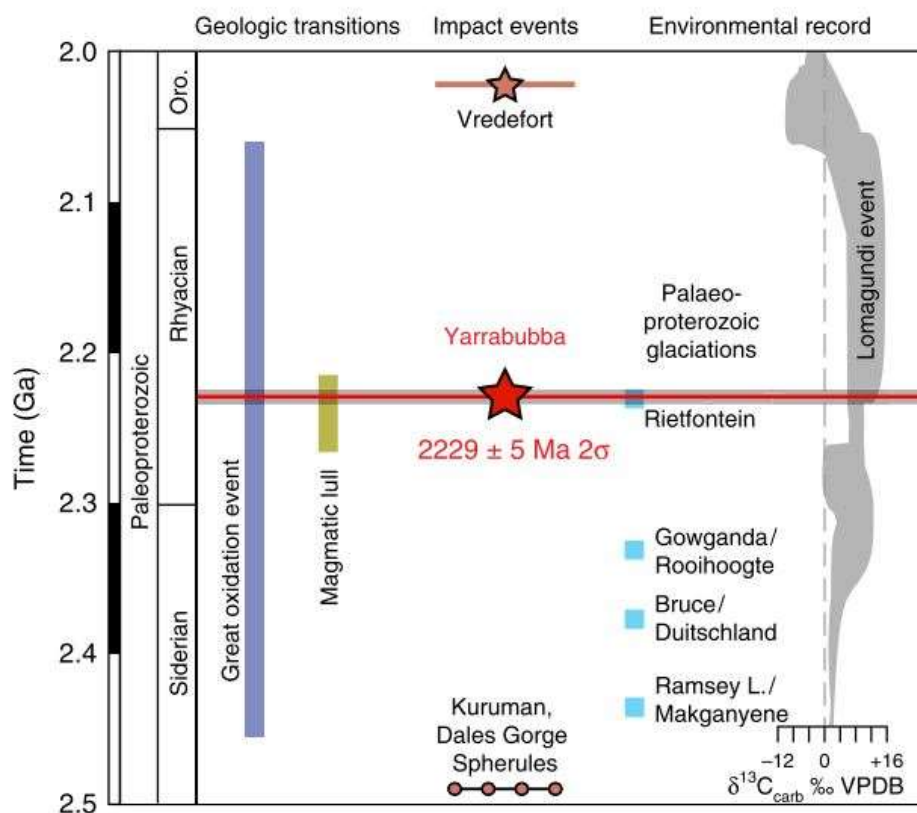


Figure I-1: Synthèse des enregistrements géologiques, des impacts de météorites et des enregistrements environnementaux au Paléoprotérozoïque qui met en lumière le lien entre la glaciation de Rietfontein et l'impact de Yarrabubba. D'après Erickson et al. 2020.

minéralogie (utilisation de minéraux spécifiques pour dater les roches) et de la géologie au sens large (étude des roches pour mettre en évidence des processus à dater).

2. La datation absolue par méthode U–Pb et Th–Pb

Plusieurs méthodes de datation ont été développées en considérant différents systèmes isotopiques (Ar–Ar, Rb–Sr, Sm–Nd, Lu–Hf), d’abord sur roche totale puis en ciblant des minéraux spécifiques dits *géochronomètres*. Aujourd’hui, une des méthodes de datation les plus utilisées et qui va nous intéresser durant cette thèse est basée sur les systèmes isotopiques ^{238}U - ^{206}Pb , ^{235}U - ^{207}Pb et ^{208}Pb - ^{232}Th (Corfu 2013; Schoene 2014; Schaltegger et al. 2015). Les principes de datation U–Th–Pb seront détaillés dans le chapitre II. L’utilisation des systèmes U–Pb et Th–Pb permet de dater une large gamme de temps de quelques millions d’années (Gasquet et al. 2010) à plusieurs milliard d’années (Corfu 1988). C’est également une méthode très robuste dont l’utilisation permet de juger si les dates mesurées ont une signification géologique ou non (voir chapitre II, Wetherill 1956, 1963; Allègre et al. 1974; Corfu 2013).

La monazite intègre de l’uranium (U) et du thorium (Th) au moment de sa cristallisation, qui se désintègre en plomb (Pb) au cours du temps. A partir des quantités isotopiques actuelles de U, Th et Pb dans le géochronomètre, il est possible de retrouver *le temps* à partir duquel U et Th ont commencé à se désintégrer en Pb au sein du minéral, sans qu’il n’y ait plus d’échange chimique avec l’environnement extérieur, c’est-à-dire dans un *système fermé* (i.e. le géochronomètre). Par analogie, les systèmes isotopiques U–Pb et Th–Pb correspondent à des *chronomètres*.

Pour qu’une donnée géochronologique soit utilisable et significative, il faut que le temps mesuré *date* quelque chose, c’est-à-dire un évènement géologique (impact, métamorphisme, déformation, intrusion). Il est essentiel de faire le lien entre la donnée géochronologique (le temps) et l’étude pétrographique qui permet d’interpréter ce temps en âge (Müller 2003; Vance

et al. 2003; Villa and Williams 2013). La technique de datation utilisée et en particulier la résolution spatiale de cette technique va directement impacter le lien entre la pétrologie et la géochronologie (Corfu 2013, Schaltegger et al. 2015). Les premiers résultats de datation absolue étaient réalisés sur des roches totales ou des populations de grains du géochronomètre considéré (figure I-2 ; Black et al. 1984). Avec de telles analyses il était parfois difficile d'établir un lien précis entre l'observation pétrographique et la donnée géochronologique. L'amélioration de la résolution spatiale des techniques analytiques, en passant de l'analyse d'une ou plusieurs populations de grain à un individu (e.g. mono-grain, Paquette et al., 2004) puis à des analyses ponctuelles *in-situ* (figure I-2) a permis d'augmenter la précision de ce lien et donc de préciser la datation des événements (Corfu 2013; Nemchin et al. 2013).

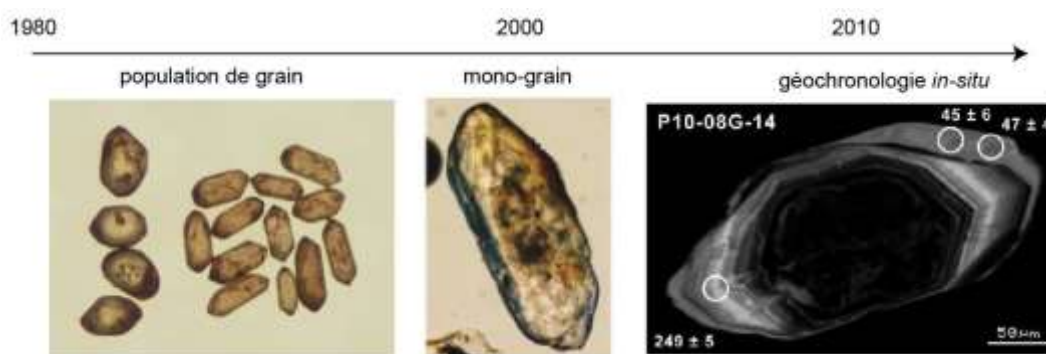


Figure I-2: Evolution des volumes analytiques nécessaire pour la datation. Images tirées de Bosse (2016)

3. Perturbations des chronomètres

Si la datation des roches peut paraître relativement simple dans de nombreux cas, plusieurs sources d'erreurs et de perturbation des chronomètres peuvent exister (Allègre et al. 1974; Gebauer and Grünenfelder 1979; Corfu 2013; Schoene 2014). Dans des roches qui ont subi plusieurs événements géologiques et ont une histoire polymétamorphique, il existe parfois, au sein d'un seul cristal de zircon ou de monazite, plusieurs domaines chimiques qui reflètent plusieurs épisodes de cristallisation successifs en lien avec des événements ou des pulses géologiques distincts (figure I-3). Dans ces cas, il est important d'avoir des méthodes

analytiques avec une résolution spatiale adaptée (Nemchin et al. 2013) sans quoi les interprétations qui découlent des données géochronologiques peuvent amener à des représentations géodynamiques erronées. C'est par exemple le cas de granites stratoïdes à Madagascar, dont la mise en place a été datée à ~ 630 Ma par mesures isotopiques sur des populations de grains entiers de zircon (Paquette and Nédélec 1998). Cet âge de mise en place a fortement impacté les représentations géodynamiques qui ont suivi (e.g. Collins and Windley 2002; Goncalves et al. 2003). Finalement, grâce au développement de techniques analytiques de meilleure résolution spatiale, cet âge a été invalidé par Nédélec et al. (2016). L'âge apparent de 630 Ma correspond en réalité à un âge de mélange entre la bordure des grains datée à ~ 550 Ma et le cœur des grains daté à ~ 790 Ma. La diminution du volume analytique permet de dater précisément différents domaines isotopiques dans le géochronomètre et ainsi d'éviter les âges de mélange qui peuvent être une source d'erreur en géochronologie.

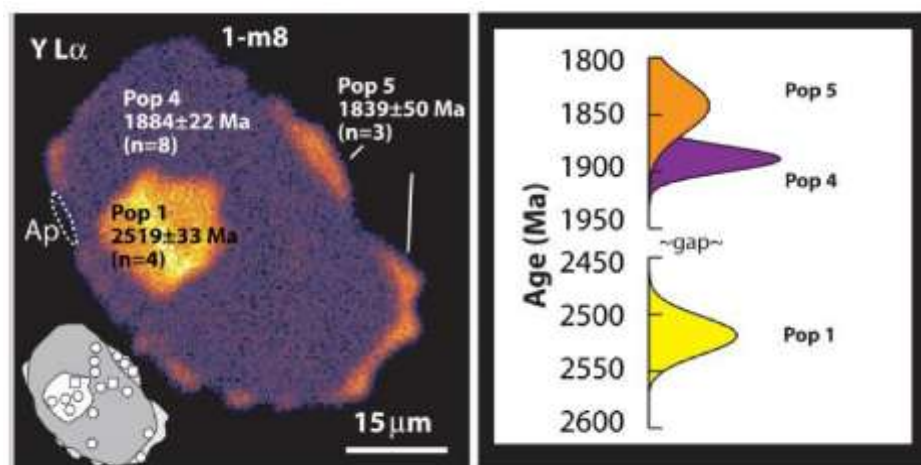


Figure I-3: Carte chimique en yttrium d'un grain de monazite (à gauche) montrant plusieurs domaines de compositions chimiques différentes qui ont des âges différents et témoignent donc de plusieurs épisodes de cristallisation (à droite). D'après Mahan et al. (2006)

Lors d'une histoire polymétamorphique, des échanges chimiques entraînant une mobilité des éléments U, Th et Pb peuvent se produire entre le géochronomètre et l'environnement extérieur (e.g. mobilité de U dans le zircon ; Seydoux-Guillaume et al. 2015). Ces échanges

chimiques provoquent une *ouverture du système* (i.e. du géochronomètre) et sont en grande partie contrôlés par les propriétés minéralogiques du géochronomètre utilisé. En cas de mobilité des éléments U, Th et Pb les chronomètres seront déréglés et apparaîtront perturbés. Les dates mesurées n'auront aucune signification géologique et pourront être difficiles à interpréter.

Le calcul du temps repose essentiellement sur la quantité de Pb produite par décroissance radioactive au cours du temps (Allègre 2008). Si l'ouverture du système et les échanges chimiques entre le géochronomètre et l'environnement extérieur induisent que tout le Pb radiogénique sort du système (i.e. le géochronomètre) alors les chronomètres sont réinitialisés. Si seulement une partie du Pb radiogénique sort du système, les chronomètres seront perturbés et donneront des dates plus jeunes. Un apport de l'élément père U dans le système aura le même impact et induira le calcul de dates plus jeunes. Une perte d'U ne remettra pas les chronomètres à zéro mais induira le calcul de dates plus vieilles. Pour extraire des informations et interpréter des données géochronologiques perturbées, il est important d'identifier le(s) élément(s) affecté(s) par la mobilité et d'identifier le mécanisme qui contrôle cette mobilité dans le géochronomètre.

Des occurrences de chronomètres perturbés ont été reportées 1) dans des contextes géologiques polymétamorphiques, où les systèmes chronométriques et les géochronomètres ont potentiellement subi au moins une, voire plusieurs ouvertures superposées, 2) dans des contextes anciens (précambriens), où les géochronomètres datés ont accumulé beaucoup de Pb radiogénique et 3) dans des roches de haut grade métamorphique, comme des contextes de Hautes Températures – Ultra Hautes Températures (HT-UHT, $T > 900^{\circ}\text{C}$), où les roches sont mises dans des conditions extrêmes ce qui peut favoriser la mobilité des radionucléides dans le géochronomètre (zircon ; Kusiak et al. 2013a; Whitehouse et al. 2014, et monazite ; Black et al. 1984; Paquette et al. 2004), l'ouverture du système et la perturbation des chronomètres. Ces conditions de perturbation correspondent à des roches souvent très intéressantes d'un point de

vue géodynamique. Il est donc crucial de comprendre les causes des perturbations isotopiques afin de pouvoir tirer des informations des données géochronologiques perturbées.

4. Echelle d'observation et d'analyse

Des analyses et des observations de zircons à l'échelle nanométrique ont mis en évidence la présence de nano-hétérogénéités riches en U (Seydoux-Guillaume et al. 2015) ou riches en Pb (Utsunomiya et al. 2004; Kogawa et al. 2012; Kusiak et al. 2015, 2019; Whitehouse et al. 2017; Lyon et al. 2019) grâce au microscope électronique en transmission (MET, figure I-4A) ou grâce à la sonde atomique tomographique (SAT, figure I-4B ; Valley et al. 2014, 2015; Peterman et al. 2016, 2019; Blum et al. 2018). Ces nano-hétérogénéités témoignent de la mobilité des éléments au cours du temps dans les géochronomètres. Quelques études se sont intéressées à la mobilité du Pb dans la monazite à l'échelle nanométrique et ont également mis en évidence des nano-hétérogénéités riches en Pb par MET (figure I-4C; Seydoux-Guillaume et al. 2003) ou SAT (figure I-4D; Fougerouse et al. 2018; Seydoux-Guillaume et al. 2019). La présence de telles structures peut considérablement impacter les mesures isotopiques et le calcul des âges à l'échelle micrométrique (e.g. Peterman et al. 2016). Pour pouvoir interpréter les données isotopiques obtenues avec les méthodes conventionnelles dans de tels géochronomètres, il est important d'identifier les mécanismes minéralogiques responsables de cette mobilité, et d'estimer l'impact de cette mobilité sur les chronomètres. Par exemple les monazites de Madagascar étudiées au cours de cette thèse présentent des données isotopiques perturbées (Paquette et al. 2004) et contiennent des nanohétérogénéités riches en Pb (Seydoux-Guillaume et al. 2003). Cependant, sans quantification isotopique à l'échelle nanométrique, il est difficile d'estimer leur impact sur les mesures isotopiques à l'échelle micrométrique. Le développement de la SAT appliquée aux géosciences est ici un atout précieux car cet instrument permet d'accéder à l'information isotopique à l'échelle nanométrique. Son utilisation a par exemple permis de contraindre les mécanismes de mobilité du Pb dans des zircons et monazites,

ainsi que l'impact de cette mobilité sur les données géochronologiques obtenues à l'échelle micrométrique (e.g. Peterman et al. 2016 ; Seydoux-Guillaume et al. 2019).

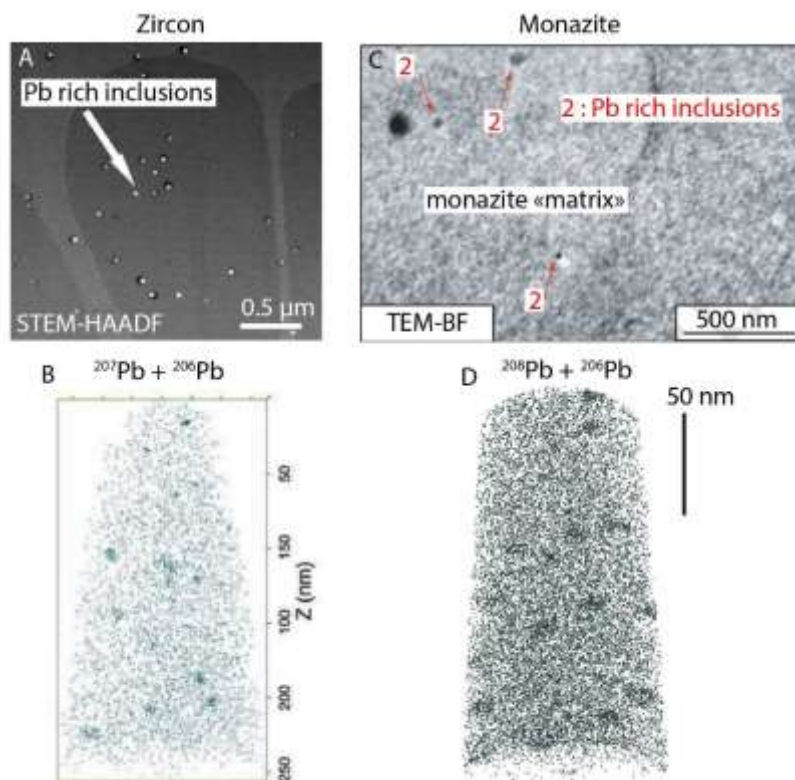


Figure I-4: Résultats obtenus par MET (A, C) et SAT (B, D) sur zircon et monazite présentant différentes nano-hétérogénéités riches en Pb. A: d'après Lyon et al. (2020), B: d'après Valley et al. (2014), C: d'après Seydoux-Guillaume et al. (2003), D: d'après Fougereuse et al. (2018)

5. La problématique

La perturbation des chronomètres est donc un problème majeur en géochronologie car elle peut amener à des interprétations erronées (e.g. Paquette et Nédélec 1998). Pour s'affranchir de cette perturbation (si possible) ou pour en tirer des informations utilisables, il est important de comprendre comment cette perturbation se manifeste dans les géochronomètres, à quoi elle est due (mobilité, mélange), par quel processus (diffusion, réaction chimique), sous quelle forme (e.g. nano-hétérogénéités), et dans quel(s) contexte(s) cette perturbation va se produire, pour mettre en évidence, si elles existent, des conditions pré-requises qui favorisent la perturbation des chronomètres.

De façon plus général, cette recherche vise à apporter des éléments de réponse et de compréhension sur ce que représentent et à quoi correspondent des données géochronologiques (perturbées ou non) d'un point de vue minéralogique. Comment la minéralogie (liée à l'utilisation d'un géochronomètre) impacte la géochronologie (le calcul du temps) ? Quels sont les liens entre le minéral (la monazite dans cette thèse) et sa fonction de géochronomètre ? On se posera également la question de ce que représente la donnée géochronologique du point de vue de l'échelle d'observation et de l'analyse. Y-a-t-il une échelle, un volume, limite à l'acquisition de la donnée géochronologique ? Quelle(s) information(s) peut-on obtenir en fonction du volume considéré (à partir du grain, de l'analyse *in-situ*, jusqu'à des volumes nanométriques) ?

6. Echantillonnage

Pour tenter de répondre à ces interrogations trois cas d'étude ont été sélectionnés. Le choix du géochronomètre s'est porté sur la monazite en raison de sa particularité à ne montrer que rarement des chronomètres perturbés ce qui reflète le cas échéant des conditions particulières et intéressantes pour comprendre l'origine des perturbations. Les monazites proviennent de roches échantillonnées dans le complexe de Napier en Antarctique (échantillon 5037 ; Black et al. 1984), dans l'unité d'Andriamena au centre nord de Madagascar (échantillon An6e ; Goncalves 2002; Paquette et al. 2004) et dans la Kerala Khondalite Belt au sud de l'Inde (échantillon ED10 ; Harley and Nandakumar 2016). Ces roches viennent de contextes géologiques polyphasés, relativement anciens (précambriens) et de haut-grades métamorphiques (événements métamorphiques de HT-UHT reportés dans ces trois régions). Les monazites présentent des chronomètres U–Pb et Th–Pb perturbés dont les âges mesurés s'étalent sur plusieurs centaines de millions d'années. Des études précurseurs sur les monazites de Madagascar ont mis en évidence la présence de nano-hétérogénéités riches en Pb (Seydoux-

Guillaume et al. 2003) qui impactent potentiellement les mesures isotopiques à l'échelle micrométrique. Dans les trois cas, la perturbation des chronomètres reste mal comprise.

7. Organisation du manuscrit

Une étude multi-échelle de ces grains de monazite permettra d'identifier les causes des perturbations isotopiques en partant de l'échelle de la lame mince et du grain avec une caractérisation texturale et chimique dont des observations au microscope électronique à balayage et des analyses à la microsonde électronique. Ensuite, une caractérisation des systèmes chronométriques sera réalisée, en partant du grain et des données historiques de Black et al. (1984), Goncalves (2002), Paquette et al. (2004) et Harley et Nandakumar (2016), puis en réalisant des mesures isotopiques *in-situ* au laser ICP-MS et à la sonde ionique et des mesures de datation à la microsonde électronique. Enfin toutes ces observations et analyses à l'échelle du grain seront complétées par une caractérisation à l'échelle nanométrique en couplant des observations texturales et chimiques au MET et l'acquisition de données isotopiques en SAT.

Ce manuscrit s'organise en deux parties avec la première constituée de deux chapitres axés sur l'état de l'art et qui pose les notions utilisées au cours de cette thèse. Le chapitre II reprend les bases théoriques de l'utilisation des systèmes chronométrique U–Th–Pb et des représentations graphiques utilisées pour identifier, caractériser et discuter l'évolution des rapports isotopiques au cours du temps. Dans ce chapitre sera également discuté l'évolution de la résolution spatiale des méthodes de datation au cours du temps jusqu'à la nanogéochronologie.

Si la radioactivité est un phénomène indépendant de tout paramètre extérieur, l'utilisation de la radioactivité en géochronologie dépend en revanche de nombreux paramètres, notamment les propriétés minéralogiques des minéraux utilisés pour la datation. C'est pourquoi le chapitre III s'intéresse au géochronomètre monazite sur lequel a porté cette thèse. Ce chapitre

aborde les caractéristiques minéralogiques de la monazite et son utilisation en tant que géochronomètre.

Une seconde partie déclinée en cinq chapitres (IV à VIII) s'intéresse à résoudre et comprendre l'(les) origine(s) de la perturbation des chronomètres dans la monazite à travers des applications concrètes. Le chapitre IV expose les contextes géologiques des échantillons étudiés durant cette thèse, la pétrologie des roches et présente les objets d'étude qui sont les cristaux de monazite. La méthodologie et le fonctionnement des techniques analytiques utilisées sont décrits chapitre V. La perturbation des chronomètres dans les échantillons d'Antarctique a d'abord été abordée avec un point de vue géochronologique et isotopique (chapitre VI) puis en étudiant les processus minéralogiques en lien avec cette perturbation (chapitre VII). La caractérisation des monazites de Madagascar fait l'objet d'un chapitre VIII focalisé sur la réponse minéralogique des monazites à la perturbation. Les interprétations géochronologiques sont limitées dans ce chapitre par manque de données (à ce jour des résultats de sonde ionique sont attendus).

Le dernier chapitre (IX) synthétise et intègre les résultats obtenus et les interprétations qui en découlent sur les deux cas d'étude d'Antarctique et de Madagascar afin de proposer un concept général de la perturbation des chronomètres U-(Th-)Pb dans la monazite. Cette discussion s'appuiera également sur le 3^{ème} échantillon de roche qui provient d'Inde mais dont la caractérisation succincte n'a pu donner lieu à la rédaction d'un chapitre complet durant cette thèse.

Chapitre II. La géochronologie : principes et évolution des méthodes de datation

1. Les chronomètres U–Th–Pb	14
1.1. Principes et généralités de la radioactivité	14
1.2. Radiochronologie U–Pb et Th–Pb	15
1.3. Représentations graphiques et perturbations isotopiques : diagrammes concordia et Tera-Wasserburg	17
2. L'évolution des méthodes de datation	28
2.1. De l'échelle du grain aux analyses <i>in-situ</i>	29
2.2. De l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique ; la nanogéochronologie.	36
2.3. Conclusions : résolution spatiale et perturbation isotopique.....	38

1. Les chronomètres U–Th–Pb

1.1. Principes et généralités de la radioactivité

Le principe de la radioactivité est la capacité d'un noyau instable dit radioactif à se transformer au cours du temps en un autre noyau stable dit radiogénique. La désintégration radioactive est un phénomène naturel, aléatoire et inévitable. Elle s'accompagne de l'émission d'une particule et/ou d'un rayonnement, qui peut être de différente nature. Il existe trois grands types de radioactivité : la radioactivité α (émission d'un atome d'hélium), la radioactivité β (émission d'un électron ou d'un positron) et la radioactivité γ (émission d'un photon de forte énergie). La désintégration de l'atome père (noyau radioactif) est un phénomène spontané et ne dépend que du temps selon l'équation :

$$(1) P = P_0 * e^{-\lambda t}$$

Avec P la quantité d'atome père restante, P_0 la quantité d'atome père initiale, λ la constante de désintégration radioactive et t le temps. La quantité d'atome père diminue tandis que la quantité d'atome fils produite augmente. On parle de couple isotopique père–fils, qui est caractérisé par sa constante de décroissance radioactive égale à $\lambda = \ln 2/T$ où T est la période qui correspond au temps au bout duquel la quantité d'atome père est divisée par 2 (la demi-vie). Chaque couple isotopique est défini par une demi-vie propre dérivant de sa constante de désintégration. La quantité d'atome fils (noyau radiogénique) mesurée à un instant t suit la relation :

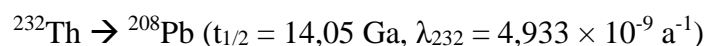
$$(2) F = F_0 + P * (e^{\lambda t} - 1)$$

Avec F la quantité d'atome fils totale, F_0 la quantité d'atome fils initiale et les autres termes définis précédemment. En mesurant dans un minéral, les quantités d'atome fils (F) et père (P) et en estimant les quantités initiales d'atome fils présentes (F_0), il est alors possible d'extraire

un temps (t). Ce temps correspond à la durée depuis laquelle le système isotopique évolue en *système clos*, c'est-à-dire dans un système où il n'y a plus d'échange avec le milieu extérieur. Dans ce cas, les quantités d'éléments radioactifs pères et radiogéniques fils n'évoluent qu'en fonction du temps. Ce principe est fondamental en géologie et a permis de développer la radiochronologie.

1.2. Radiochronologie U–Pb et Th–Pb

La désintégration d'un atome père en un atome fils peut être directe ou résulter d'une série de désintégrations appelée chaîne radioactive. C'est le cas du ^{232}Th , de ^{238}U et de ^{235}U qui suivent une chaîne complexe de désintégrations pour aboutir respectivement en ^{208}Pb , ^{206}Pb et ^{207}Pb (figure II-1). Ces trois couples ^{232}Th – ^{208}Pb , ^{238}U – ^{206}Pb et ^{235}U – ^{207}Pb peuvent être utilisés directement lorsque l'équilibre séculaire est atteint. L'équilibre séculaire est une situation, atteinte au bout d'un temps donné, où le taux de production de l'élément fils est égal au taux de désintégration de l'élément père. Pour les trois couples considérés, il est atteint en moins de 2,5 Ma. On notera la présence de ^{230}Th , un isotope radioactif du Th qui est un produit intermédiaire dans la chaîne de désintégrations du ^{238}U et qui peut induire un excès de ^{206}Pb (Schärer et al. 1984). Pour la datation de roches anciennes (> 25 Ma), on peut considérer qu'un atome d'U ou de Th donne un atome de Pb sans prendre en compte les radionucléides intermédiaires.



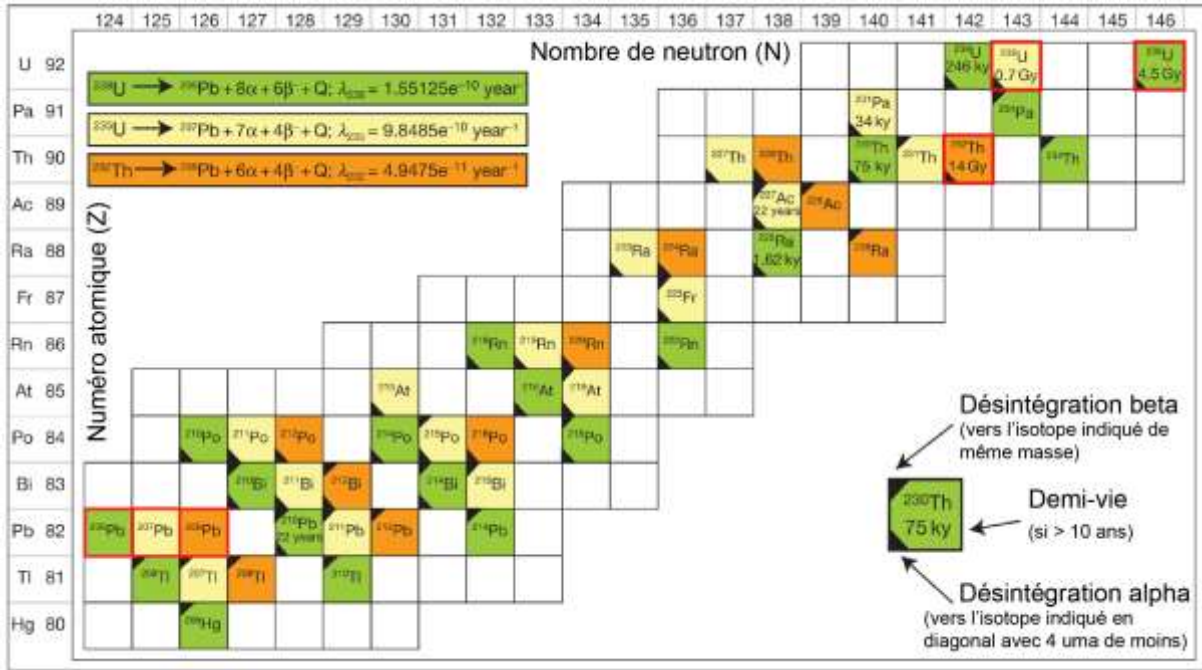


Figure II-1: Chaînes de désintégration radioactive de ^{238}U (vert), ^{235}U (jaune) et ^{232}Th (orange) en ^{206}Pb , ^{207}Pb , et ^{208}Pb respectivement. D'après Schoene (2014)

Pour ces différents couples les relations de désintégrations radioactive en fonction du temps s'écrivent à partir de l'expression (2) :

$$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}_{t_0} + \frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} * (e^{\lambda^{238}t} - 1)$$

$$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}_{t_0} + \frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} * (e^{\lambda^{235}t} - 1)$$

$$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}_{t_0} + \frac{^{232}\text{Th}}{^{204}\text{Pb}} * (e^{\lambda^{232}t} - 1)$$

Dans les cas favorables où le système est initialement riche en élément père et très pauvre en élément fils (père >> fils), comme dans les minéraux tels que la monazite ou le zircon, on peut négliger le Pb initial. Les équations précédentes deviennent (5) :

$$^{206}\text{Pb} = ^{238}\text{U} * (e^{\lambda^{238}t} - 1)$$

$$^{207}\text{Pb} = ^{235}\text{U} * (e^{\lambda^{235}t} - 1)$$

$$^{208}\text{Pb} = ^{232}\text{Th} * (e^{\lambda^{232}t} - 1)$$

Ces trois relations ne sont dépendantes que du temps t depuis la fermeture du système isotopique. Ainsi, par analogie, les trois couples isotopiques peuvent être considérés comme des chronomètres. En mesurant les concentrations isotopiques en ^{208}Pb , ^{207}Pb , ^{206}Pb , ^{232}Th , ^{238}U et ^{235}U dans un système fermé il est possible de calculer le moment à partir duquel l'U et le Th ont commencé à se désintégrer en Pb. La signification de l'âge de fermeture du système isotopique est au centre de la discipline de la géochronologie qui vise à utiliser la radiochronologie pour dater les événements affectant les roches. En géologie, ce système fermé correspond à des minéraux (monazite, zircon, apatite, rutile, etc.), qui incorporent U et Th au moment de leur cristallisation et qu'on qualifie de *géochronomètres*. Concrètement, la cristallisation du minéral représente la *fermeture* du système.

1.3. Représentations graphiques et perturbations isotopiques : diagrammes concordia et Tera-Wasserburg

1.3.1. Données concordantes

Si les rapports isotopiques $^{235}\text{U}/^{207}\text{Pb}$, $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ et $^{232}\text{Th}/^{208}\text{Pb}$ ont évolué en système fermé au cours du temps, les trois chronomètres donneront une date identique. L'interprétation de cette « date » dans le contexte géologique de la roche en fait un « âge ». Pour faciliter la lecture et l'interprétation des données, des représentations graphiques sont utilisées. La représentation la plus courante est le diagramme concordia-Wetherill communément appelé concordia (figure II-2A ; Wetherill 1956, 1963) où sont reportées les données des couples $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ en fonction de $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$. D'autres représentations similaires bien que moins courantes peuvent être utilisées comme les diagrammes $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ en fonction de $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ ou $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ en fonction de $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$. La seconde représentation graphique la plus utilisée est le diagramme Tera-Wasserburg où sont représentés les rapports $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ en fonction de $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ (figure II-2B ; Tera and Wasserburg 1972). Sur ces différents graphiques, la courbe

concordia représente l'évolution théorique des rapports isotopiques en système clos au cours du temps calculé à partir des équations (5). Cette courbe marque donc les lieux dans l'espace isotopique où les deux couples père/fils donnent la même date ; la courbe concordia est par conséquent graduée en temps.

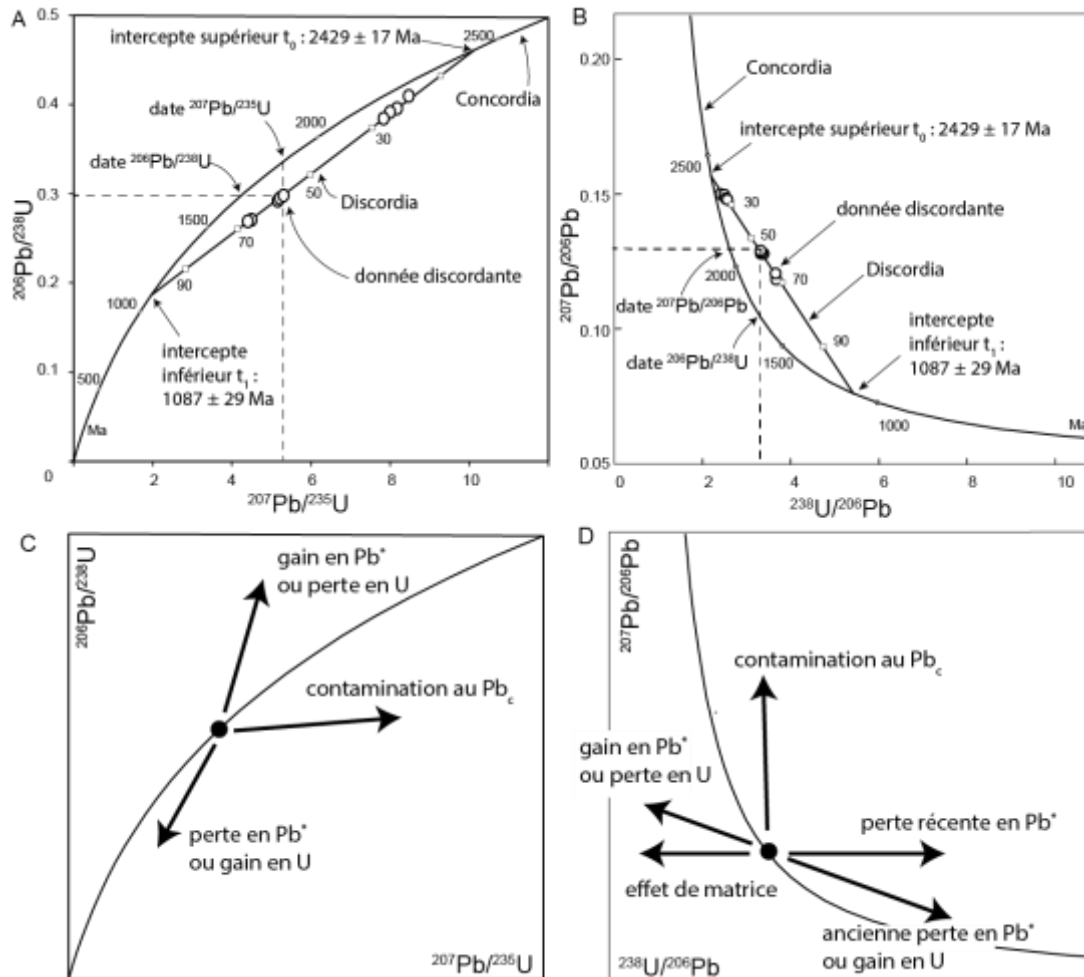


Figure II-2: Données isotopiques de Black et al. (1984) obtenues par ID-TIMS représentées dans un diagramme concordia-Wetherill (A) et Tera-Wasserburg (B). Les données (ronds blancs) s'étalent le long d'une droite discordia qui intercepte la courbe concordia à 2429 Ma (intercepte supérieur) et 1087 Ma (intercepte inférieur). Les droites discordia sont graduées en pourcentage de perte en Pb (carrés blancs) et les courbes concordia en temps (Ma). Dispersion théorique des données dans un digramme concordia-Wetherill (C) et Tera-Wasserburg (D) en fonction des perturbations isotopiques.

Si les chronomètres n'ont pas été perturbés et qu'ils ont évolué en système clos, alors les valeurs des rapports isotopiques mesurées dans le géochronomètre se placent sur la concordia ; on les qualifie de dates *concordantes*. Par exemple, sur la figure II-3 des mesures $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ et $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ obtenues dans le minéral monazite indiquent une date concordante à

307 ± 2 Ma qui est ensuite interprétée comme l'âge de cristallisation du microgranite de Montasset à partir du contexte géologique (figure II-3 ; Didier et al. 2013).

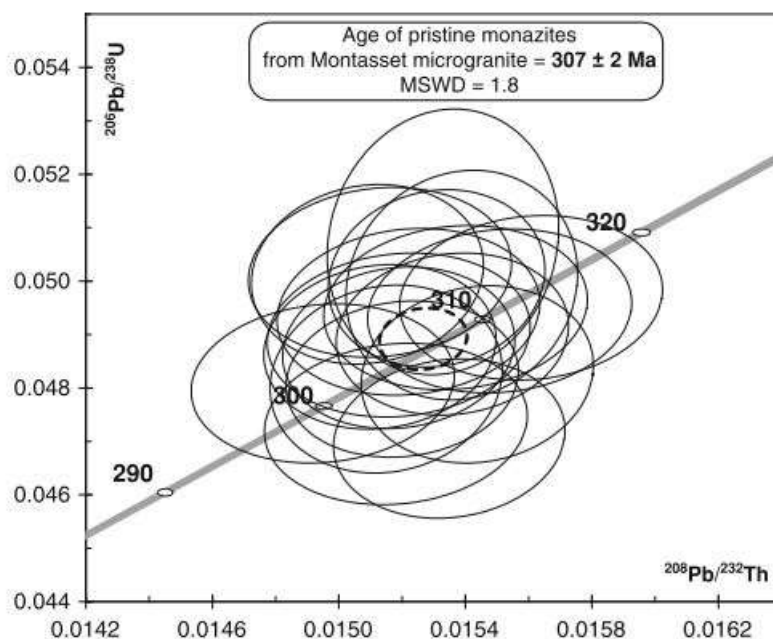


Figure II-3: Diagramme concordia $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{232}\text{Th}/^{208}\text{Pb}$ tiré de Didier et al. (2013) dont les analyses sur monazite obtenues par LA-ICP-MS ($n = 16$) dans le microgranite de Montasset donnent un âge concordant à 307 ± 2 Ma. Erreurs à 2 sigma.

1.3.2. Perturbation théorique des chronomètres – données discordantes

Si la représentation graphique des valeurs des rapports isotopiques père/fils se situe en dehors de la courbe concordia, cela signifie que les différents chronomètres ne se sont pas comportés en système clos depuis le même moment et par conséquent ne donnent pas la même date (figure II-2A, B). On parle alors de données *discordantes*, dont les dates calculées n'ont *a priori* aucune signification géologique. C'est le cas par exemple des données de Black et al. (1984) obtenues dans des monazites et qui sont utilisées pour schématiser la discordance dans les figures II-2A, B. Il est donc très facile, avec la représentation graphique concordia (et Tera-Wasserburg) d'apprécier la perturbation, ou non, des chronomètres.

En utilisant les systèmes U–Pb, les données discordantes se dispersent généralement le long d'une droite appelée discordia (figure II-2A, B). Cette caractéristique est propre aux systèmes

U–Pb et dérive du fait que les systèmes soient isochimiques et qu’il n’existe donc pas de fractionnement chimique entre les deux isotopes pères (U) et fils (Pb). De plus, la demi-vie très différente entre les deux systèmes U–Pb induit une courbure prononcée de la courbe concordia et permet une visualisation rapide de la discordance des systèmes. La droite de dispersion discordia intersecte la courbe concordia en deux points qui correspondent à 2 dates. La plus vieille correspond à l’intercepte supérieur, la plus jeune à l’intercepte inférieur (dans notre exemple 2439 Ma et 1087 Ma respectivement ; figure II-2A, B).

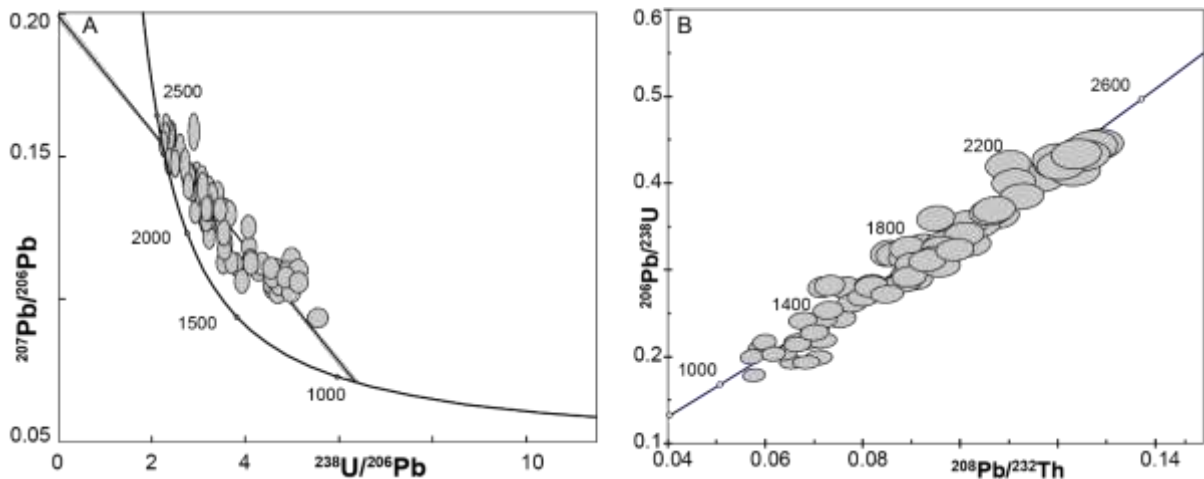


Figure II-4: Comparaison d’un jeu de données discordantes dans un diagramme Tera-Wasserburg $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ en fonction de $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ (A) et dans un diagramme concordia $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ en fonction de $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ (B)

A l’opposé, l’utilisation de la représentation graphique $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ et $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ pour des données perturbées n’est pas appropriée car les temps de demi-vie de ces systèmes étant de l’ordre du Ga, la concordia à une évolution plus ou moins linéaire sur la période temporelle terrestre (actuel à 4,55 Ga). Il n’est donc pas possible de distinguer des données discordantes de données concordantes dans un diagramme $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ en fonction de $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ (figure II-4). De plus des fractionnements chimiques entre les éléments pères (Th, U) sont possibles, distribuant les données discordantes sur des courbes, qui peuvent couper ou non la concordia, et non plus sur de simples droites comme pour les systèmes U–Pb. En conséquence, les

systèmes U–Pb sont privilégiés pour contrôler le bon fonctionnement des chronomètres et comprendre leurs éventuelles perturbations.

Les données discordantes témoignent d'une perturbation des rapports isotopiques père/fils, qui peut avoir différentes causes (figure II-2C, D) : 1) d'origine instrumentale (e.g. effet de matrice), ou 2) refléter un mélange, 3) refléter une ouverture des systèmes isotopiques au cours du temps (perte ou gain d'un élément père ou fils) ou encore 4) la présence d'éléments fils initiaux (Pb commun ; Pb_c) au moment de la cristallisation du géochronomètre (Schoene 2014). Les vecteurs de dispersion des données dans les représentations graphiques donnent des indications sur l'origine de la perturbation (figure II-2C, D).

(1) Les perturbations d'origine instrumentales peuvent par exemple être causées par des effets de matrice (e.g. SIMS), dans des zircons riches en U (White and Ireland 2012) ou dans les monazites à cause du Th (Zhu et al. 1998; Fletcher et al. 2010) et peuvent induire des mesures discordantes. Pour parer à ces problèmes on utilise un matériel de référence avec la même matrice comme standard externe.

(2) Les données discordantes peuvent également être dues à un mélange dans le volume analytique de deux domaines isotopiques distincts présents dans le géochronomètre. Par exemple un cœur magmatique primaire entouré d'une bordure métamorphique tardive. Dans le cas des chronomètres U–Pb, la discordia correspond alors à une droite de mélange entre l'âge du cœur et l'âge de la bordure, indiqués par les deux interceptes (e.g. Cocherie et al., 1998).

(3) Si la perturbation isotopique est due à une ouverture des systèmes, elle reflète une mobilité relative des éléments pères U et/ou Th et/ou fils Pb au cours du temps. Cette mobilité est provoquée par des changements de conditions physico-chimiques (pression, température, composition des fluides). La mobilité des éléments dans les géochronomètres est contrôlée par des mécanismes de diffusion volumique et de dissolution-précipitation (Cole and Chakraborty

2001). La mobilité via l'un ou l'autre de ces mécanismes dépend fortement des caractéristiques minéralogiques du géochronomètre utilisé. Les mécanismes de mobilité des éléments dans la monazite sont détaillés au chapitre III.

Si la discordance est causée par une mobilité et une perte de l'élément fils (Pb radiogénique, Pb^{*}) alors l'intercepte supérieur correspond à l'âge de fermeture initiale des chronomètres t_0 et l'intercepte inférieur correspond à l'âge d'ouverture des systèmes chronométriques t_1 et la perte partielle en Pb^{*} (i.e. l'évènement géologique perturbateur ; Wetherill 1963). La dispersion des données sur la droite discordia reflète le pourcentage de perte en Pb^{*} dans le volume analytique (figure II-2A, B). Les données proches des interceptes (inférieurs ou supérieurs) donneront des dates moins discordantes car plus proches de la concordia. Dans le cas d'une perte totale (100 %) en élément fils Pb^{*} à t_1 , alors les systèmes chronométriques sont remis à zéro, le système s'est vidé en Pb^{*} ce qui réinitialise les chronomètres et le géochronomètre perdra totalement l'information de la première fermeture des systèmes à t_0 . Par une simple analyse graphique, il est impossible de distinguer une droite discordia de mélange d'une droite discordia reflétant une perte en Pb^{*} (vecteur similaire, figure II-2). La mobilité de l'élément père est plus rare mais peut également affecter les systèmes chronométriques. Un gain en U dans le volume analytique induira le calcul de dates plus jeunes et inversement pour une perte en U (figure II-2C, D ; Seydoux-Guillaume et al. 2015).

(4) La perturbation des systèmes chronométriques peut également être due à l'incorporation de Pb_c, c'est-à-dire du Pb qui n'est pas issu de la désintégration radioactive de U et Th. On parle également de Pb terrestre, dont l'évolution des ratios isotopiques $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ au cours du temps a été modélisée par Stacey and Kramers (1975). La contribution de Pb_c dans les mesures isotopiques est difficile à estimer dans un diagramme concordia, on privilégie pour cela le diagramme Tera-Wasserburg qui utilise explicitement le rapport

$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (figure II-2B) et qui a été initialement utilisé pour faciliter l'interprétation d'échantillons lunaires riches en Pb_c (Tera and Wasserburg 1972).

1.3.3. Exemples de discordance et de mobilité du Pb

La contribution du Pb_c peut être illustrée par le cas de certaines monazites du microgranite de Montasset (Figure II-5A). La droite discordia intersecte l'axe des ordonnées en un point correspondant à la composition isotopique $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ au moment de la cristallisation du minéral. Dans l'exemple du granite de Montasset, les données indiquent un rapport $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} \sim 0,86$ qui correspond à la valeur de Pb_c calculé par Stacey et Kramers (1975) à 307 Ma (figure II-5A ; Didier et al. 2013). Les données corrigées du Pb_c pour les monazites du microgranite de Montasset donnent un âge moyen à 312 ± 10 Ma qui correspond dans la marge d'erreur à l'âge de cristallisation à 307 ± 2 Ma (figure II-5A). A noter que la présence de Pb_c , induit souvent un intercepte supérieur au-dessus de 4 Ga car les rapports isotopiques terrestres évoluent $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ entre 1,11 à 4,57 Ga et 0,84 actuellement (Stacey et Kramers 1975).

La discordance peut également être le reflet d'un excès de Pb^* (figure II-2D). Les données seront alors dispersées en-dessous de la courbe concordia dans un diagramme Tera-Wasserburg et on parlera alors de discordance inverse ou « *reverse discordance* ». C'est par exemple le cas de données obtenues dans des zircons du complexe archéen de Napier (figure II-5B ; Williams et al. 1984; Black et al. 1986; Kelly and Harley 2005; Kusiak et al. 2013b). Ces données reflètent une ancienne mobilité et une ancienne redistribution hétérogène dans le géochronomètre, d'un Pb^* non-supporté c'est-à-dire qui n'est pas issu de l'U ou du Th présents *actuellement* dans le géochronomètre et qui est donc « en excès » par rapport aux quantités d'isotopes U et Th pères actuelles.

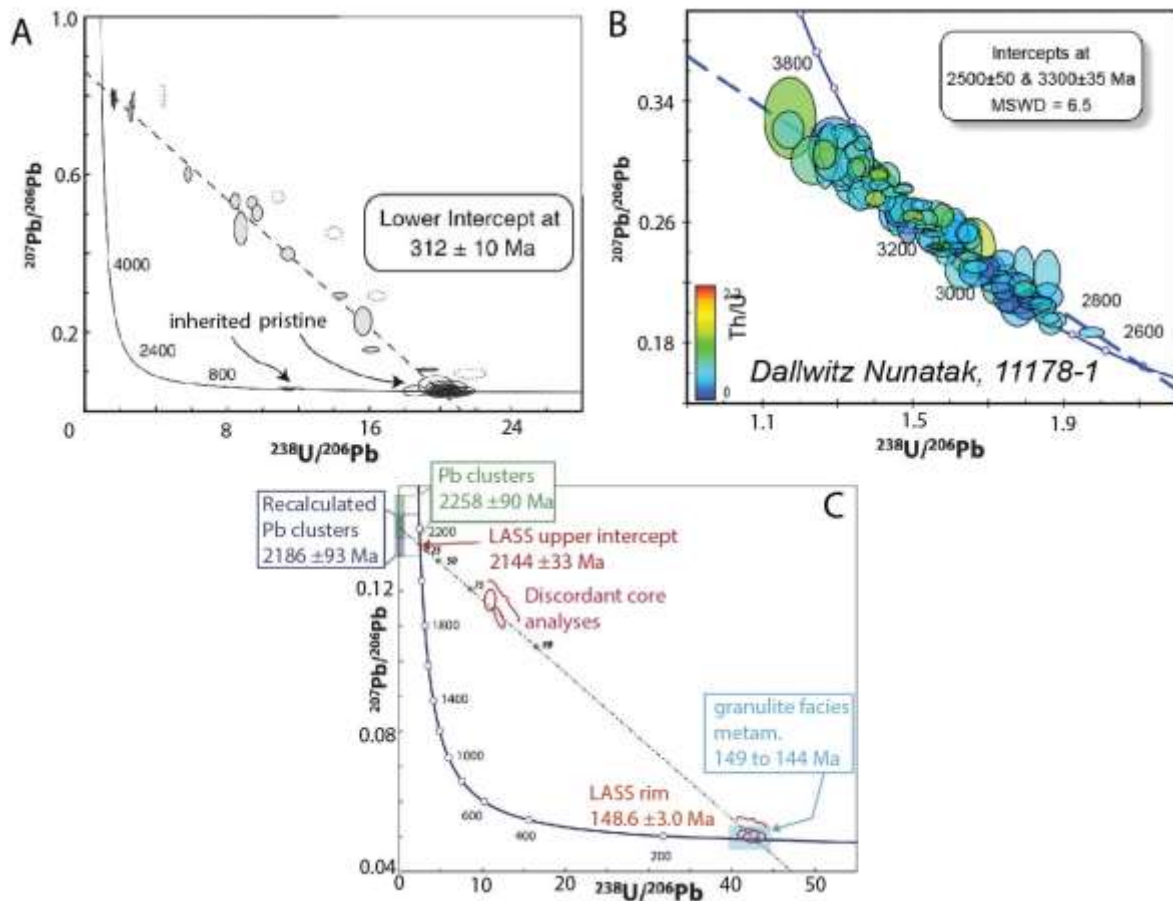


Figure II-5: Plusieurs cas de données discordantes obtenues sur zircon ou monazite et représentées dans des diagramme Tera-Wasserburg. A : Données discordantes obtenues sur monazite par LA-ICP-MS. La discordance est due à la présence de Pb_c dont la valeur $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} \sim 0.86$ correspond à la valeur du Pb_c terrestre au moment de la cristallisation des monazites à 307 Ma. D'après Didier et al. (2013). B : Données « reversely discordant » obtenues par SIMS dans des zircons du Nunatak de Dallwitz dans le complexe du Napier. La discordance inverse est due à la présence de Pb^* ancien hérité et remobilisé dans les zircons sous la forme de nano-cristaux de Pb métal. D'après Kusiak et al. (2013). C : Données discordantes obtenues par LA-ICP-MS dans des zircons. La discordance est due à une perte partielle en Pb^* et à la rétention partielle du Pb^* sous la forme de clusters de Pb. D'après Peterman et al. (2016)

Le prolongement de la droite discordia et son intersection avec l'axe des ordonnées permet également de lire la valeur théorique d'un rapport isotopique $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ radiogénique « fossilisé » c'est-à-dire qui a arrêté d'évoluer à un moment au cours du temps (figure II-5C). La formation de nano-hétérogénéités ou de nano-cristaux dans les géochronomètres peuvent refléter l'isolation du Pb^* à un moment donné de ses éléments pères U et Th. Dans ces nano-hétérogénéités, il n'y a plus d'apport de ^{206}Pb , ^{207}Pb ou ^{208}Pb formés par décroissance radioactive et donc les rapports isotopiques n'évoluent plus au cours du temps. Par exemple, une étude présente des données U–Pb discordantes dans un zircon entre $t_0 \sim 2,1$ Ga et $t_1 \sim 150$

Ma (Peterman et al. 2016). Cette étude révèle également que ce zircon contient des nano-hétérogénéités composées de Pb^* dont le rapport $^{207}Pb/^{206}Pb$ est égal à $\sim 0,14$. Ce rapport isotopique correspond à la valeur théorique d'un Pb radiogénique formé entre $\sim 2,1$ Ga et 150 Ma. Il est possible de lire cette valeur théorique directement sur le diagramme Tera-Wasserburg en prolongeant la droite discordia formée par les données discordantes entre $\sim 2,1$ Ga et 150 Ma (figure II-5C). Cette corrélation, entre autre, permet aux auteurs de proposer que la formation de ces nano-hétérogénéités se réalise pendant l'évènement t_1 via un mécanisme qui permet le piégeage et l'isolation du Pb^* sous forme de nano-hétérogénéité.

Les perturbations chronométriques liées à la mobilité des radionucléides peuvent se cumuler. Par exemple une étude met en évidence une perturbation des chronomètres due à une mobilité des radionucléides sous l'action de fluide dans des zircons avec 1) une contamination au Pb_c , 2) une perte en Pb^* et 3) un gain d'U ce qui induit une distribution complexe du jeu de données dans les représentations graphiques (Seydoux-Guillaume et al. 2015).

1.3.4. Limites des représentations graphiques

Les diagrammes concordia et Tera-Wasserburg, permettent de travailler en « 2 dimensions » c'est-à-dire couple par couple et permettent de résoudre une histoire géologique relativement simple (2 évènements) ou pour une perturbation simple (une seule cause perturbatrice). Les résultats peuvent devenir difficiles à interpréter lorsque plusieurs perturbations se superposent dans le temps (Allègre et al. 1974; Gebauer and Grünenfelder 1979). Par exemple la mobilité de plusieurs éléments chimiques au cours d'un évènement perturbateur (e.g. Seydoux-Guillaume et al. 2015) ou encore lorsque plusieurs évènements géologiques ont affecté le géochronomètre entraînant plusieurs perturbations (e.g. Paquette et al. 2004).

La précision d'une date est aussi importante que la justesse de la date calculée (Ludwig 1998, 2000; Corfu 2013; Schoene et al. 2013). Les incertitudes (précision et justesse) peuvent être systématiques, aléatoires ou analytiques. Une source d'incertitude systématique est par exemple due aux incertitudes sur les constantes de désintégration radioactive des isotopes ^{235}U et ^{238}U (Jaffey et al. 1971; Ludwig 1998, 2000; Schoene et al. 2006) qui va impacter la justesse de la date calculée (à prendre en compte quand on compare des données géochronologiques obtenues avec différents systèmes isotopiques). Les incertitudes aléatoires peuvent être limitées en multipliant les données afin de réaliser un traitement statistique (en général les incertitudes varient avec une distribution gaussienne) et il est possible de définir si plusieurs données géochronologiques forment une seule population ou plusieurs populations. Enfin, selon la méthode d'analyse, on corrige les données à l'aide d'un standard externe, ce qui permet d'améliorer la justesse des données mais introduit une nouvelle erreur systématique. Il va de soi que la justesse de la date calculée impacte fortement les interprétations mais la précision peut également avoir d'importantes conséquences. Par exemple dans un diagramme concordia des données très précises (faibles incertitudes) sont discordantes mais apparaissent sub-concordantes avec des incertitudes plus élevées (Moser et al., 2009).

Pour traiter et interpréter un jeu de données géochronologiques, l'utilisation de l'indicateur statistique khi-deux réduit ou écart pondéré au carré (*mean square weight deviation* - MSWD) permet d'apprécier la distribution des données et leur adéquation à un modèle (Wendt and Carl 1991). Une valeur de MSWD proche de 1 reflète une répartition normale univariée dans le temps, c'est-à-dire une seule population d'âge. Une valeur < 1 indique une sous-dispersion des données et donc que les incertitudes ont été surévaluées. Une valeur de MSWD > 1 indique au contraire une sur-dispersion des données ce que signifie que leur répartition ne suit pas une distribution normale univariée et que le système est incomplètement compris ou que les incertitudes analytiques ont été sous-évaluées. Dans le cas d'un jeu de données U–Th–Pb

perturbées, dont le MSWD est > 1 , cela indique potentiellement plusieurs évènements perturbateurs reflétant plusieurs populations d'âges ou de mélanges.

Certaines études présentent également des données concordantes dans les incertitudes analytiques mais qui s'étalent sur ~ 100 millions d'années (Laurent et al. 2016; Seydoux-Guillaume et al. 2019). L'interprétation de telles données peut être délicate car il est difficile de savoir si cette dispersion est le résultat d'une perturbation réelle dont les interceptes sont si proches que les données apparaissent sub-concordantes (Corfu et al. 1994) ou de l'enregistrement d'évènements rapprochés. Une augmentation de la précision analytique (Moser et al. 2009) ou spatiale (Seydoux Guillaume et al. 2019, discuté dans une prochaine section) est alors parfois requise pour comprendre ces données.

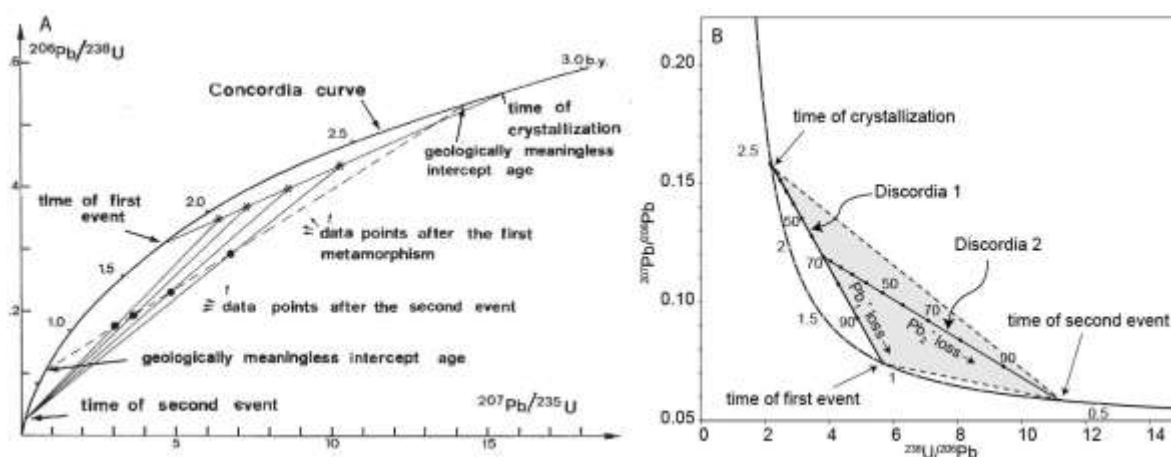


Figure II-6: Diagramme concordia-Wetherill (A) d'après Gebauer 1979 et Tera-Wasserburg (B) montrant la répartition théorique de données discordantes suite à 2 pertes en Pb^* temporellement distinctes. Les données se répartissent dans une aire formée par les trois interceptes ; l'âge de cristallisation, l'âge de la première perte partielle en Pb_1^* , et l'âge de la seconde perte partielle en Pb_2^* .

Dans le cas d'évènements perturbateurs multiples, la dispersion des données discordantes en utilisant les systèmes U-Pb ne se fait plus le long d'une droite entre 2 pôles (i.e. la droite discordia) mais dans un polygone dont les sommets reflètent l'âge de fermeture t_0 , et les différents âges d'ouverture t_n , par exemple t_1 l'âge de la première ouverture et t_2 l'âge de la deuxième ouverture des chronomètres (figure II-6 ; Wetherill 1956; Allègre 1967; Allègre

et al. 1974; Gebauer and Grünenfelder 1979; Pin 1979). Dans ces cas complexes, il peut être difficile d'estimer la contribution de chaque événement, de chaque facteur perturbateur, sur la distribution des données dans une représentation graphique de type concordia ou Tera-Wasserburg. Ce décorticage des données discordantes requiert de varier les techniques et volumes analytiques de l'échelle de la population de grain jusqu'à l'intérieur des grains à l'échelle nanométrique (Seydoux-Guillaume et al. 2018a).

2. L'évolution des méthodes de datation

Notre compréhension des perturbations des systèmes chronométriques U–Pb et Th–Pb est directement liée à l'évolution des techniques analytiques (Corfu 2013). La plupart de ces techniques repose sur le principe de spectrométrie de masse afin de pouvoir quantifier les isotopes de U, Th et Pb présents dans un volume de matière analysé et d'en extraire un temps. La clé d'une bonne analyse repose dans un volume de matière qui doit être homogène ou en tout cas correspondre à un volume où les chronomètres sont à l'équilibre. L'amélioration spatiale des techniques analytiques, couplée à des techniques d'imageries (MEB et CL) a permis de passer d'une analyse de plusieurs grains à un grain unique ou un morceau de grain (e.g. ID-TIMS) par exemple constitué d'un cœur et d'une bordure d'âges différents, à des analyses *in-situ* (e.g. SIMS et LA-ICP-MS) permettant de dater d'une part le cœur et d'autre part la bordure (e.g. Cocherie et al. 1998). Les sections suivantes décrivent brièvement les différentes techniques analytiques et l'évolution de ces techniques de datation en soulignant 1) le passage de l'analyse d'une population de grains aux analyses *in-situ* puis 2) l'évolution des techniques jusqu'à la résolution spatiale atomique et la nanogéochronologie.

2.1. De l'échelle du grain aux analyses *in-situ*

2.1.1. Dilution isotopique et spectrométrie de masse par ionisation thermique (ID-TIMS)

L'analyse par ID-TIMS nécessite dans un premier temps de dissoudre les grains ou une partie d'un grain du géochronomètre étudié pour obtenir une solution. Un traceur de composition chimique et isotopique connue est ajouté à cette solution (standard interne, figure II-7A). Les éléments U, Pb et Th sont séparés le long d'une résine échangeuse d'ions et placés sur un filament dit réfractaire. Le chauffage de ce filament permet l'ionisation de la matière et la séparation, l'analyse et l'identification des différents isotopes dans le spectromètre de masse. Les analyses par méthode ID-TIMS n'ont pas besoin de standardisation externe, seulement d'une correction du blanc et du fractionnement de masse de l'instrument. Cette technique permet d'obtenir une très haute résolution analytique et donc des incertitudes sur les mesures très faibles (par exemple $2\sigma = 0.7\%$ pour le rapport $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ des monazite d'Antarctique dans Black et al. 1984). En revanche, cette technique ne permet pas une bonne résolution spatiale étant donné que tout le grain, voire plusieurs grains dans le cas de Black et al. (1984), sont analysés. De plus, si le temps d'analyse est de quelques heures, les préparations des solutions sont des pratiques longues (plusieurs jours), destructives (tout le grain est dissout), demandant une grande dextérité (dissolution d'un grain et dépôt de goutte sur le filament) et sensibles (utilisation d'acide, en salle blanche pour éviter toute contamination, etc.). Cette technique a beaucoup été utilisée au début de la géochronologie pour sa précision analytique et sert toujours à caractériser les matériaux de référence utilisés pour l'étalonnage des autres instruments. Les analyses *in-situ* sont maintenant privilégiées pour leur précision spatiale, leur faible coût et leur rapidité. Toutefois, afin de coupler une précision analytique et une haute résolution spatiale, certains auteurs ont prélevé au faisceau d'ions focalisés (*focused ion beam* - FIB) des volumes de matériau entre $1\,000\,000\ \mu\text{m}^3$ et $750\ \mu\text{m}^3$ dans un cristal de baddeleyite (ZrO_2) et ont analysé

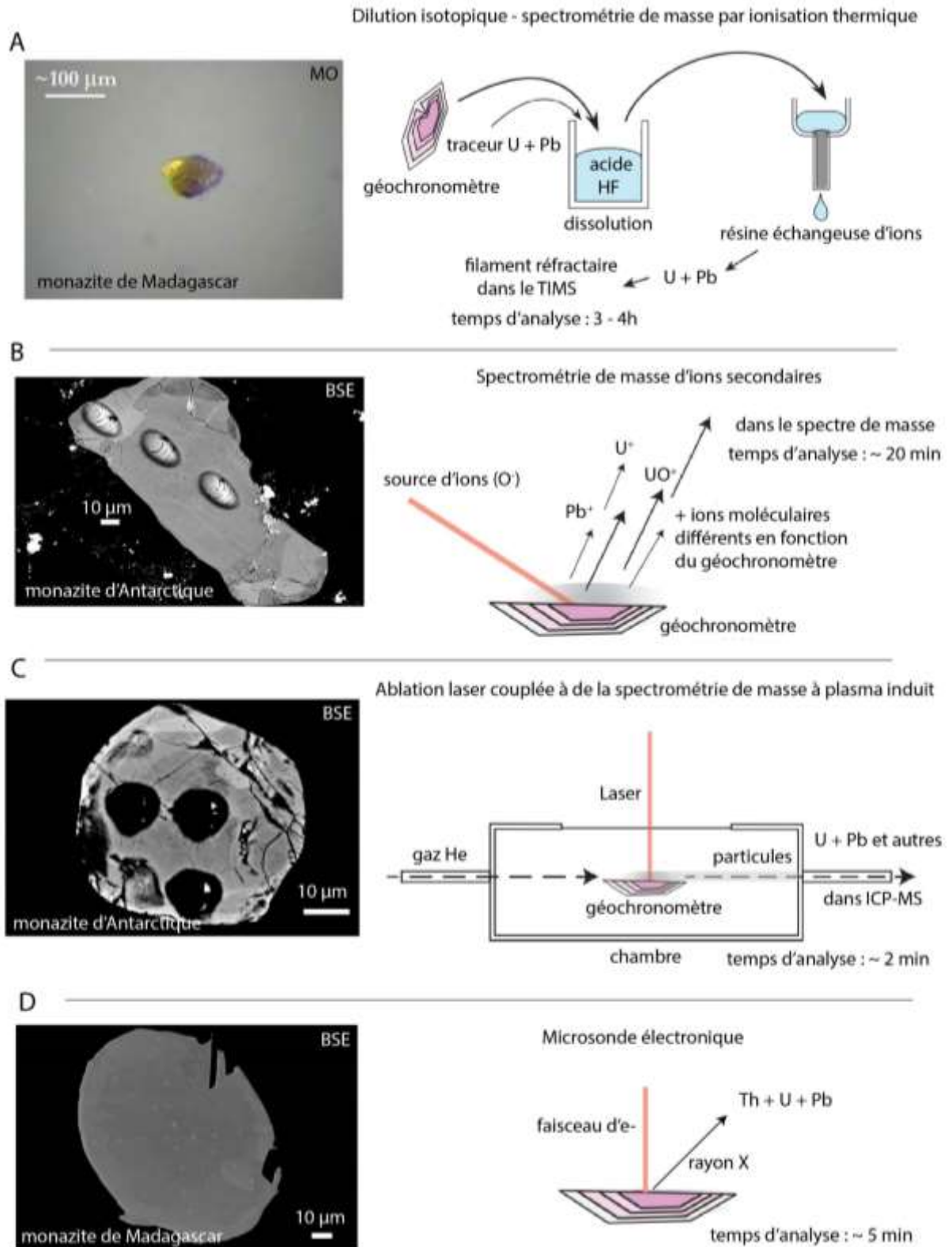


Figure II-7: Illustration des différentes méthodes de datation. A : à gauche photographie optique d'un grain de l'échantillon An6e (Goncalves 2002, Paquette et al. 2004) pour analyse par ID-TIMS schématisé à droite B : à gauche image en électrons rétrodiffusés (BSE) avec localisation des points d'analyse ($\varnothing \sim 15 - 20 \mu\text{m}$) par SIMS sur une monazite de l'échantillon 5037. Analyse par SIMS schématisée à droite. C : à gauche image BSE avec localisation des zones analysées par LA-ICP-MS ($\varnothing \sim 10 \mu\text{m}$) sur une monazite de l'échantillon 5037. Schéma de l'analyse par LA-ICP-MS à droite. D : à gauche image BSE d'une monazite de l'échantillon An6e avec la localisation des zones analysées par microsonde électronique ($\varnothing < 5 \mu\text{m}$). Schéma de l'analyse par EMPA à droite. Modifiée d'après Schoene (2014).

ces volumes par ID-TIMS (White et al. 2020). La préparation de si faibles volumes pour l'ID-TIMS peut être compliqué mais cette méthode pourrait être utile par exemple pour l'étude de matériaux extraterrestres avec des besoins de quantification précise et des échantillons extrêmement petits et/ou précieux.

2.1.2. Les datations isotopiques *in-situ* conventionnelles

2.1.2.1. Sonde ionique (SIMS)

La sonde ionique (*Secondary ionisation mass spectrometry*, SIMS) s'est développée dans les années 80 (Honig 1984). La résolution spatiale de la SIMS est de l'ordre de la dizaine de microns ce qui permet d'analyser des domaines différents dans un grain de zircon ou de monazite (figure II-7B). La source d'abrasion de la matière est un faisceau d'ions primaires qui impacte la surface de l'échantillon (la lame mince). La matière de la zone impactée par le faisceau est ionisée puis accélérée dans un champ électrique avant d'être analysée par un spectromètre de masse. La SIMS permet d'atteindre une résolution spatiale de l'ordre de 1 – 2 μm en profondeur et de 30 – 5 μm de diamètre en surface ($\sim 800 - 10 \mu\text{m}^3$ de volume analysé) ce qui permet d'avoir quasiment une analyse isotopique en 2D. Avec cette technique à haute résolution en masse, il est possible de résoudre les interférences isobares affectant la mesure de ^{204}Pb . Il est donc possible de mesurer ^{204}Pb et d'estimer la présence et la proportion de Pb commun à partir des ratios $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dans le volume analytique. L'utilisation de la SIMS nécessite l'application de correction aux mesures dû au fractionnement entre les éléments au cours de l'analyse. De plus cette technique induit la formation d'ions moléculaires qui peuvent interférer les uns avec les autres dans le spectromètre de masse et qu'il est nécessaire de résoudre (plus de détails Chapitre V). En fonction des masses analysées le temps d'analyse peut varier entre 15 et 30 min et la SIMS reste une technique analytique relativement coûteuse. De plus les échantillons pour analyse à la SIMS doivent être parfaitement polis, métallisés à l'or et doivent contenir en plus de l'échantillon de roche des fragments de matériel

de référence de même structure cristalline et de composition similaire à analyser durant la session et qui serviront pour la correction du fractionnement des données.

2.1.2.2. Ablation laser couplée à de la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (LA-ICP-MS)

Le développement des lasers et de leur couplage avec des ICP-MS (*Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*, LA-ICP-MS) dans les années 80 – 90 (Fryer et al. 1993; Moenke-Blankenburg et al. 1994) a permis de développer une autre méthode d'analyse isotopique *in-situ* sur des solides avec une résolution spatiale de l'ordre d'une dizaine de micromètre permettant l'analyse de différents domaines internes dans un solide, par exemple une bordure et un cœur (figure II-7C). Comme avec la SIMS, l'analyse peut se faire directement sur la lame mince. La matière pulvérisée sous l'effet du laser est transportée par l'intermédiaire d'un flux d'hélium jusqu'au spectromètre de masse à plasma induit. L'ionisation de la matière ablatée est générée dans la torche plasma (avec ajout N₂ et Ar pour optimiser le signal) à une température d'environ 10 000 K. Les ions sont ensuite envoyés vers le spectromètre et sont séparés en fonction de leur masse. Le volume analytique reste relativement important selon le diamètre d'impact du laser ($\varnothing = 35\mu\text{m} \sim 25\,000\mu\text{m}^3$ jusqu'à $\varnothing = 5\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}^3$ de volume de matière analysé). La sélection des zones d'analyse se base sur la surface du minéral (par microscope optique ou MEB) mais l'ablation en profondeur (15 – 40 μm) ne permet pas d'identifier la présence d'hétérogénéités isotopiques s'il y en a sous la surface. L'utilisation du LA-ICP-MS quadropole ne permet pas la quantification du ²⁰⁴Pb car il existe une interférence entre le ²⁰⁴Pb et le ²⁰⁴Hg de masse proche qui est présent dans le gaz et qui est émis durant l'ionisation de l'Ar dans la torche plasma. Il n'est donc pas possible de mesurer les compositions ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb et ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb dans le minéral daté. Cependant la méthode de LA-ICP-MS est très avantageuse car elle ne requière pas de préparation très spécifique des échantillons (les analyses se font directement sur la lame mince de roche), est relativement rapide (quelques

minutes d'analyse bruit de fond compris) et relativement peu coûteuse. Dû aux différences de comportement entre le Pb, l'U et le Th durant l'ablation, les rapports U–Pb et Th–Pb ont tendance à augmenter au cours de l'analyse. Il est donc nécessaire de réaliser un étalonnage avec un matériel de référence externe dont la matrice est similaire à l'inconnue pour corriger ce fractionnement des données (plus de détails sur la correction des données chapitre V).

2.1.3. La datation à la microsonde électronique

La datation par microsonde électronique a été développée dans les années 90 et est essentiellement utilisée sur la monazite dû aux quantités importantes en Th et U que ce minéral peut intégrer (Suzuki and Adachi 1991; Suzuki et al. 1994; Montel et al. 1996; Cocherie et al. 1998; Williams et al. 1999). Le calcul des dates se base sur les concentrations en U, Th et Pb en considérant que tout le Pb mesuré est radiogénique. Le développement de cette technique a permis d'obtenir une résolution spatiale plus élevée qu'avec le LA-CP-MS ou la SIMS en son temps (~ 5 μm^3 à 15 keV, Pyle et al. 2005 ; figure II-7D). Cette technique est de plus peu coûteuse, non destructrice, rapide (quelques minutes d'analyse) et ne nécessite pas de préparation particulière pour les échantillons (lame mince polie). La limitation majeure de cette technique est que l'on considère que la totalité du Pb mesuré (Pb_{tot}) correspond au Pb radiogénique ajouté au Pb commun :

$$Pb_{tot} = Pb^* + Pb_c$$

En considérant que la monazite n'intègre pas de Pb_c , et que les isotopes de l'uranium sont en proportion égale à celle de la croûte, l'équation devient alors :

$$Pb_{tot} = [Th(e^{\lambda_{232}t} - 1)] + [U \times 0.9928(e^{\lambda_{238}t} - 1)] + [U \times 0.072(e^{\lambda_{235}t} - 1)]$$

Cette méthode considère que 1) les éléments Th, U et Pb sont restés immobiles au cours du temps (i.e. en système clos) et 2) que les grains de monazite analysés ne contiennent pas de Pb_c . On parlera de dates apparentes. Un traitement statistique de type simulation de Monte-Carlo,

adapté aux jeux de données vastes ayant une faible précision (Montel et al. 1996) permet de mettre en évidence des populations de dates. On réalise également des mesures sur des matériaux de référence pour vérifier la justesse de dates mesurées. Lorsque des dates apparentes mesurées semblent très dispersées, par définition on ne peut pas utiliser le terme de discordance qui est réservé aux données isotopiques, mais on peut apprécier en partie la perturbation des chronomètres grâce à l'étalement des âges.

2.1.4. Comparaison des différentes méthodes

Le développement des méthodes de datation isotopique *in-situ* (SIMS, LA-ICP-MS) a permis de nombreuses avancées dans le domaine de la géochronologie et des géosciences en général (Nemchin 2013). L'amélioration de la résolution spatiale des méthodes de datation, en passant de l'échelle du grain (TIMS) à une échelle de quelques dizaines de microns (SIMS, LA-ICP-MS), voire inférieure à une dizaine de microns (EMPA) a permis de dater plus précisément les hétérogénéités chimiques présentes dans les géochronomètres (e.g. cœur et bordure). Cela a permis par exemple de comprendre l'origine de données discordantes obtenues par ID-TIMS, qui étaient en réalité le résultat d'analyses de mélange (e.g. Cocherie et al. 1998 ; Nédelec et al. 2016). Les analyses *in-situ* vont de pair avec l'utilisation de technique d'imagerie (microscope optique, MEB, CL) et d'analyse chimique (EMPA) afin d'identifier les différents domaines présents dans un grain. A noter qu'une augmentation de la résolution spatiale des techniques d'analyse induit inévitablement une diminution de la précision des données mesurées (Schoene et al. 2013). Les techniques de datation *in-situ* permettent donc de dater des domaines différents dans un même grain avec une précision analytique de l'ordre de 1 – 2 % (2σ) bien que celles obtenues par ID-TIMS soit nettement meilleures, inférieures à 1 % (2σ). De la même façon, bien que ce ne soit pas une technique de mesure isotopique, l'utilisation de la microsonde électronique et la résolution spatiale qu'elle permet d'atteindre ($\varnothing < 5 \mu\text{m}^2$), a permis de répondre à des problématiques dans des monazites qui ont enregistré plusieurs événements

géologiques à travers la croissance de nombreux domaines chimiques (Williams and Jercinovic 2002; Mahan et al. 2006; Williams et al. 2007). En revanche, d'autres études montrent que l'augmentation de la résolution spatiale n'est pas toujours bénéfique (Moser et al. 2009; Kusiak et al. 2013a). Une meilleure résolution spatiale peut mettre en lumière des hétérogénéités isotopiques qui, à l'échelle d'un volume analytique important ($\sim 500 \mu\text{m}^3$), n'impactent pas les mesures isotopiques et le calcul des âges (Kusiak et al. 2013a) ou induire des erreurs plus importantes qui donneront une dispersion sub-concordantes à des données discordantes (Moser et al. 2009).

2.1.5. Les limites de la datation à l'échelle micrométrique

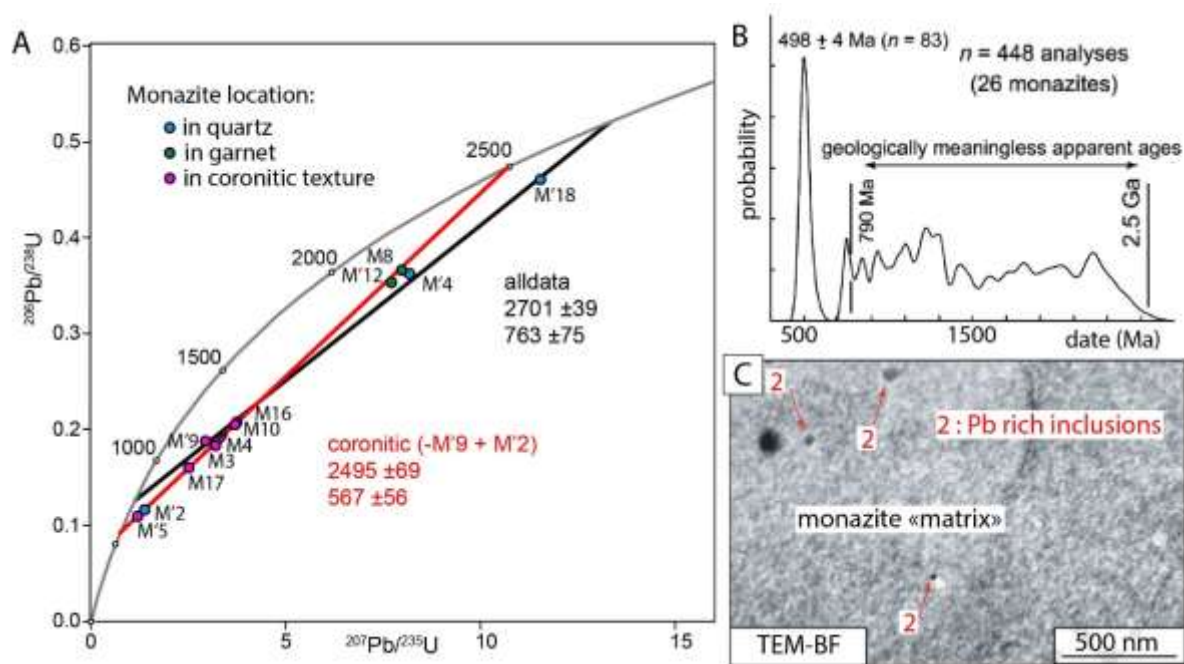


Figure II-8: Diagramme concordia-Wetherill des données ID-TIMS obtenues sur les monazites de l'échantillon An6e (A), d'après Goncalves (2002) et Paquette et al. (2004). Plusieurs Discordia se distinguent à travers le jeu de données avec différentes valeurs pour les interceptes supérieurs et inférieurs. B : Données de datation microsonde obtenues sur les monazites de An6e qui montrent un pic à ~ 500 Ma qui correspond à des zones recristallisées dans les grains et un étalement des dates obtenues dans les cœurs entre 2,5 Ga et 790 Ma. C : image obtenue au microscope électronique en transmission en mode champ clair (TEM-BF) et qui montre la présence de nano-inclusions riches en Pb (2) dans les monazites de An6e. D'après Seydoux-Guillaume et al. (2003)

Malgré l'amélioration de la résolution spatiale des techniques analytiques certaines données discordantes restent incomprises. C'est le cas par exemple des monazites de l'échantillon An6e de Madagascar qui ont fait l'objet de plusieurs études (Goncalves 2002; Seydoux-Guillaume et al. 2003; Paquette et al. 2004; Goncalves et al. 2005). Les résultats de datation par ID-TIMS sur mono grain présentent des chronomètres perturbés et une distribution des données qui ne s'explique pas à travers une seule population (figure II-8A ; Goncalves 2002 ; Paquette et al. 2004). La perturbation n'est pas liée à une perturbation « simple » (e.g. une fermeture et une ouverture des systèmes). La datation U–Th–Pb par microsonde sur ces monazites n'a pas permis de résoudre la perturbation des systèmes et des domaines pourtant homogènes chimiquement à l'échelle micrométrique, présentent des dates qui s'étalent entre ~ 2700 Ga et 750 Ma (figure II-8B). Il s'avère que ces grains de monazite contiennent des nano-inclusions riches en Pb de quelques nanomètres de diamètre (figure II-8C ; Seydoux Guillaume et al. 2003). Ainsi, même en réduisant la résolution spatiale jusqu'à quelques μm^3 grâce à la microsonde électronique, le volume analytique n'est pas homogène et correspond à un mélange entre une part de monazite et des nano-inclusions de Pb. A travers cet exemple, se dégage le besoin essentiel de développer des techniques d'analyse isotopique d'une résolution spatiale encore plus poussée.

2.2. De l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique ; la nanogéochronologie

La sonde atomique tomographique (SAT ; Müller et al. 1968, première utilisation en géosciences; Valley et al. 2014) est l'unique instrument qui permet d'accéder à l'information isotopique de la matière à l'échelle nanométrique. La SAT permet d'obtenir des informations chimiques et isotopiques dans un volume analytique $< 0,01 \mu\text{m}^3$. Cette technique permet également d'avoir accès à la répartition spatiale des éléments et des isotopes dans ce volume de matière analysée grâce à la reconstruction post-analyse par traitement informatique de l'échantillon (Blavette et al. 1993). Plus de détails sur la préparation des échantillons, le fonctionnement de la SAT et les étapes de reconstruction sont présentés chapitre V.

Appliquée à la géochronologie, la SAT permet de cibler soit des cristaux, soit des domaines particuliers dans les cristaux (e.g. des macles ; Montalvo et al. 2019), de taille bien inférieure à la résolution spatiale des méthodes conventionnelles *in-situ*. Fougrouse et al. (2020) ont développé une méthode de datation par SAT des monazites en utilisant le chronomètre $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$. Cette méthode a notamment été utilisée pour dater des macles ($< 1\mu\text{m}$) qui se sont formées dans des monazites provenant de différents contextes géologiques. La résolution spatiale de la SAT permet de ne dater que les macles et donc de dater précisément l'évènement géologique en lien avec leur formation (Fougrouse et al. 2021b, a). D'autres méthodes de datation par SAT ont été développées par exemple sur xénotime (YPO_4) en utilisant le couple $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (Joseph et al. 2021). Ces méthodes proposent des protocoles optimisés de conditions d'analyse et de correction de données afin d'obtenir des dates justes. Cependant la correction des données diminue en général la précision des dates calculées (Fougrouse et al. 2020). D'autres minéraux ont été employés en nanogéochronologie avec l'utilisation du chronomètre $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ dans la baddeleyite (White et al. 2017, 2019), l'utilisation des rapports $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dans le zircon (Peterman et al. 2016), l'utilisation des rapports $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dans la monazite (Seydoux Guillaume et al. 2019). Cette méthode reste toutefois aux prémices de son utilisation en géosciences et de nombreux points sont encore à améliorer et seront discutés chapitre V.

Des études précurseurs de caractérisation et d'observation au microscope électronique en transmission sur des monazites (Seydoux-Guillaume et al. 2003) et des zircons (Utsunomiya et al. 2004) avaient mis en évidence la présence de nano-hétérogénéités riches en Pb. Ces études suggéraient déjà que les processus minéralogiques prenant part à l'échelle nanométrique dans des minéraux pouvaient impacter considérablement leur utilisation en tant que géochronomètre (Seydoux-Guillaume et al. 2003). Ce n'est qu'à partir de 2014, avec les premiers résultats publiés d'analyse de zircon par SAT (Valley et al. 2014), que des analyses isotopiques quantitatives à l'échelle nanométrique ont permis d'étendre les interprétations sur l'origine de

telles hétérogénéités, de leurs mécanismes et âge de formation et de leur impact sur la mesure des âges à l'échelle micrométrique. Par exemple, l'utilisation de la SAT a ainsi permis de mieux comprendre la cause de certaines données U–Pb discordantes obtenues par méthode conventionnelle dans le zircon (e.g. Peterman et al. 2016).

Si la SAT permet d'accéder à l'information chimique et isotopique à l'échelle nanométrique, l'identification de la nature minéralogique des nano-hétérogénéités peut parfois être difficile. Les mesures chimiques quantitatives restent imprécises et il n'est pas possible d'avoir accès à l'organisation cristallographique de la matière ce qui est essentiel pour identifier la nature minéralogique de certains matériaux. Il est donc important de coupler les analyses SAT avec des observations nano-structurales au microscope électronique en transmission (MET). Par exemple des travaux sur monazites naturelles ont mis en évidence grâce au couplage du MET et de la SAT, la présence d'exsolutions d'anhydrite dans des monazites (Seydoux-Guillaume et al. 2019). Les mesures isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ par SAT montrent que ces nano-hétérogénéités agissent comme des puits à Pb^* qui migre dans ces zones préférentielles au cours d'un évènement UHT prolongé. Cette mobilité du Pb^* à l'échelle nanométrique induit une remise à zéro constante de la monazite à l'échelle nanométrique. Cela impacte les mesures isotopiques à l'échelle micrométrique et amène à la mesure d'âges concordants mais étalés le long de la courbe concordia sur environ 100 Ma (Laurent et al. 2016, Seydoux Guillaume et al. 2019). Ainsi, de la même façon qu'il est important de coupler des analyses *in-situ* à des observations texturales et chimique à l'échelle micrométrique, il est essentiel pour une bonne interprétation de coupler les résultats de SAT avec des observations nano-structurales au MET.

2.3. Conclusions : résolution spatiale et perturbation isotopique

L'amélioration de la résolution spatiale des techniques d'analyse a ainsi permis de mieux contraindre les perturbations isotopiques observées. Ces avancées se sont d'abord faites à

travers des analyses *in-situ* à l'échelle micrométrique puis à travers l'évolution des techniques jusqu'à l'échelle nanométrique. Il est à noter qu'en gagnant en résolution spatiale, le volume analytique diminue ce qui induit une perte de résolution analytique et donc des résultats moins précis. Si avec les analyses par ID-TIMS, les erreurs analytiques étaient inférieures à 1%, les erreurs des âges $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ calculés en SAT sur des analyses de monazite sont de l'ordre de 10%. Par exemple un âge à 1 Ga aura une précision d'environ $2\sigma = 100$ Ma au mieux (plutôt 200 – 300 Ma) contre $2\sigma = 10$ Ma en TIMS. Ainsi, l'utilisation des différentes techniques reste complémentaire, et le choix d'utiliser telle ou telle technique repose sur le résultat recherché *a priori* ainsi que sur le minéral daté.

Chapitre III. La monazite : comportements minéralogiques et utilisation en tant que géochronomètre

1.	Comportements minéralogiques de la monazite	42
1.1.	Cristallographie et substitutions	42
1.2.	Réponse à l'irradiation.....	44
1.3.	Relation entre la texture et la composition des monazites.....	46
2.	La monazite en tant que géochronomètre	50
2.1.	Hypothèses de départ.....	50
2.2.	La mobilité des éléments dans la monazite et impacts sur les chronomètres .	50
2.3.	Perturbation des systèmes chronométriques dans les monazites.....	56

1. Comportements minéralogiques de la monazite

1.1. Cristallographie et substitutions

La monazite est un orthophosphate de terre rare légère (*Light Rare Earth Element* ; LREE) de formule $LREEPO_4$ et qui cristallise dans le système monoclinique dans le groupe d'espace $P2_1/n$. Les paramètres de maille du réseau cristallin établis sur le matériel de référence de monazite de Moacyr sont : $a = 6.823 \text{ \AA}$, $b = 7.026 \text{ \AA}$ et $c = 6.499 \text{ \AA}$ avec $\beta = 103.79^\circ$ (Seydoux-Guillaume et al. 2002b). La structure de la monazite se caractérise par la présence de deux sites cristallographiques : les tétraèdres où se situe le phosphore et les nonaèdres où se situent les terres rares (Ni et al. 1995). Les tétraèdres et les nonaèdres s'organisent dans le cristal par un empilement selon l'axe c (figure III-1).

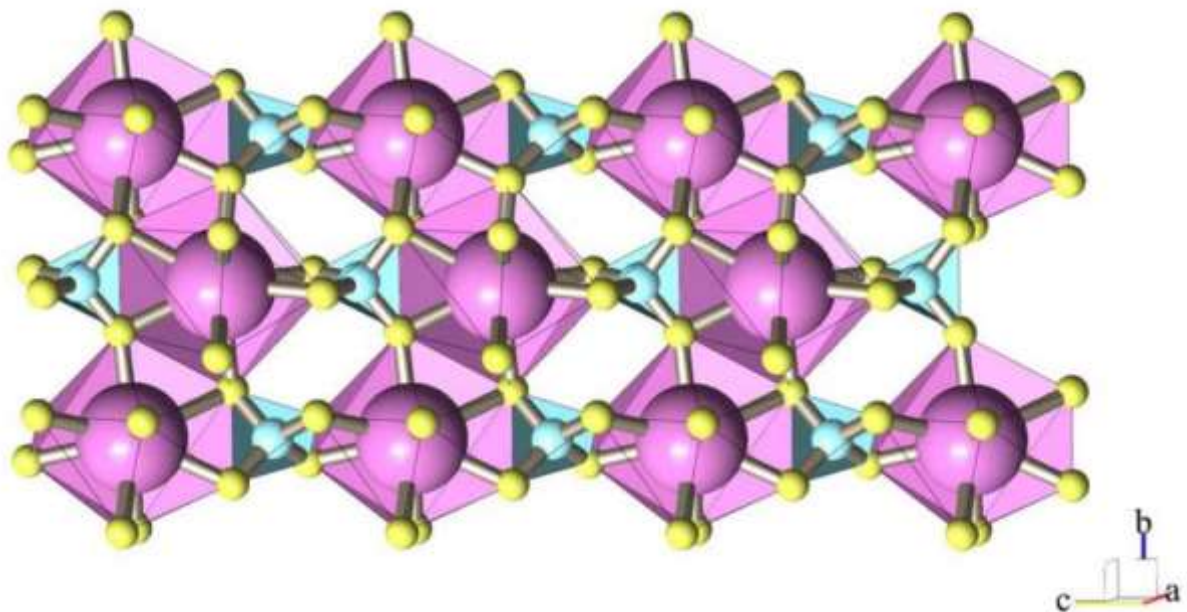
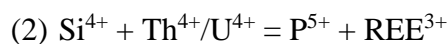
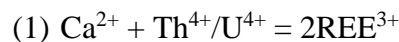


Figure III-1: Schéma de l'arrangement cristallin de la monazite. D'après Gardes 2006. Les sites nonaédriques accueillent les terres rares légères (rose) et alternent avec les tétraèdres qui contiennent le phosphore (bleu) le long de l'axe c . La taille des éléments n'est pas respectée, l'oxygène (jaune) est en réalité le plus gros.

Par substitution, la monazite peut intégrer dans sa structure cristalline différents cations comme le calcium, le silicium, l'yttrium, le thorium, l'uranium, ainsi que des terres rares

lourdes (*Heavy Rare Earth Element* ; HREE). L'incorporation de cations étrangers dans une structure cristalline dépend du rayon ionique des éléments chimiques substitués et obéit à des règles de compensation de charge pour garder la neutralité électronique du cristal. Le site nonaédrique peut accueillir une grande variabilité de cations différents ; HREE de l'ordre du ppm, le Ca, Y, et U de l'ordre de quelques wt. % et le Th qui peut atteindre plusieurs dizaines de wt.%. Le site tétraédrique quant à lui peut accueillir le Si de l'ordre de quelques wt. %. L' Y^{3+} et les $HREE^{3+}$ sont intégrés au réseau cristallin par une substitution simple des $LREE^{3+}$ mais les rayons ioniques de ces éléments étant inférieurs à ceux des terres rares légères, la structure cristalline évolue vers celle du xénotime ($(HREE, Y)PO_4$, tétragonale et identique à celle du zircon ($ZrSiO_4$). La substitution des autres cations Ca^{2+} , Si^{4+} , U^{4+} et Th^{4+} se fait par compensation de charges grâce à deux substitutions couplées (Van Emden and Thornber 1997). La substitution de type cheralite (anciennement brabantite) (1) qui ne fait intervenir que le site cristallographique des nanoèdres, et la substitution huttonite (2) qui fait intervenir les deux sites cristallographiques :



La monazite est donc une solution solide entre 3 pôles purs ; la monazite $LREEPO_4$, la cheralite $(Ca,Th)(PO_4)_2$ et l'huttonite $ThSiO_4$, qui peut évoluer vers le xénotime $(HREE, Y)PO_4$ de structure cristalline différente.

D'autres cations plus exotiques peuvent être intégrés dans la structure (Montel et al. 2002; Clavier et al. 2011) comme le vanadium V, le barium Ba, l'arsenic As (Janots et al. 2006), le strontium Sr (Krenn and Finger 2004) via la substitution (1), ou le soufre S (Chakhmouradian and Mitchell 1999; Krenn et al. 2011; Laurent et al. 2016; Seydoux-Guillaume et al. 2019) via la substitution: $Ca^{2+} + S^{6+} = REE^{3+} + P^{5+}$. D'autres substitutions sont proposées pour le soufre sous la forme S^{4+} ou S^{2-} (Broom-Fendley et al. 2020).

Des travaux expérimentaux de Montel et al. (2002) ont mis en évidence l'incorporation de Pb dans le réseau cristallin. Ces travaux expérimentent l'incorporation de différents cations M^{2+} (= Ca, Cd, Sr, Pb, Ba) dans une monazite synthétique de type cheralite $M^{2+}Th(PO_4)_2$. Le fait est que dans cette configuration, l'incorporation de Pb divalent n'induit pas de déficit de charge et que les rayons ioniques du Pb (119 pm) et du Ca (100 pm) sont relativement proches (Shannon 1976). Même si des occurrences de monazite contenant du Pb_c ont été reportées (Janots et al. 2012; Seydoux-Guillaume et al. 2012; Didier et al. 2013; Barnes et al. 2021), il n'a jamais été démontré que le Pb_c pouvait être incorporé dans le réseau cristallin d'une monazite naturelle. Il est possible que le Pb_c soit présent sous la forme de nano-phases dans ces monazites mais cette hypothèse reste très spéculative. Il est donc couramment admis que le Pb présent dans la monazite est essentiellement radiogénique. Des études montrent que ce Pb^* est divalent (Dubrail et al. 2009; Tang et al. 2020) ce qui induit un déficit de charge, U et Th étant tétravalents. Ainsi la présence de Pb^* dans la monazite induit un état métastable du réseau. L'accommodation du Pb^* dans le réseau cristallin après sa formation reste une question en suspens même si des études proposent que ce Pb^* soit localisé dans les nonaèdres des terres rares (Tang et al. 2020).

1.2. Réponse à l'irradiation

Deux phénomènes sont associés à la décroissance radioactive de type α des éléments Th et U en Pb dans un cristal ; l'émission d'une particule α et le recul du noyau fils. Ces phénomènes se produisent tout au long de la chaîne de désintégration radioactive de U ou Th jusqu'à la formation d'un atome de Pb stable. Les particules α sont des particules de très haute énergie (4-9 MeV) qui sont éjectés à des distances de l'ordre de la dizaine de micron et libérant leur énergie principalement par ionisation le long de leur trajectoire. Les noyaux de recul sont moins énergétiques (100-400 keV) et moins pénétrants (dizaine de nanomètres) mais beaucoup plus destructeurs (quelques milliers d'atomes déplacés). Dans certains minéraux comme le zircon,

l'accumulation de ces cascades de collision peut entraîner l'amorphisation (désordre) du réseau cristallin initial pour atteindre un état dit métamicté (Ewing et al. 2000).

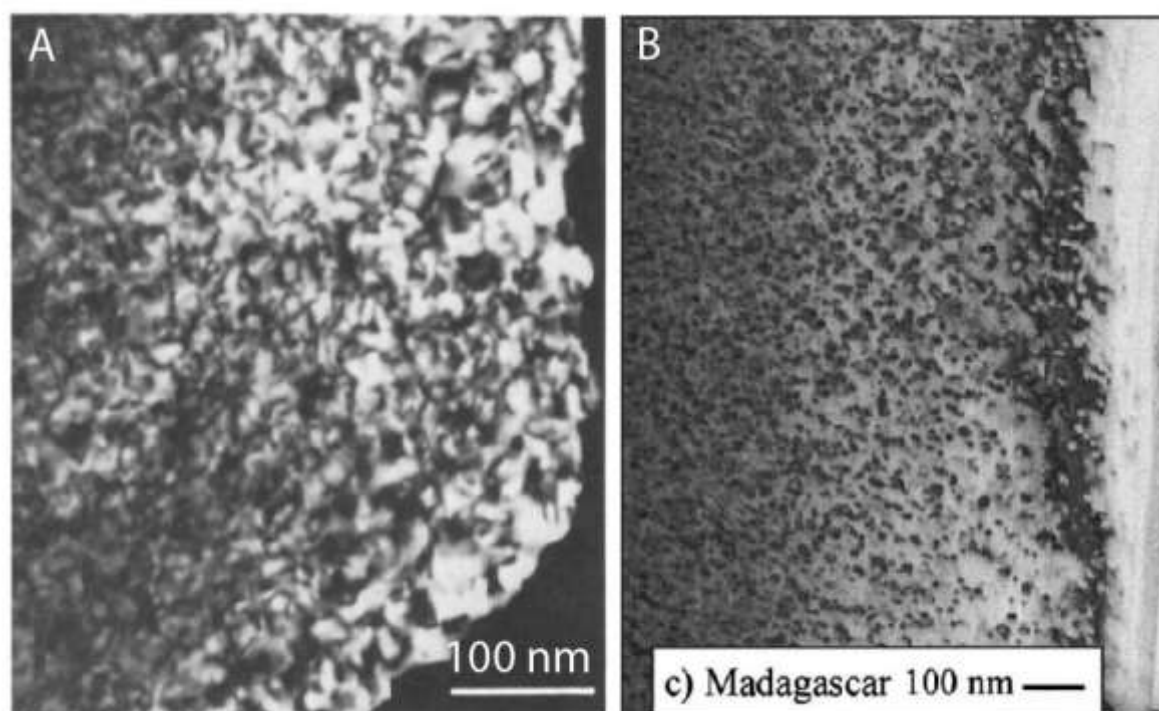


Figure III-2: Image au microscope électronique en transmission en mode champ clair (TEM-BF) d'une monazite de l'échantillon 5037 (A, d'après Black et al. 1984) et d'une monazite de Madagascar (B, Seydoux-Guillaume et al. 2004). Les images montrent l'aspect moucheté des monazites dû à la présence et l'accumulation dans le réseau cristallin de nombreux défauts d'irradiation mis en évidence par les contrastes de Bragg (contrastes sombres).

Dans la nature, les monazites n'acquièrent jamais ce caractère métamicté mais présentent un réseau cristallin légèrement désorienté rempli de défauts cristallins (figure III-2 ; Black et al. 1984; Meldrum et al. 1998; Seydoux-Guillaume et al. 2002b, 2004; Seydoux-guillaume 2011). Cette caractéristique est due au phénomène de recuit α , également observé dans d'autres minéraux (apatite : Ouchani et al. 1997; Soulet et al. 2001; Gerin et al. 2017, xénotime : Rafiuddin et al. 2020), suggéré dans les monazites (Soulet et al. 2001; Seydoux-Guillaume et al. 2002b; Deschanel et al. 2014) et finalement démontré expérimentalement (Seydoux-Guillaume et al. 2018b). Ce phénomène de recuit α a été principalement observé dans les phosphates (e.g. apatite) et s'explique par les liaisons P-O qui ont une énergie d'activation plus

faible que les liaisons Si-O des silicates comme le zircon (Meldrum et al. 1998; Ewing et al. 2000). L'ionisation induite par les particules α apporte une énergie suffisante pour reformer les liaisons atomiques P-O détruites lors du recul du noyau. Le recul du noyau et l'émission d'une particule α ont des effets opposés qui se compensent mais qui induisent de profondes transformations de l'arrangement cristallographique avec de nombreux dommages et défauts d'irradiation qui s'accumulent donc au cours du temps dans le cristal (figure III-2, Seydoux-Guillaume et al. 2002b).

Il est possible, en mesurant les teneurs en U et Th, et en calculant l'âge du cristal étudié, d'estimer une dose de désintégration (e.g. Nasdala et al. 2001), c'est-à-dire d'estimer le nombre de désintégration α qui s'est produit dans le cristal au cours du temps et d'estimer à partir de cette valeur le nombre de déplacement par atome. Par exemple pour les monazites de Moacyr ($\text{ThO}_2 = 6,92$, $\text{UO}_2 = 0,13$ et âge U-Pb = 474 Ma) et de Manangotry ($\text{ThO}_2 = 13,25$, $\text{UO}_2 = 0,20$ et âge U-Pb = 545 Ma), les doses de désintégration sont estimées à $2,77 \times 10^{19}$ α /g et $6,12 \times 10^{19}$ α /g (Seydoux-Guillaume et al. 2004). Par comparaison, les monazites d'Antarctique qui cristallisent à 2,44 Ga et qui recristallisent à 1,02 Ga et contiennent en moyenne 100 000 ppm de Th et 2500 ppm de U, accumulent $1,24 \times 10^{20}$ α /g entre 2,44 et 1,02 Ga et $8,77 \times 10^{19}$ α /g de 1,02 Ga à aujourd'hui.

1.3. Relation entre la texture et la composition des monazites

La monazite présente souvent, à l'intérieur d'un seul grain, des zonations chimiques reflétant les différentes concentrations des éléments pouvant entrer en substitutions Th, U, Si, Y, Ca et des concentrations en REE. Ces zonations chimiques peuvent correspondre à des épisodes de (re)cristallisation du minéral et reflètent des changements de paramètres physico-chimiques (pression, température, déformation, présence de fluide) qui peuvent être associés à des événements géologiques. Les textures d'origines magmatiques s'expriment souvent par des

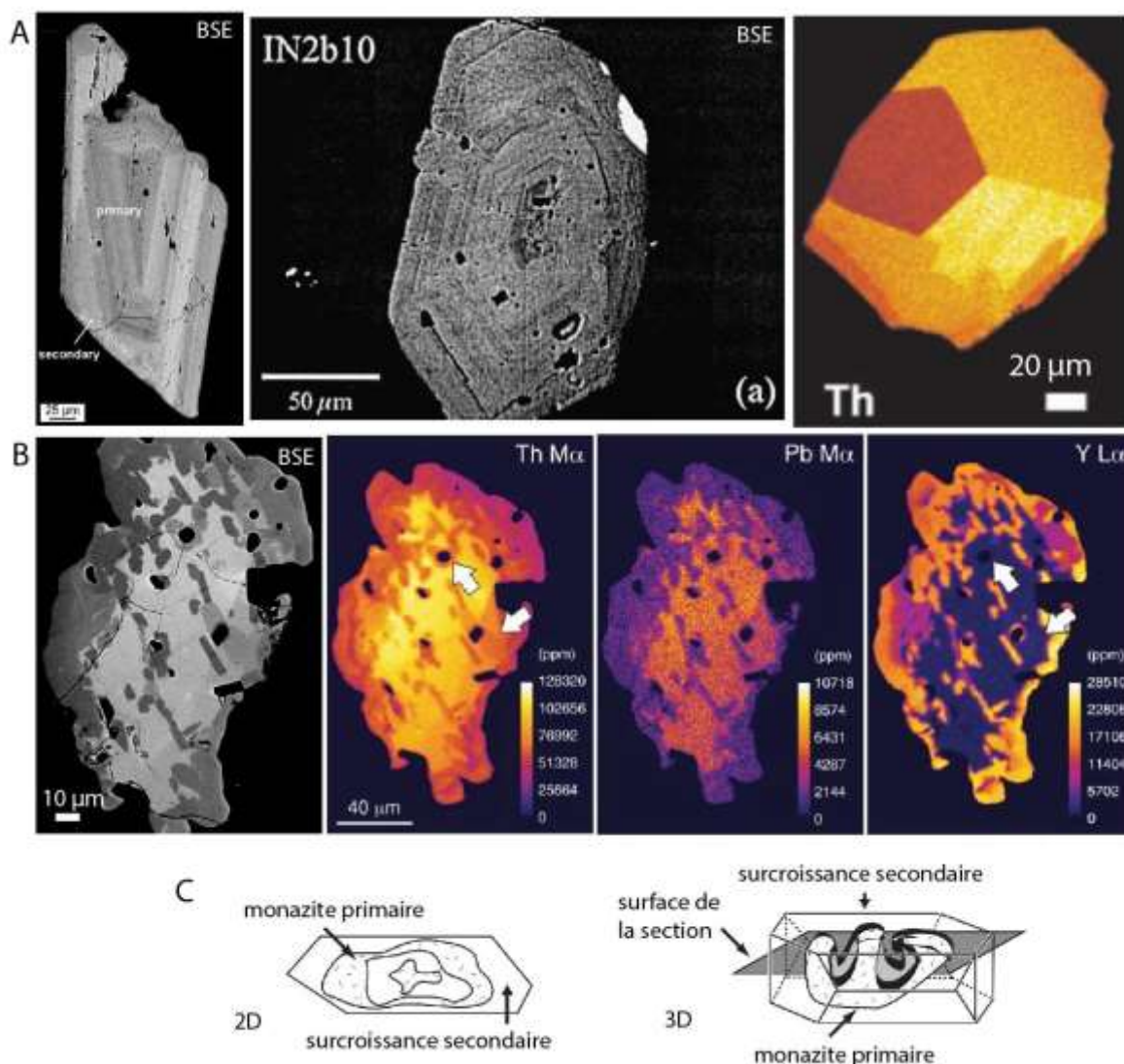


Figure III-3: Diversité texturale des monazites. A : monazites magmatiques présentant des zonations oscillatoires (gauche, d'après Skrzypek et al., 2020), concentriques (milieu, d'après Townsend et al., 2001), ou par aires et marquées par des variations chimiques en Th (droite, d'après Williams et al., 2007). B : monazite métamorphique de l'échantillon An6e présentant une texture complexe avec plusieurs domaines clairs et sombres sur l'image BSE. Les variations de contraste sont corrélées aux variations en éléments lourds Th et Pb tandis que les variations chimiques en Y sont plus diffuses sur l'image BSE. Cartographies chimiques tirées de Goncalves et al. (2005) C : A droite le schéma d'une monazite en 3D constituée de plusieurs domaines et à gauche une section 2D qui montre que l'observation texturale en surface (lame mince) ne reflète pas systématiquement l'organisation du grain en profondeur.

zonations concentriques liées à l'évolution de la composition du magma à partir duquel la monazite cristallise (figure III-3A ; Townsend et al. 2001; Williams et al. 2007; Skrzypek et al. 2020) tandis que les monazites métamorphiques présentent généralement des textures plus complexes appelées « patchy zoning », « intergrowth zoning », qui reflètent des épisodes de

(re)cristallisation secondaires (figure III-3B ; Montel 1993; Zhu and O’Nions 1999; Spear and Pyle 2002; Pyle and Spear 2003; Goncalves et al. 2005; Bosse et al. 2009; Kelly et al. 2012; Laurent et al. 2016). Elles reflètent souvent une structuration complexe en 3D suite à des épisodes de dissolution et de (re)précipitation durant l’interaction du minéral avec des fluides métamorphiques (figure III-3C).

Si les différents domaines chimiques correspondent à des domaines isotopiques distincts (ce qui n’est pas systématiquement le cas), en les datant avec des techniques analytiques *in-situ*, il est possible de retracer les épisodes géologiques ayant marqué le grain et donc la roche dans laquelle il se trouve (figure III-4 ; Franz et al. 1996; Zhu and O’Nions 1999; Pyle and Spear 2003; Mahan et al. 2006; Finger and Krenn 2007; Williams et al. 2007; Laurent et al. 2016). Pour mettre en évidence ces variations chimiques le premier outil est le microscope électronique à balayage (MEB) et l’imagerie par électrons rétrodiffusés (*back scattered electron*, BSE). Les contrastes observés sur les images BSE reflètent des variations de densité (une forte densité du matériau s’exprime par des contrastes clairs et inversement). Mais cela limite la visualisation aux éléments denses (e.g. Th, REE) et les variations en Y par exemple ne seront pas prédominantes avec les techniques d’imagerie au MEB. Pour explorer plus en détail les variations chimiques dans un cristal de monazite, il est donc nécessaire de réaliser des cartographies chimiques par dispersion en énergie ou en longueur d’onde des rayons X (*energy dispersive spectrometry* – EDS ; *wavelength dispersive spectrometry* – WDS) au MEB ou à la microsonde électronique, respectivement (plus de détails chapitre V).

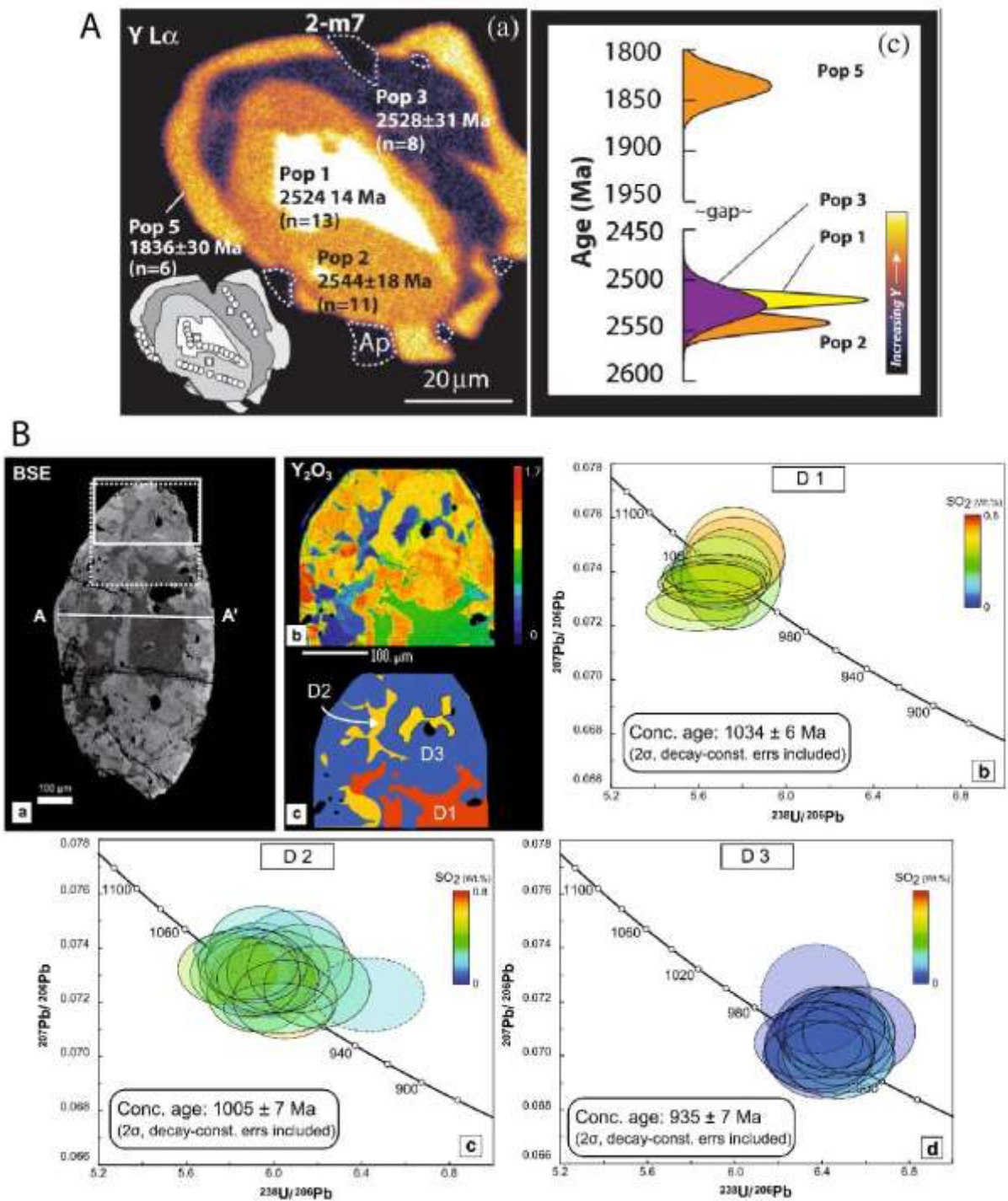


Figure III-4: Exemples de datation de domaines internes dans des monazites. A : cartographie chimique en Y d'un grain de monazite (gauche) et résultats de datation microsonde par microsonde électronique (droite) montrant que les domaines internes ont des âges entre 2500-2550 Ma et la bordure un âge à \sim 1840 Ma. D'après Mahan et al. (2006) B : Résultats de datation isotopique par LA-ICP-MS de 3 domaines internes D1, D2 et D3 mis en évidence par cartographie chimique, dans des monazites du Rogaland (Norvège), chaque domaine présentant un âge distinct. D'après Laurent et al. (2016).

2. La monazite en tant que géochronomètre

2.1. Hypothèses de départ

L'utilisation de la monazite en tant que géochronomètre repose sur les hypothèses suivantes (1) elle n'incorpore pas de Pb_c lors de sa cristallisation et (2) les radionucléides pères U et Th et les éléments fils Pb formés sont immobiles au cours du temps dans le réseau cristallin, c'est-à-dire que le système reste clos à l'échelle du grain ou du volume analytique. Il est admis que la monazite n'incorpore pas de Pb_c au moment de la cristallisation (Parrish 1990; Montel et al. 1996). Si toutefois du Pb_c est détecté (Janots et al. 2012; Seydoux-Guillaume et al. 2012; Didier et al. 2013), l'utilisation de représentations graphiques adaptées tel que le diagramme Tera-Wasserburg permettent quand même d'interpréter les données isotopiques (voir chapitre II). Quant à la mobilité des éléments, elle dépend de deux mécanismes ; les réactions chimiques et la diffusion volumique (Cole and Chakraborty 2001). Cette mobilité est en partie contrôlée par les caractéristiques minéralogiques du géochronomètre utilisé.

2.2. La mobilité des éléments dans la monazite et impacts sur les chronomètres

2.2.1. Mécanisme de diffusion

La diffusion volumique des éléments notamment des éléments radioactifs U, Th et radiogénique Pb dans la monazite a été le sujet de nombreuses études (Suzuki et al. 1994; Smith and Giletti 1997; Crowley and Ghent 1999), dont certaines expérimentales (Cherniak et al. 2004; Gardès et al. 2006, 2007; Cherniak and Pyle 2008). Il en résulte que la diffusion volumique des éléments et notamment du Th et Pb, à l'échelle d'un grain de plusieurs dizaines de micromètres est négligeable à des températures crustales pour des événements géologiques ponctuels (~ 6 Ga pour que le Pb diffuse sur 100 μm à des températures de 900°C, figure III-5 ; Cherniak et al. 2004 ; Gardès et al. 2006, 2007 ; Cherniak and Pyle, 2008). Par conséquent, les chronomètres ne peuvent être remis à zéro par diffusion volumique à l'échelle du grain. Ces

phénomènes de diffusion sont d'autant plus limités à l'échelle du grain dans la monazite grâce au mécanisme de recuit α et l'absence d'amorphisation.

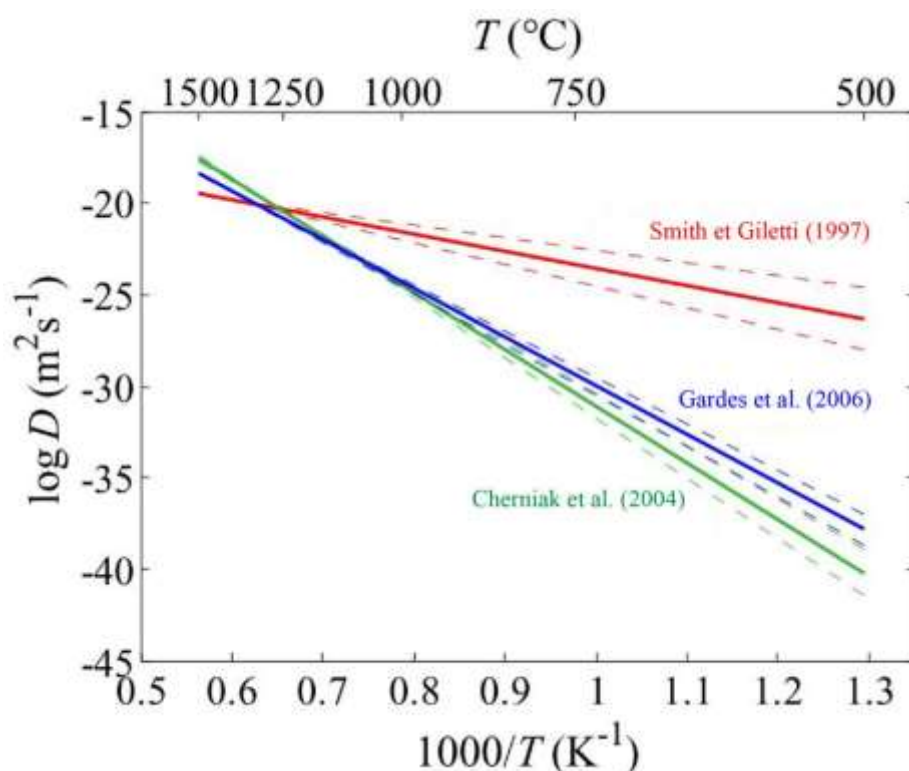


Figure III-5: Données expérimentales de diffusion du Pb de Smith et Giletti (1997), Cherniak et al. (2004) et Gardès et al. (2006) dans la monazite et extrapolation à plus faibles températures. D'après Gardès et al. (2006)

Cependant, à l'échelle nanométrique, la diffusion des éléments et notamment du Pb^* a été mise en évidence dans des monazites qui proviennent de granulites du Rogaland (Norvège). Ces monazites subissent un événement de HT-UHT (900 – 800 °C) pendant environ 100 Ma (Laurent et al. 2016). Des clusters ($\varnothing \sim 10$ nm) d'anhydrite ($CaSO_4$) se forment par exsolution de façon précoce dans les monazites riches en S ($SO_2 = 0.5 - 0.7$ wt.%). La présence de ces nano-hétérogénéités ainsi que les conditions de température élevées favorise la diffusion volumique du Pb^* au cours des 100 Ma dans les exsolutions d'anhydrite (Seydoux-Guillaume et al. 2019). Cette diffusion du Pb^* induit une remise à zéro continue de la monazite à l'échelle nanométrique. A travers ces travaux il apparait que lorsque des conditions favorables sont réunies telles que la présence de défauts cristallins (nano hétérogénéités) et des conditions

prolongées de HT-UHT, la diffusion volumique du Pb* à l'échelle nanométrique peut avoir lieu. Toutefois les impacts sur les mesures géochronologiques à l'échelle du grain sont limités et la diffusion n'induit pas la discordance des chronomètres.

2.2.2. Mobilité des éléments lors de la déformation

L'impact de la déformation sur les chronomètres U–Pb et Th–Pb a été étudié dans l'intérêt de dater des événements de déformation ponctuels (Krohe and Wawrzenitz 2000; Terry et al. 2000; Wintsch and Yi 2002; Dumond et al. 2008; Wawrzenitz et al. 2012; Erickson et al. 2015). Il résulte qu'en présence de fluide, le mécanisme de dissolution précipitation par fluage (*dissolution precipitation creep* - DPC) est prédominant (Krohe and Wawrzenitz 2000; Wintsch and Yi 2002) et peut entraîner la mobilité des éléments, notamment du Pb*, et la remise à zéro des chronomètres permettant de dater précisément des épisodes de déformation (Wawrzenitz et al. 2012, 2015). D'autres auteurs ont étudié l'influence de la déformation sur les monazites dans des conditions anhydres notamment en étudiant les macles de déformation qui peuvent se former dans un cristal (Fougerouse et al. 2021b, a). Il résulte que dans des macles tectoniques ou dues à un impact de météorite, la croissance cristallographique permet d'expulser le Pb* (Fougerouse et al. 2021b) ce qui entraîne une remise à zéro des chronomètres. Avec les outils de datation adaptés (très haute résolution spatiale comme la SAT), il est possible de dater ces structures de déformation et d'en extraire un âge (Fougerouse et al. 2020, 2021a). Ces travaux montrent que la déformation en présence ou non de fluides peut ainsi entraîner ou favoriser la mobilité des éléments et notamment du Pb* et donc la remise à zéro des chronomètres.

2.2.3. Mécanismes de dissolution-précipitation

De nombreuses études expérimentales ont montré que la monazite est très sensible à la présence de fluides (Harlov et al. 2007, 2011; Hetherington and Harlov 2008; Harlov and Hetherington 2010; Hetherington et al. 2010; Budzyn et al. 2011) et qu'elle est sujette à des processus de dissolution-précipitation qui entraînent la mobilité des éléments chimiques Th, U

et Pb et la remise à zéro partielle ou totale des chronomètres (Teufel and Heinrich 1997; Seydoux-Guillaume et al. 2002a, 2012; Williams et al. 2011; Budzyń et al. 2015a; Shazia et al. 2015; Grand'Homme et al. 2016, 2018). Ces interactions fluides-minéral sont fonction des conditions physico-chimiques du milieu (température, composition du fluide, de la monazite, du pH et des conditions redox). Au contact du fluide, la dissolution de la monazite primaire entraîne la formation d'un fluide d'interface sursaturé en éléments chimiques à partir duquel une monazite néoformée peut cristalliser. Le Pb* issu de la monazite primaire n'est pas incorporé dans la monazite néoformée et les chronomètres y sont donc remis à zéro. Du fait de sa sensibilité à la présence de fluides, la monazite intervient dans de nombreuses réactions minéralogiques ce qui en fait un bon traceur pétrologique (Bingen et al. 1996; Pyle and Spear 2003; Janots et al. 2006; Rubatto et al. 2013; Holder et al. 2015). Cette réactivité chimique peut alors apparaître comme un atout pour dater des événements précis lors du métamorphisme (figure III-4) mais cela requière une étude pétrographique et minéralogique rigoureuse pour conduire à une bonne interprétation des âges obtenus.

La dissolution-précipitation par remplacement (Putnis 2009; Harlov and Hetherington 2010; Grand'Homme et al. 2016, 2018) correspond à la progression du front de dissolution de l'extérieur vers l'intérieur du grain de monazite en créant un réseau de porosité transitoire ou permanent et la formation de domaines néoformés qui s'expriment à l'échelle du grain par des bordures (figure III-6A ; Hetherington et al. 2010; Harlov et al. 2011; Grand'Homme et al. 2018; Varga et al. 2020; Budzyń et al. 2021). La réaction s'arrête lorsque l'apport en fluide est stoppé ou lorsque la monazite primaire est totalement dissoute et remplacée, on parle alors de pseudomorphose. Il est également possible d'observer la formation de surcroissance épitaxiale (ajout de matière) de même nature minéralogique et dans ce cas le front de cristallisation progresse vers l'extérieur et s'accompagne de la formation de faces cristallines et la formation de grain sub-automorphe à automorphe (figure III-6B ; Seydoux Guillaume et al. 2002a ;

Grand'Homme et al. 2018). Selon les conditions physico-chimiques et surtout selon la composition du fluide, la composition de la monazite néoformée peut être différente de la monazite primaire ou différente pour certains éléments et identique pour d'autres en fonction de la solubilité des espèces chimiques (Poitrasson et al. 1996, 2000; Hetherington et al. 2010; Harlov et al. 2011; Gasser et al. 2012; Seydoux-Guillaume et al. 2012; Didier et al. 2014; Grand'Homme et al. 2018). La dissolution des monazites peut également donner lieu à la cristallisation de phases secondaires variées (figure III-6C) selon les conditions du milieu comme de la steacyite (Budzyń et al. 2021), de la thorite (Seydoux-Guillaume et al. 2012), de l'apatite, de l'allanite ou de l'épidote (Finger et al. 1998).

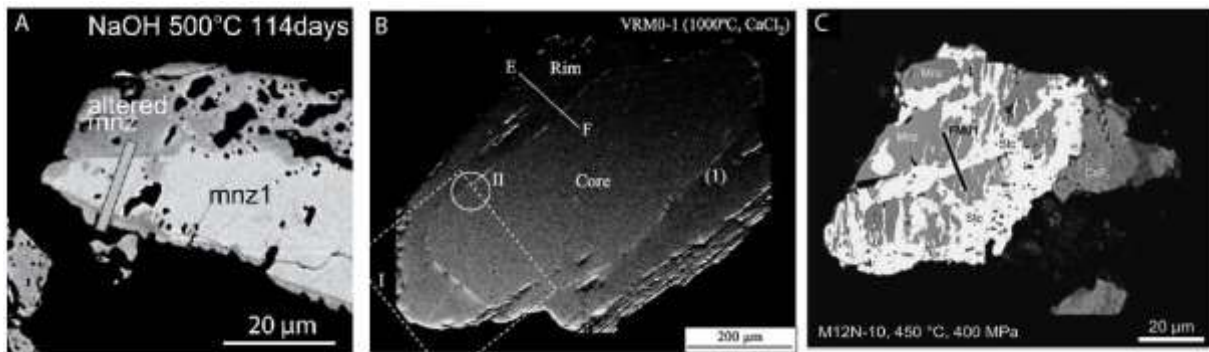


Figure III-6: Images MEB de grains de monazite (mnz) altérée expérimentalement. L'altération s'exprime par la formation d'une bordure (plus sombre) et poreuse (A, d'après Grand'Homme et al. 2016), par la précipitation d'une bordure et apparition de faces cristallines (B, d'après Seydoux-Guillaume et al. 2002) ou par la cristallisation de phases secondaires steacyite (Stc) et fluorure de calcium (CaF_2) en remplacement d'une monazite (C, d'après Budzyn et al. 2021).

Il est intéressant de s'interroger sur les conséquences des processus de dissolution-précipitation en fonction des échelles d'observation. En effet, des études expérimentales de dissolution-précipitation et remplacement montrent que certains domaines en apparence homogènes à l'échelle micrométrique (i.e. les cœurs des grains primaires), sont en réalité affectés par de profondes transformations texturales et chimiques à l'échelle nanométrique (figure III-7A ; Grand'homme et al. 2016, 2018).

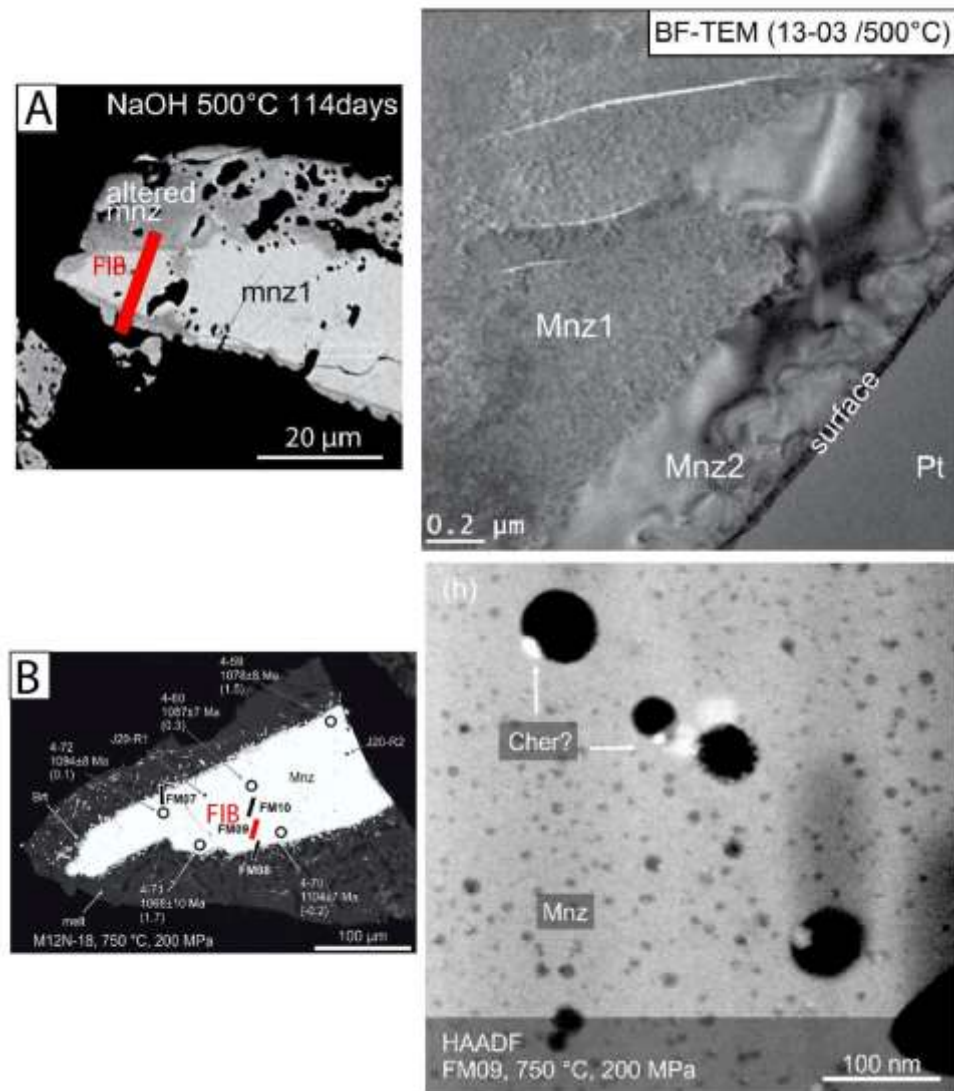


Figure III-7: Résultats de caractérisation nanométrique par MET sur des monazites altérées expérimentalement. A : Localisation de la coupe FIB dans le cœur en apparence non altéré (gauche) et une image en mode TEM-BF de la coupe FIB montrant la présence d'une monazite primaire (Mnz1) en cours de remplacement par une monazite secondaire (Mnz2), d'après Grand'Homme et al. (2016). B : Localisation de la coupe FIB dans le cœur en apparence non altéré (gauche) et une image en mode STEM-HAADF montrant la présence dans ce cœur d'une nano-porosité (sombre) et de nano-domaines (clair) identifiés par les auteurs comme de la cheralite (cher), d'après Budzyn et al. (2021).

Les expériences ont été réalisées à 400 – 600°C dans des conditions alcalines ($H_2O+NaCl$, NaOH) et montrent qu'un cœur homogène à l'échelle micrométrique correspond en réalité à un mélange composé de monazite primaire et de monazite néoformée (figure III-A). La datation de tels domaines entraîne la mesure de dates qui s'étalent entre l'âge de la monazite primaire et l'âge actuel de cristallisation de la monazite néoformée (Grand'Homme et al. 2016). D'autres études expérimentales réalisées à 750°C dans des fluides alcalins ($H_2O+Na_2Si_2O_5$, CaF_2)

montrent le remplacement d'une monazite par des phases secondaires notamment de la britholite (figure III-7B). L'image BSE ne permet pas d'apprécier clairement la présence ou non de microstructures dans le cœur du grain mais les observations à l'échelle nanométrique du cœur, non remplacé par la britholite, montrent que le cristal de monazite est fortement poreux et contient de nombreuses nano-phases (figure III-7B ; Budzyn et al. 2021). L'altération des monazites s'exprime donc parfois différemment en fonction des échelles et les observations texturales des grains à l'échelle microscopique ne reflètent pas nécessairement les transformations minéralogiques qui s'opèrent à l'échelle nanométrique. Ces transformations peuvent avoir de forts impacts sur l'utilisation classique des chronomètres U–Pb et Th–Pb dans la monazite.

2.3. Perturbation des systèmes chronométriques dans les monazites

L'observation d'analyses discordantes entre les systèmes U–Pb et Th–Pb dans la monazite est relativement rare du fait de deux caractéristiques opposées. D'abord, le très faible coefficient de diffusion volumique du Pb qui ne permet pas les pertes de Pb partielles à l'échelle micrométrique. Ensuite, l'efficacité des processus de dissolution-précipitation, en présence de déformation ou non, permet de remettre les chronomètres à zéro, sans héritage de Pb radiogénique. Cependant, des occurrences de monazite dont les chronomètres sont perturbés (non lié à la présence de Pb_c) ont été rapportées (Black et al. 1984; Lanzirotti and Hanson 1996; Hawkins and Bowring 1997; Cocherie et al. 1998; Paquette et al. 2004; Martin et al. 2007; Paquette and Tiepolo 2007; Erickson et al. 2015) ou présentant un étalement des âges U–Th–Pb obtenus par microsonde électronique (Goncalves et al. 2005; Buick et al. 2010; Harley and Nandakumar 2016).

Pour comprendre ces cas de discordance, il faut premièrement apprécier la mobilité du Pb* et surtout s'assurer de l'homogénéité isotopique du volume analytique (e.g. Laurent et al. 2016 ;

Seydoux-Guillaume et al. 2019). L'étude de Cocherie et al. (1998) montre qu'en diminuant le volume analytique, donc en augmentant la résolution spatiale, il est possible d'identifier des populations de dates homogènes. Différentes études expérimentales et naturelles, montrent que la monazite peut contenir à l'échelle nanométrique des hétérogénéités minéralogiques de même nature minéralogique (e.g. nano-domaines de monazite néoformée; Grand'Homme et al. 2018) ou de nature différente (Seydoux Guillaume et al. 2003 ; Budzyn et al. 2021). Ces nano-hétérogénéités impactent potentiellement les mesures de datation par des méthodes conventionnelles (LA-ICP-MS, SIMS, EMP) et les chronomètres apparaissent perturbés. Les observations, la caractérisation et les analyses à l'échelle nanométrique sont donc primordiales pour comprendre et interpréter l'origine des perturbations des chronomètres.

Deuxièmement, l'influence des fluides via le mécanisme de dissolution-précipitation peut être variable au sein du même échantillon. En effet, les monazites peuvent être incluses dans d'autres phases, elles-mêmes très résistantes aux fluides et agissant comme des « conteneurs ». Ainsi, les dates obtenues dans les monazites en inclusion dans les grenats sont considérées comme conservant l'information temporelle la plus ancienne car les monazites y sont « protégées » depuis le chemin prograde ou le pic du métamorphisme et ne sont pas exposés aux éventuels processus perturbateurs sur le chemin rétrograde (Zhu et al. 1994; Montel et al. 2000). Notre perception de la perturbation des chronomètres dans la monazite, dépend donc en partie de l'environnement textural et pas seulement des caractéristiques minéralogiques propres du géochronomètre.

Chapitre IV. Matériels

1. Contextes géologiques et pétrologie des échantillons.....	60
1.1. Zircon Point, complexe du Napier, Antarctique.....	60
1.2. L'unité d'Andriamena, centre-nord Madagascar	66
1.3. Le bloc de Trivandrum, Kerala Khondalite Belt, Inde.....	70
2. Objets d'étude : les cristaux de monazite	75
2.1. Monazites de l'échantillon 5037.....	77
2.2. Monazites de l'échantillon An6e	81
2.3. Monazites de l'échantillons ED10.....	84
Annexes	89

1. Contextes géologiques et pétrologie des échantillons

Les monazites étudiées dans cette thèse proviennent d'échantillons de roches (1) du complexe de Napier en Antarctique, (2) de l'unité d'Andriamena à Madagascar et (3) de la Kerala Khondalite Belt en Inde. Ces échantillons ont été prélevés au cours de campagnes de terrain antérieures dans les années 1980 et 2000 et ont été étudiés dans de précédents travaux (Black et al. 1984; Goncalves 2002; Seydoux-Guillaume et al. 2003; Paquette et al. 2004; Goncalves et al. 2005; Harley and Nandakumar 2016). Les monazites de ces trois échantillons présentent des données isotopiques U–Pb discordantes (Black et al. 1984 ; Goncalves 2002 ; Paquette et al. 2004) ou un étalement des âges U–Th–Pb obtenus par microsonde (Goncalves 2002 ; Paquette et al. 2004 ; Harley and Nandakumar 2016) qui reflètent une perturbation des chronomètres U–Pb et Th–Pb.

1.1. Zircon Point, complexe du Napier, Antarctique

1.1.1. Contexte géologique des terrains du complexe du Napier

Le complexe du Napier se situe en Antarctique, dans la région d'Enderby Land (figure IV-1). Bien que relativement petit (environ 50 000 km²) et presque entièrement recouverte de glace, cet ensemble géologique a fait l'objet de nombreuses études dans les années 1980-1990. Les études géochronologiques ont découvert des zircons parmi les plus vieux connus sur Terre, datés à 3,8 Ga (James and Black 1981; Black et al. 1983a, 1986; Harley and Black 1997; Kelly and Harley 2005; Belyatsky et al. 2011; Kusiak et al. 2013b). L'étude pétrologique a conduit à l'identification des paragenèses à quartz et saphirine (Motoyoshi and Hensen 1989; Harley and Motoyoshi 2000), ce qui a en partie permis de définir le métamorphisme de ultra-hautes températures (UHT, $T > 900$ °C ; Harley 1998, 2008, 2016; Hokada 2001; Suzuki et al. 2006; Kelsey 2008). Cet ensemble géologique est donc d'un grand intérêt pour étudier les processus géologiques extrêmes et anciens.

Le complexe du Napier est bordé au sud par le complexe du Rayner. La distinction entre ces deux complexes s'établit sur des différences de degré du métamorphisme, beaucoup plus intense dans le Napier. Les roches affleurant sous la forme de nunataks, la limite représentée entre les deux complexes sur les cartes géologiques est extrapolée des observations ponctuelles. De nombreuses campagnes de terrain ont permis d'établir des cartes géologiques des différentes lithologies (figure IV-1). Les deux principales lithologies dans le Napier sont des orthogneiss massifs à orthopyroxène, et des gneiss foliés à grenat (figure IV-1 et 2).

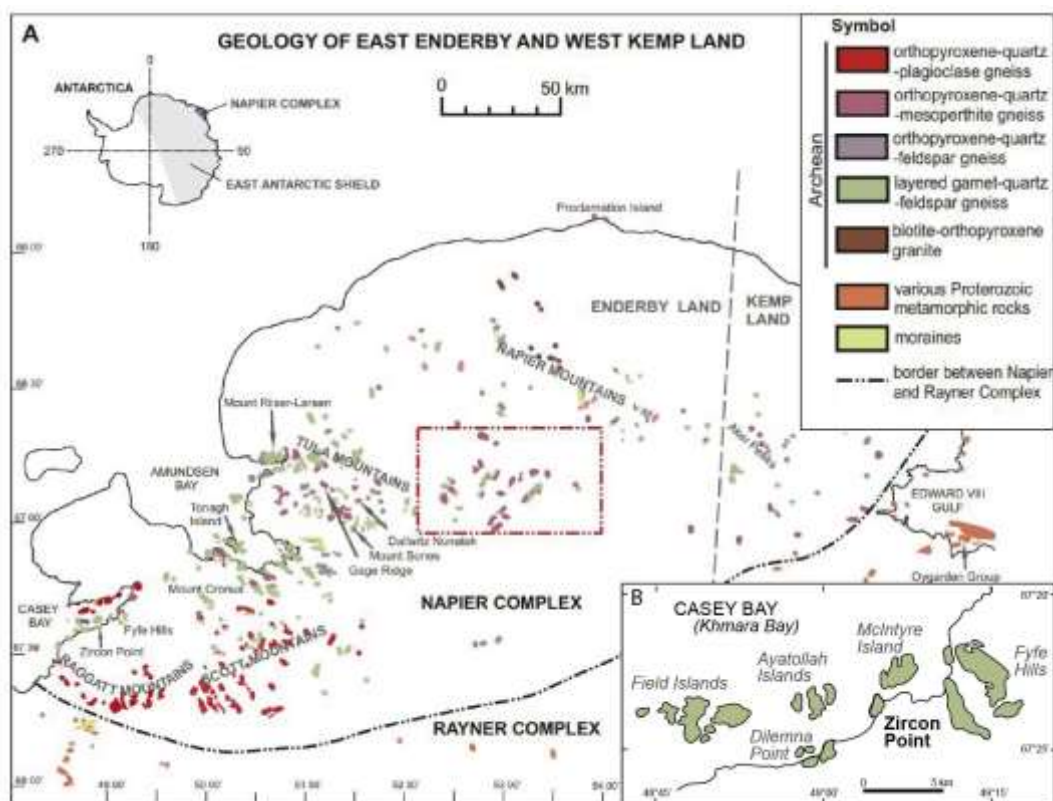


Figure IV-1: Minute de terrain du complexe du Napier et du complexe du Rayner en bordure présentant les différentes lithologies. B : Carte de localisation de la région de Casey Bay et de Zircon Point. D'après Król et al. (2020)

Le complexe du Napier a été structuré de l'Archéen jusqu'au Néoprotérozoïque. Des âges à environ 3,8 Ga (James and Black 1981; Black et al. 1983a, b, 1986; Williams et al. 1984; Harley and Black 1997; Kelly and Harley 2005), puis allant de 3 à 2,8 Ga (Sheraton 1987; Harley and Black 1997; Hokada et al. 2003; Kelly and Harley 2005) témoignent de protolithes

Eo- et Mésoarchéens. Ces roches sont ensuite reprises par un évènement métamorphique de haute température et relativement faible pression à la limite Méso- Néoarchéen, daté à 2,84 – 2,82 Ga (Harley and Black, 1997 ; Kelly and Harley, 2005). Cet évènement Mésoarchéen est pratiquement effacé par un évènement métamorphique de UHT affectant le complexe du Napier à la limite Néoarchéen-Paléoprotérozoïque à environ 2,58 – 2,48 Ga (Crowe et al. 2002; Hokada and Harley 2004; Hokada et al. 2004; Kelly and Harley 2005; Harley 2016). C'est cet évènement Néoarchéen qui est le mieux préservé sur le terrain du point de vue des paragenèses métamorphiques comme de sa structuration. Le métamorphisme de UHT reporté dans le Napier est l'un des plus extrêmes enregistrés au monde avec des températures estimées entre 1050 - 1120°C et des pression de 7 - 11 kbar (Harley 1998, 2003, 2008, 2016; Harley and Motoyoshi 2000; Hokada et al. 2004; Kelly and Harley 2005; Clark et al. 2018). Le trajet P-T suit un chemin horaire de faible décompression quasi isotherme puis d'un refroidissement quasi-isobare (< 800 °C) à environ 2,48 - 2,46 Ga (Harley 1985; Harley and Black 1987; Kelly and Harley 2005). Les évènements métamorphiques postérieurs sont discrets, localisés dans des zones mylonitiques de quelques mètres à quelques dizaines de mètres d'âge Protérozoïque à Cambrien (Sheraton 1987; Carson et al. 2002b, a; Carson and Ague 2008).

L'échantillon du complexe de Napier (échantillon 5037) étudié dans cette thèse provient de Zircon Point dans la région de Casey Bay (figure IV-1B). Cette région comprend plusieurs localités, les Field Islands, Dilemna Point, Ayatollah Islands, McIntyre Island, les Fyfe Hills et Zircon Point (figure IV-1B). Les terrains ont été décrits en détail par (Black et al. 1983b) qui a mis en évidence une histoire géologique polyphasée en accord avec l'évolution générale du complexe de Napier. Dans la région de Casey Bay, l'évènement Mésoarchéen n'est préservé que dans de rares zircons discordants à ~2,8 Ga (Black et al. 1983b; Kelly and Harley 2005). Les structures et paragenèses liées à cet évènement sont effacées à Zircon Point par l'évènement métamorphique Néoarchéen de UHT (Kelly and Harley 2005) et les principales structures de

déformation et de foliation visibles sur le terrain et les paragenèses des différentes lithologies sont liées à l'évènement Néoarchéen (Black et al. 1983b). Les terrains sont majoritairement constitués de paragneiss foliés à grenat, quartz et feldspaths mais plus localement les lithologies varient entre des orthogneiss, des gneiss mafiques, et des niveaux de paragneiss plus ou moins riches en grenat (figure IV-2). Toutes les roches à l'affleurement sont intensément plissées, formant des structures isoclinales et des linéations plongeantes témoignant de la déformation qui a accompagné le métamorphisme UHT Néoarchéen.

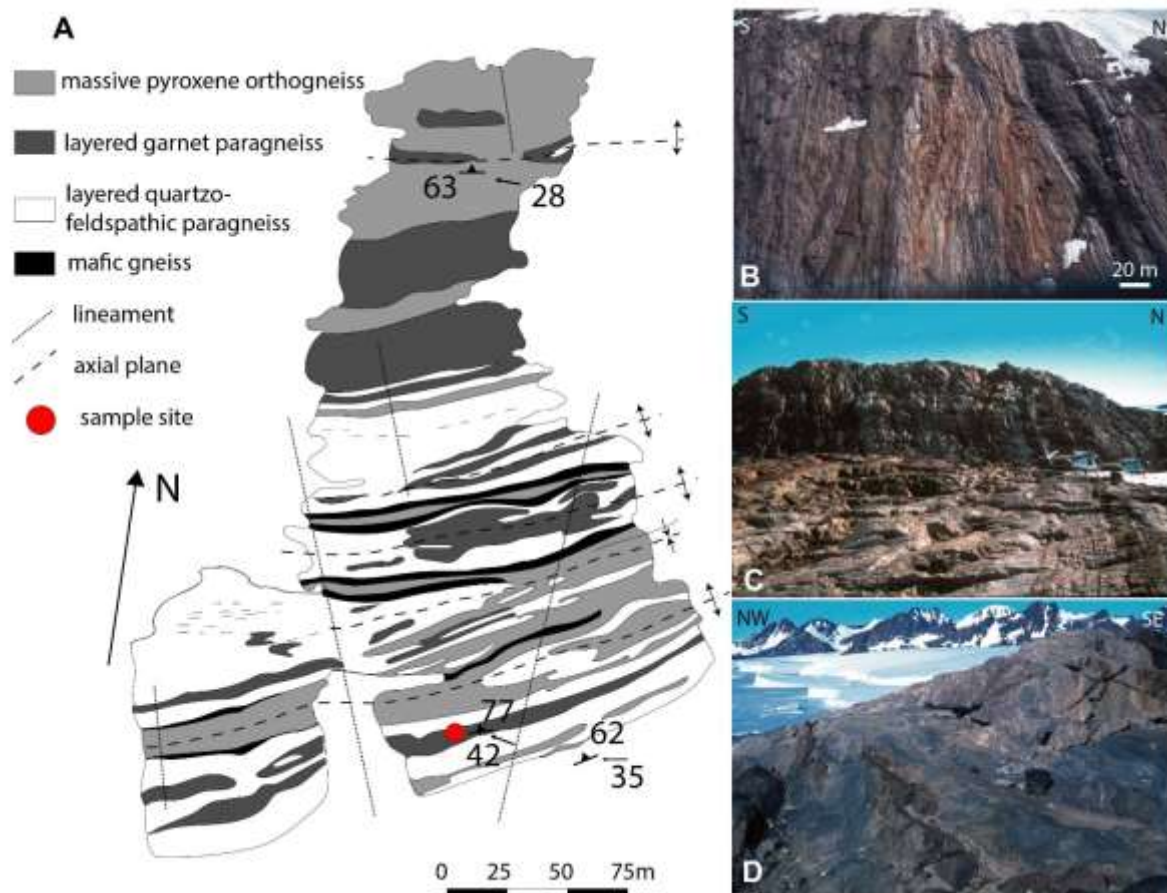


Figure IV-2: Carte géologique de la région de Zircon Point montrant l'alternance de lithologies observées sur le terrain et la zone d'échantillonnage de la roche 5037, d'après Black et al. (1983). B, C, D : photographies de terrain des roches à l'affleurement à Zircon Point montrant la foliation (B), la zone d'échantillonnage (C) et les gneiss roses à l'affleurement avec les Fyfe Hills en arrière-plan (D). Hélicoptère (C) et sac à dos (D) pour l'échelle.

Les terrains au sud du Napier (figure IV-1) sont affectés par un évènement à la transition Méso- Néoprotérozoïque (Harley 1985; Mitchell and Harley 2017) qui se caractérise à Zircon

Point par une rétrogression des paragéneses UHT dans des conditions amphibolites et des zones de cisaillements mylonitiques verticales (Sheraton et al. 1980; Black et al. 1983b, a; Sandiford and Wilson 1983, 1984; Sandiford 1985). Cet évènement affecte les géochronomètres (zircons et monazites) présents dans les paragneiss (par exemple l'échantillon 5037) qui indiquent un âge de perturbation à 1073 Ma et 1087 ± 29 Ma (zircon de McIntyre Island ; Black et al. 1983b, monazite de Zircon Point ; Black et al. 1984). Une pegmatite est également datée par monazite à 1094 ± 67 Ma (Zircon Point ; Asami et al. 2002). Cet évènement perturbateur enregistré dans la région de Casey Bay est à rapprocher du métamorphisme enregistré dans le complexe du Rayner où un évènement métamorphique majeur est daté à 990 – 930 Ma dans des conditions granulitiques (Sheraton et al. 1980; Sheraton 1987; Harley and Hensen 1990; Kelly et al. 2000, 2002; Harley 2003; Halpin et al. 2005, 2013; Horie et al. 2016). Par conséquent, la rétrogression qui a affecté les terrains du sud du complexe du Napier a été associée à l'épisode métamorphique du Rayner (Sheraton et al. 1980 ; Black et al. 1987).

Finalement, au Cambrien une activité hydrothermale est reportée dans le complexe de Napier (Sheraton et al. 1980; Grew et al. 2001; Carson et al. 2002b) et la plus jeune intrusion enregistrée à Ayatollah Island est une pegmatite datée par Rb/Sr à 522 ± 10 (2σ) Ma (Black et al. 1983b). Ces événements reflètent un regain d'activité hydrothermale dans la région de Zircon Point (Sheraton et al. 1980 ; Black et al. 1983b).

1.1.2. Pétrographie de l'échantillon 5037

L'échantillon 5037 provient d'un niveau de paragneiss migmatitique riche en grenat qui correspond au gneiss rose à l'affleurement (figure II-2). Sa minéralogie est dominée par le quartz, le feldspath ternaire, le grenat et la sillimanite (figure IV-3 ; Black et al. 1983b, 1984). Cette paragenèse caractérise l'évènement Néoarchéen de UHT. La structure de la roche est marquée par l'allongement parallèle de grains de quartz rubanés et de grenats étirés (Black et al. 1983b, 1984). Les quartz contiennent de fines baguettes de rutile exsolvées leur conférant

un léger pléochroïsme du blanc au brun très pâle. Les grenats sont poecilites et contiennent des inclusions de quartz, de sillimanite, de biotite et de rutile (figure IV-3). La rétrogression qui affecte la roche entraîne le développement de biotite secondaire dans les fractures du grenat (figure IV-3 ; Black et al. 1983b), la formation de mésoperthites et la recristallisation de la matrice quartzo-feldspathique sous forme d'agrégats granoblastiques à grain fin contenant du quartz sans rutile, des feldspaths potassiques et des plagioclases (Black et al. 1983b). Le plagioclase peut également se présenter sous la forme de minces couronnes (~ 50 µm de largeur) entourant la sillimanite et le grenat, les séparant localement du quartz (figure IV-3). Les biotites secondaires sont présentes dans les domaines riches en grenat, en bordure ou dans les grenats fracturés et forment une foliation frustre, parallèle à l'allongement des grenats. La roche contient des minéraux accessoires comme du rutile ou des monazites et des zircons relativement abondants et pouvant atteindre des tailles de plusieurs centaines de microns.

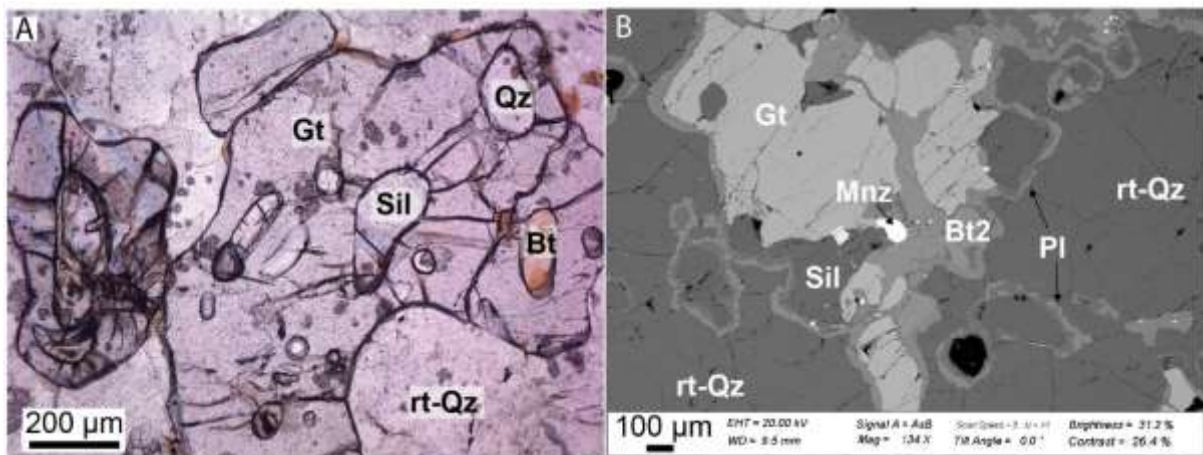


Figure IV-3: Paragénèse de l'échantillon 5037. A : photographie au microscope optique d'un grenat (Gt) contenant des inclusions de quartz (Qz), biotite (Bt) et sillimanite (Sil). Un grain de quartz est présent et contient de nombreuses baguettes de rutile (rt-Qz). B : image en électrons rétrodiffusés obtenue au microscope électronique à balayage montrant la présence de biotite secondaire (Bt2) dans un grenat fracturé et la présence de couronne de plagioclase entre la sillimanite, le grenat et le quartz.

1.2. L'unité d'Andriamena, centre-nord Madagascar

1.2.1. Contexte géologique de l'unité d'Andriamena

Au centre de l'île de Madagascar, affleurent des terrains archéens qui ont enregistré des évènements géologiques tout au long du Protérozoïque (Tucker et al. 2014 ; figure IV-4A). Ces terrains sont interprétés comme la continuité du Dharwar Craton en Inde (Peucat et al. 1993; Jayananda et al. 2000; Chardon et al. 2002; Clark et al. 2009). L'unité d'Antananarivo est prédominante au centre de Madagascar et est composée de granitoïdes Néoarchéens-Paléoprotérozoïques et de gneiss migmatitiques (Tucker et al. 1999; Kröner et al. 2000; Collins 2006; Roig et al. 2012). Sur cette unité repose l'unité de Tsaratanana composée de gneiss mafiques Néoarchéens-Paléoprotérozoïques (figure IV-4A ; Nicollet 1990 ; Goncalves 2002). Au Néoprotérozoïque, l'ensemble des terrains du centre de Madagascar est marqué par des intrusions calco-alcalines à basiques (la suite d'Imonora-Itsindro), datées entre 820 – 760 Ma avec un pic à 780 – 790 Ma (Handke et al. 1999 ; Tucker et al. 1999, 2014). Ces intrusions ont longtemps été interprétées comme reflétant un contexte d'arc continental lié à la fermeture de l'océan Mozambique (Guerrot et al. 1993; Handke et al. 1999; Tucker et al. 1999; Kröner et al. 2000; Bybee et al. 2010; Boger et al. 2014, 2015a; Archibald et al. 2016, 2017b; Armistead 2019) mais d'autres études proposent que ce magmatisme soit lié à un contexte de dilatation continentale (Kabete et al. 2006; Tucker et al. 2011a, 2014; Nédélec et al. 2016; Zhou et al. 2018). Enfin, la fermeture de l'océan Mozambique à la fin du Néoprotérozoïque entraîne la collision et l'accrétion des terrains, et la formation de grandes zones de cisaillement en lien avec la formation du Gondwana (Tucker et al. 1999, 2011b, 2014; Martelat et al. 2000, 2014; de Wit 2003; Fernandez et al. 2003; Goncalves et al. 2003; Boger et al. 2015a; Tang et al. 2018).

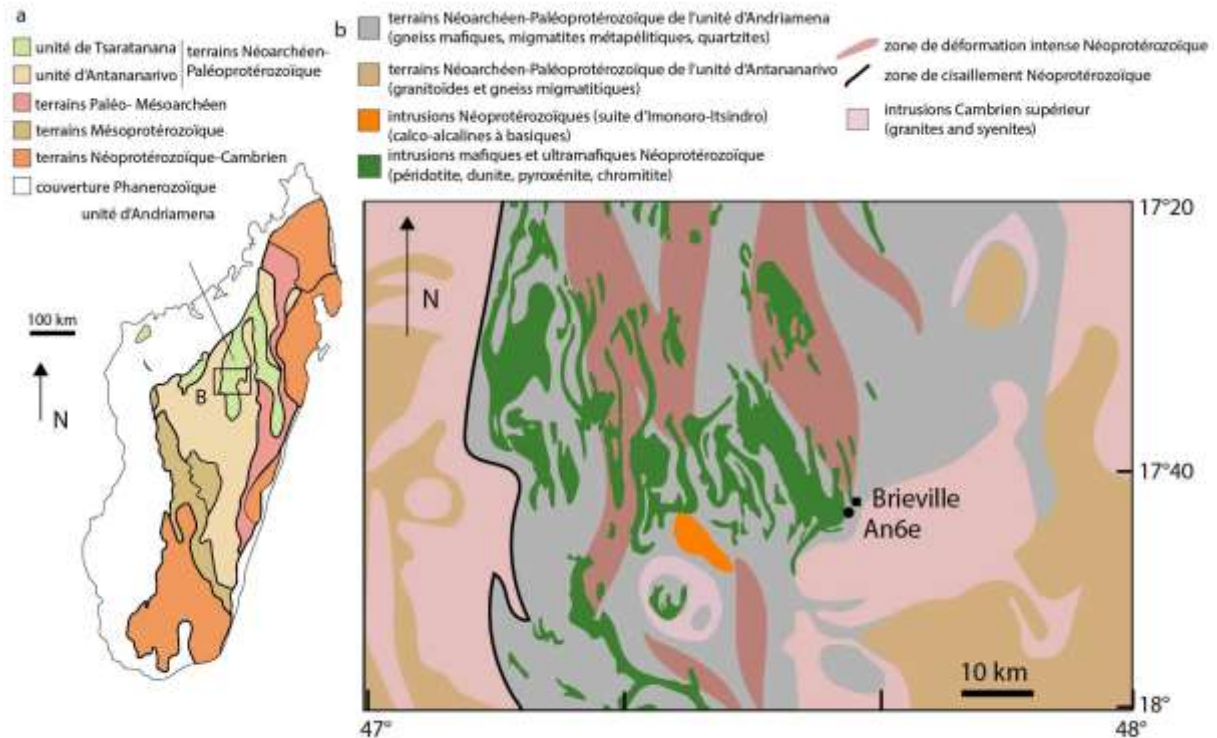


Figure IV-4: A : Carte des différentes unités tectoniques présentes à Madagascar d'après Archibald et al. (2016). B : Carte géologique de la région d'échantillonnage de la roche An6e dans l'unité d'Andriamena, compilée à partir des données de Goncalves et al. (2003), Rasolomanana et al. (2010), Nédelec et al. (2016) et Archibald et al. (2016).

L'unité de Tsaratanana est constituée des sous unités de Maevatanana, Aloatra-Beforona et d'Andriamena (figure IV-4A). L'unité d'Andriamena, où a été échantillonnée la roche An6e (figure IV-4B), est composée de gneiss mafiques et tonalitiques, de migmatites métapélitiques et de quartzite. Des occurrences de zircons et monazites discordants d'âges Néoarchéen à ~2,7 Ga et à 2,5 Ga sont reportées (Tucker et al. 1999; Goncalves 2002; Paquette et al. 2004; Kabete et al. 2006). L'âge à ~2,7 Ga est difficile à interpréter car les témoins texturaux ont été effacés mais pourraient correspondre à un ancien évènement métamorphique Néoarchéen. L'âge à ~2,5 Ga reflète un évènement métamorphique de UHT atteignant $1050 \pm 50^\circ\text{C}$ et $11,5 \pm 1,5 \text{ kbar}$ dont le trajet P-T suit un chemin horaire et un refroidissement quasi isobare (Nicollet 1990; Goncalves et al. 2004). Au Néoprotérozoïque, dans l'unité d'Andriamena, la forte activité magmatique est associée à un métamorphisme de HT ($850 - 900^\circ\text{C}$, ~7 kbar; Goncalves et al.

2004; Paquette et al. 2004). L'âge de ce métamorphisme est enregistré dans de nombreux grains de zircon et monazite discordants et concordants à ~790 Ma (Goncalves et al. 2004 ; Paquette et al. 2004). L'unité d'Andriamena est également marquée par des intrusions de roches mafiques à ultramafiques (figure IV-4B, péridotite, dunite, pyroxénite, chromitite) dont la mise en place reflète des conditions entre 4 – 5 kbar et 500 – 800°C ; Guerrot et al. 1993; Salpéteur et al. 1995; McDonald et al. 1999; Bybee et al. 2010). Ces intrusions sont datées par méthode U–Pb sur zircon à 787 ± 16 Ma et seraient temporellement corrélées à l'évènement métamorphique de HT Néoprotérozoïque (Guerrot et al. 1993), bien que certains auteurs aient suggéré qu'elles soient plus anciennes et que l'âge mesuré soit perturbé (Salpéteur, et al. 1995). Au Cambrien, en lien avec la collision continentale et la formation du Gondwana, l'unité d'Andriamena est affectée par un métamorphisme dans des conditions de 650 – 700°C et 5 – 7 kbar suivant un chemin P-T horaire (Goncalves et al. 2003). Cet évènement a été daté par microsonde électronique dans des monazites (Goncalves 2002 ; Goncalves et al. 2004 ; Paquette et al. 2004). La déformation associée se traduit par des zones de déformation très intense (figure IV-4B ; Goncalves et al. 2003). Les terrains sont également marqués par des intrusions de granite et syénite (figure IV-4B ; (Nédélec et al. 1995, 2016; Meert et al. 2001; Goodenough et al. 2010; Roig et al. 2012; Tucker et al. 2014). Il est communément accepté que l'unité d'Andriamena est une nappe allochtone sur l'unité d'Antananarivo qui s'est mise en place pendant le raccourcissement crustal au Cambrien supérieur comme en témoigne le contact mylonitique à l'ouest entre les deux unités (figure IV-4B ; Collins et al. 2000; Kröner et al. 2000; Collins and Windley 2002; Goncalves et al. 2003).

1.2.2. Pétrographie de l'échantillon An6e

L'échantillon An6e a été prélevé près du village de Brieville, au centre de l'unité d'Andriamena (figure IV-4). Cette roche mélanocrate a une composition chimique fortement magnésienne (Goncalves 2002). Les conditions d'affleurement étant relativement mauvaises

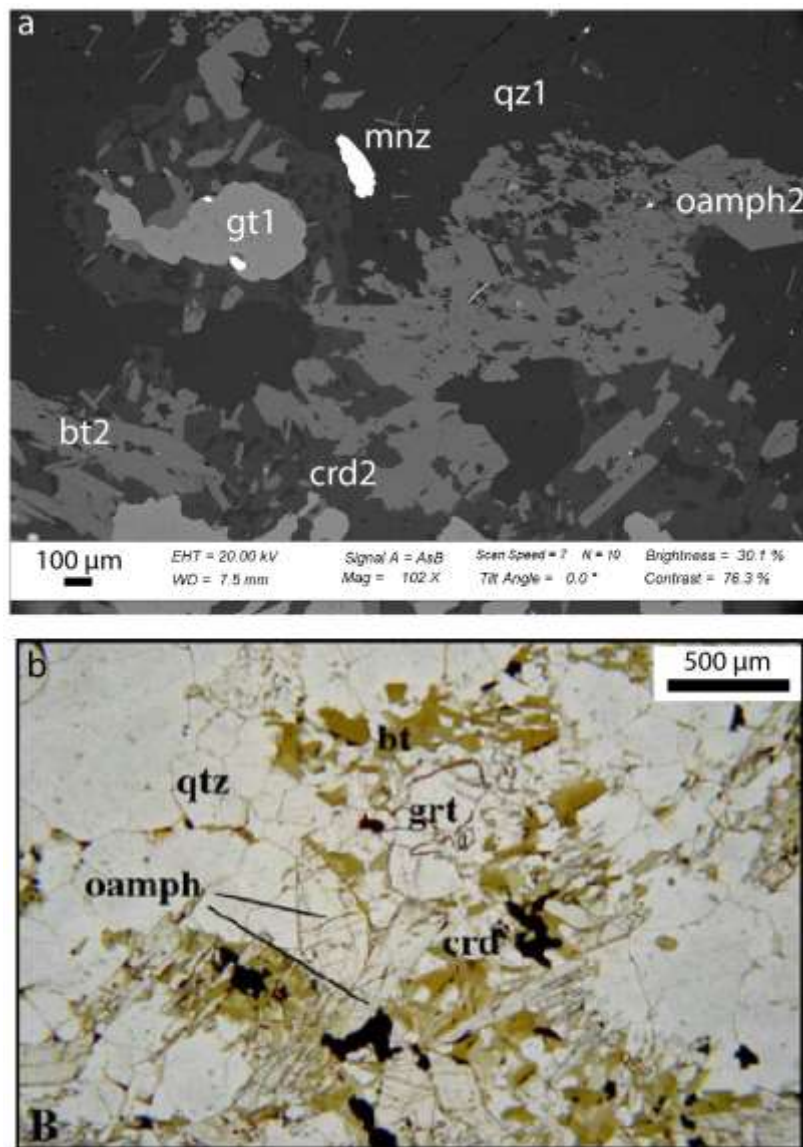


Figure IV-5: Paragénèse de l'échantillon An6e. A : image en électrons rétrodiffusés obtenue au microscope électronique à balayage montrant la paragénèse primaire à grenat (gt1) et quartz (qz1) et l'assemblage secondaire à orthoamphibole (oamph2), biotite (bt2) et cordiérite (crd2). B : photographie obtenue au microscope optique montrant les mêmes informations, tirée de la thèse de Goncalves (2002).

dans cette région, les caractéristiques structurales sont rares et peu détaillées. L'origine hypothétique du protolithe serait une roche sédimentaire contenant une proportion variable d'apports quartzeux et d'un composant provenant de l'altération hydrothermale de roches ultrabasiqes (type komatiite). La roche est composée de relique de grenat, d'orthopyroxène et de sillimanite ainsi que de quartz abondant à texture granoblastique (figure IV-5). Cet assemblage correspond au métamorphisme de UHT à la fin du Néoarchéen (Nicollet 1988;

Goncalves et al. 2004). Un second assemblage composé d'orthoamphibole, de cordiérite et de biotite se présente sous forme de texture coronitique entre le grenat et le quartz (figure IV-5) et correspond à la rétrogression qui a affecté la roche durant l'évènement Néoprotérozoïque, en lien avec la forte activité magmatique (Goncalves et al. 2004). L'échantillon An6e contient des zircons et de nombreux grains de monazites pouvant atteindre une centaine de microns. Les monazites sont observées en inclusion dans la paragenèse UHT et dans les textures coronitiques où elles peuvent contenir de nombreuses phases cristallines en inclusion. Au Cambrien, un dernier épisode métamorphique probablement lié à la circulation de fluides entraîne la cristallisation de surcroissances sur quasiment l'ensemble des grains de monazite (Goncalves 2002 ; Paquette et al., 2004).

1.3. Le bloc de Trivandrum, Kerala Khondalite Belt, Inde

1.3.1. Contexte géologique du bloc de Trivandrum

Le bloc de Trivandrum (Santosh et al. 2006; Collins et al. 2014) est un complexe gneissique orienté NW-SE, localisé au sud de l'Inde et fait partie de la Kerala Khondalite Belt (figure IV-6). Le bloc de Trivandrum est constitué principalement de gneiss du faciès granulite, notamment des gneiss migmatitiques à grenat-biotite-quartz-feldspath plutôt localisés au nord (figure IV-6) et des gneiss à grenat-cordiérite-sillimanite au sud, ainsi que des orthogneiss, des charnockites et des granulites à affinités mafiques plus localisés. Il est délimité au NE par la zone de cisaillement d'Archankovil (AKSZ) qui le sépare du bloc de Madurai du Sud composé de paragneiss. Au Sud-Ouest, il est délimité par le Nagercoil bloc composé de charnockite.

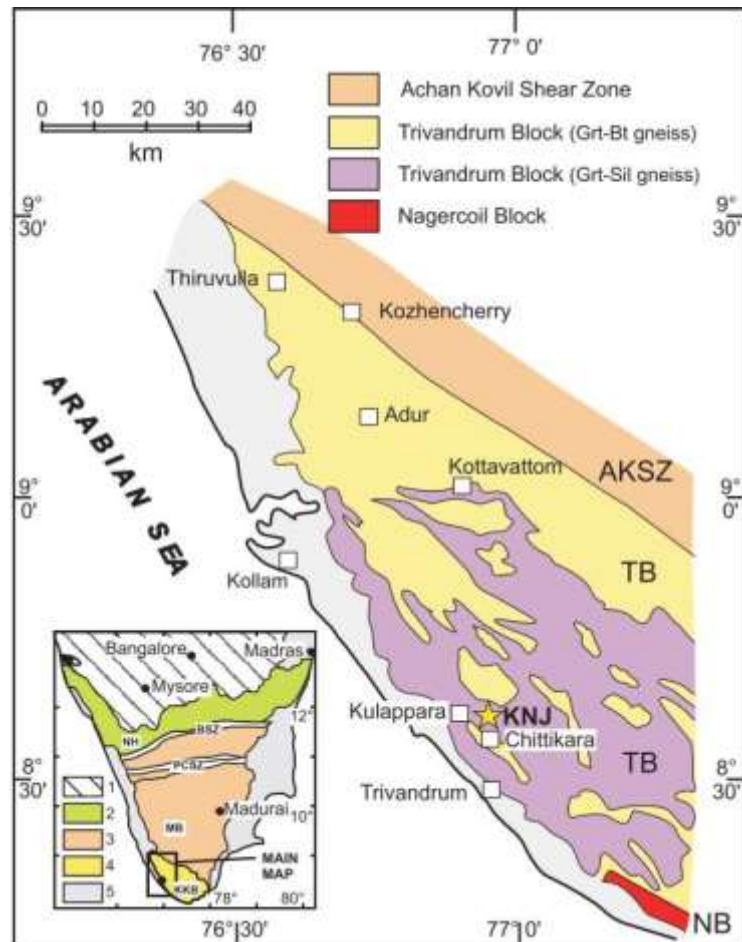


Figure IV-6: Carte géologique simplifiée de la Kerala Khondalite Belt au sud de l'Inde et la localisation de l'échantillon ED10 (KNJ) dans le Trivandrum Bloc, d'après Harley et Nandakumar (2016).

Les protolithes métasédimentaires du bloc de Trivandrum conservent des âges Sm-Nd Archéens (3,3 – 2,7 Ga ; Choudhary et al. 1992; Harris et al. 1994; Brandon and Meen 1995) à Paléoprotérozoïques (2,0 Ga ; Bartlett et al. 1998; Cenki et al. 2004). Les zircons dans des orthogneiss granitiques et des charnockites du bloc de Trivandrum indiquent des âges du Paléoprotérozoïque inférieur (2,1 – 1,7 Ga ; Whitehouse et al. 2014; Kröner et al. 2015). Basé sur la présence d'orthogneiss datés à 2,1 - 2,0 Ga et à 1,77 Ga, Kröner et al. (2015) ont en outre émis l'hypothèse que le bloc de Trivandrum pourrait être corrélé avec la ceinture khondalitique de Chine du Nord, une région qui enregistre un métamorphisme de haut grade au Paléoprotérozoïque inférieur entre 1,92 Ga Ma et 1,85 Ga Ma (Lobjoie et al. 2018). Des zircons discordants ont été datés dans l'échantillon ED10 étudié durant cette thèse et définissent un âge

Paléoprotérozoïque à 1923 ± 40 Ma. Les monazites présentent plusieurs populations d'âges U–Th–Pb obtenus à la microsonde à $\sim 1,8$ Ga et ~ 560 Ma (Harley and Nandakumar 2016). Les signatures chimiques des zircons témoignent d'une cristallisation à $\sim 1,9$ Ga dans des conditions d'anatexie dans des conditions minimales de 715°C contraintes par les teneurs en Ti dans les zircons (Harley and Nandakumar 2016). Les évidences pétrographiques de cet évènement métamorphique à $\sim 1,9$ Ga sont en partie ou totalement effacées par le métamorphisme Néoprotérozoïque-Cambrien mais d'autres occurrences d'âges similaires ont été obtenus notamment des âges U–Th–Pb obtenus par microsonde sur monazites à 1,97 Ga (Braun et al. 1998), à 1,9 Ga (Santosh et al. 2006) ou dans des zircons à 1,95 Ga (Shabeer et al. 2005) qui pourraient correspondre à des âges reliques de cet évènement. Enfin l'anatexie d'un orthogneiss a été mise en évidence à 1,89 – 1,85 Ga (Kröner et al. 2012; Whitehouse et al. 2014). La signification de cet évènement métamorphique à 1,9 – 1,8 Ga est encore très mal contrainte.

La structuration actuelle ainsi que l'essentiel des paragenèses métamorphiques observées dans le bloc de Trivandrum sont associées à la formation du supercontinent Gondwana au Néoprotérozoïque-Cambrien (570 – 515 Ma ; Braun et al. 1998; Braun and Kriegsman 2003; Cenko and Kriegsman 2005; Santosh et al. 2006, 2009; Collins et al. 2014; Clark et al. 2015; Johnson et al. 2015). Les conditions P-T de cet évènement ont été estimées entre $880 - 900^\circ\text{C}$ et 6 – 8 kbar (Nandakumar and Harley 2000; Braun and Bröcker 2004) allant jusqu'à des estimations de $> 950^\circ\text{C}$ et 12 kbar, basées sur des assemblages à spinel + quartz (Morimoto et al. 2004; Tadokoro et al. 2008). Les âges métamorphiques définis à partir des intercepts inférieurs des discordia U–Pb sur zircon et des bordures de zircon quasi-concordantes dans les orthogneiss se situent entre 570 – 515 Ma (Kröner et al. 2012, 2015; Whitehouse et al. 2014). De nombreuses études mettent en évidence deux populations d'âges sur zircon ou monazite entre 585 – 565 Ma et 545 – 515 Ma ce qui appuie l'hypothèse d'un évènement HT-UHT qui s'étale sur plusieurs millions d'années (au moins 40 voire 60 millions d'années ; Braun et al.

1998; Braun and Bröcker 2004; Cenki et al. 2004; Kröner et al. 2012, 2015; Collins et al. 2014; Whitehouse et al. 2014). Des âges à ~545 Ma et ~535 Ma ont été obtenus dans des zircons et monazites anatectiques échantillonnés près de Kulappara (figure IV-6; Harley and Nandakumar, 2014). Les modélisations thermodynamiques contraignent les conditions de métamorphisme dans la région de Kulappara (proche de la zone d'échantillonnage de ED10) entre 800 – 780 °C et 7 – 8 kbar à ~545 Ma (Harley and Nandakumar 2014, 2016).

1.3.2. Pétrographie de l'échantillon ED10

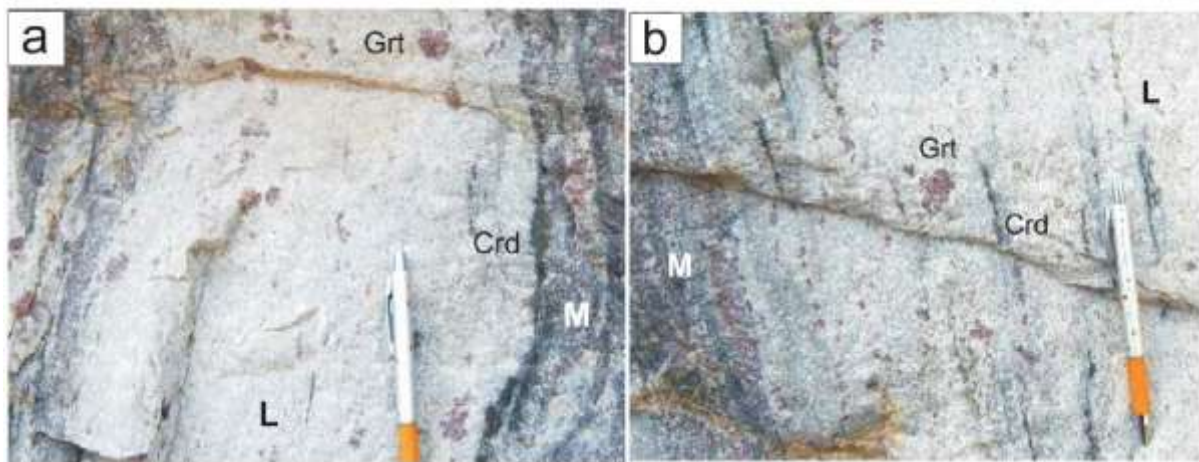


Figure IV-7: Photos de terrain des gneiss migmatitiques à l'affleurement dans la carrière de Kanjampara où a été échantillonné ED10, d'après Harley et Nandakumar (2016). La foliation gneissique est sub-verticale et marquée dans le mésosome (M) par l'allongement des cordiérites en alternance avec des lits de grenat. Le mésosome (M) est constitué de $Gt + Sil + Crd + Ilm$ et contient des veines de leucosome de quelques centimètres de largeur. Les leucosomes (L) forment des poches de plusieurs centimètres à plusieurs décimètres de large composé d'un assemblage quartzo-feldspathique typique. Les leucosomes contiennent également des porphyroblastes de grenat et des lentilles de cordiérite parallèle à la foliation gneissique. Stylo de 12 cm pour l'échelle.

L'échantillon ED10 est un leucosome qui est un sous échantillon de la roche KNJ (Harley and Nandakumar, 2016) et provient de la carrière de Kanjampara qui est constituée de paragneiss typiques du bloc de Trivandrum. Les roches sont migmatitiques et les mésosomes sont constitués d'un assemblage à grenat, cordiérite, sillimanite, biotite, feldspath potassique, quartz et oxydes de fer. Une foliation gneissique est présente, marquée par l'allongement des grenats, de la cordiérite et de la sillimanite dans les mésosomes (figure IV-7). Les leucosomes forment des poches de plusieurs centimètres à plusieurs décimètres de large (figure IV-7). Les

leucosomes sont constitués d'un assemblage classique à feldspath potassique, plagioclase et quartz ainsi que de rare sillimanite et contiennent des porphyroblastes de grenat ainsi que des lentilles de cordiérites qui présentent un allongement parallèle à la foliation gneissique (figure IV-7). Les conditions P-T estimées pour l'échantillon ED10 sont de 5,3 – 6,6 kbar et 800 – 850°C (Harley and Nandakumar, 2016).

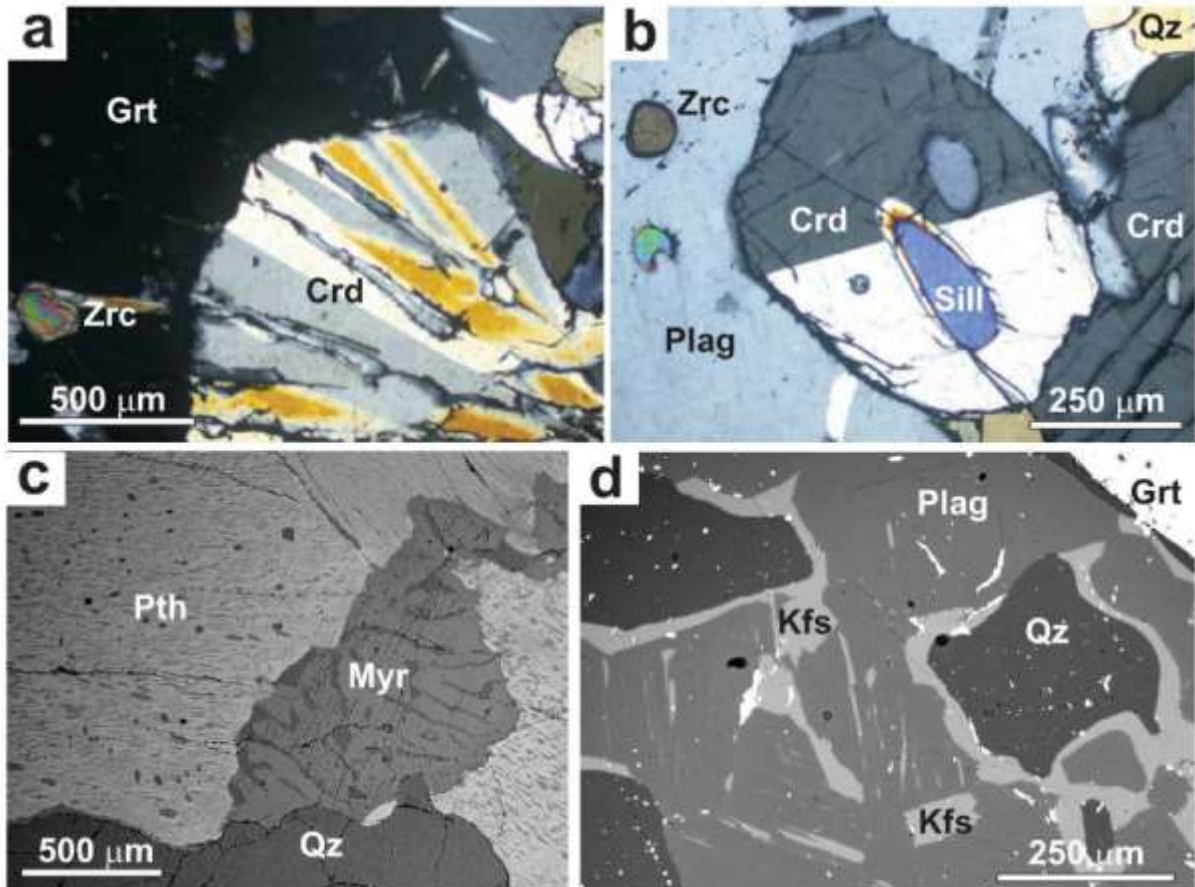


Figure IV-8: Paragénèse de l'échantillon ED10, d'après Harley et Nandakumar (2016). A : photographie obtenue au microscope optique montrant un grenat en partie remplacé par de la cordiérite. B : Photographie obtenue au microscope optique d'une cordiérite contenant une inclusion de sillimanite. C : image en électrons rétrodiffusés d'un feldspath perthitique en partie remplacé par de la myrmékite. D : image en électrons rétrodiffusés montrant les couronnes de feldspaths potassiques entre le quartz et le plagioclase.

A l'échelle de la lame mince, l'échantillon ED10 contient des feldspaths perthitiques, des feldspaths potassiques, des plagioclases, du quartz, de la cordiérite et du grenat. Les grenats sont larges (5 mm de diamètre) et partiellement entourés ou remplacés par un symplectique à quartz et cordiérite (figure IV-8). La cordiérite contient parfois de rares inclusions de sillimanite

(figure IV-8). Les feldspaths perthitiques semblent être partiellement remplacés par de la myrmékite (figure IV-8). Les plagioclases, feldspaths potassiques et le quartz forment une texture granoblastique polygonale à lobée. Le feldspath potassique se manifeste parfois sous forme de couronne (20 μm) entre le quartz et le plagioclase à proximité des grenats (figure IV-8). De larges et nombreux cristaux de zircon et monazite sont présents, les monazites étant largement supérieures à 200 μm . Les grenats contiennent des zircons en inclusion mais sont exempts de monazite qui se trouvent dans la matrice quartzo-feldspathique et qui peuvent-elles même contenir des zircons en inclusion.

2. Objets d'étude : les cristaux de monazite

Ces échantillons ont été réétudiés durant cette thèse, en partant de l'étude à l'échelle de la lame mince jusqu'à l'échelle nanométrique avec de nombreuses techniques analytiques (MEB, LA-ICP-MS, SIMS, EMPA, MET, SAT). Ces techniques ont été utilisées pour caractériser les grains de monazite afin de comprendre la ou les raison(s) pour la(les)quelle(s) les chronomètres U–Pb et Th–Pb sont perturbés. A ce jour, l'état d'avancement de la caractérisation de ces échantillons est différent. Les monazites d'Antarctique ont fait l'objet d'une caractérisation complète de l'échelle du grain jusqu'à l'échelle nanométrique à travers une étude texturale et isotopique. Les monazites de Madagascar ont déjà fait l'objet d'une caractérisation texturale poussée (Goncalves 2002 ; Paquette et al. 2004 ; Goncalves et al. 2005) jusqu'à l'échelle nanométrique (Seydoux Guillaume et al. 2003) qui a été complétée par une caractérisation isotopique à l'échelle nanométrique avec des analyses en SAT durant cette thèse et de nouvelles observations au MET. A ce jour des analyses isotopiques *in-situ* à la sonde ionique sont encore attendues (qui seront probablement réalisées début mai 2022). Enfin les monazites d'Inde ont fait l'objet d'une caractérisation texturale détaillée à l'échelle micrométrique et des analyses de datation microsonde ont été réalisées en complément des données déjà publiées sur ces cristaux (Harley and Nandakumar 2016). La partie caractérisation isotopique *in-situ* à l'échelle

Tableau IV-1 : Tableau récapitulatif des précédents travaux réalisés sur les différents échantillons ainsi que les analyses réalisées pendant cette étude. *N* = nombre de grain, *n* = nombre d'analyse. Voir aussi base de données.

5037 (Complexe du Napier, Antarctique)	
<i>Précédents travaux sur l'échantillon 5037</i>	
<i>référence</i>	<i>méthode</i>
Black et al., 1984	· ID-TIMS sur multi grains (n=10)
<i>Analyses réalisées durant cette thèse</i>	
- 4 lames minces de l'échantillon 5037	
- caractérisation texturale détaillée de 40 grains (MO et MEB, voir tableau 1 chapitre VII)	
- EMPA composition chimique (n=245, N=38, voir annexe 3 chapitre VII)	
- EMPA datation chimique (n=96, N=26, voir annexe G chapitre VI)	
- EBSD sur les grains Mnz13 et Mnz25 (voir chapitre VII)	
- mesures isotopiques par LA-ICP-MS (n=74, N=24, voir annexe F chapitre VI)	
- mesures isotopiques par SIMS (n=15, N=5, voir annexe E chapitre VI)	
- MET sur 3 grains (localisation figure IV-10): dans la matrice Mnz25 (3 coupes FIB; FIB1 sur une grosse inclusion de galène; FIB2 dans le cœur au niveau d'une bande riche en Th, FIB3 dans la bordure), en incl. dans un gt Mnz4 (1 coupe FIB5 dans le coeur) et en incl. dans un qz Mnz17 (1 coupe FIB4 dans le grain)	
- SAT sur 3 grains (localisation figure IV-10 et figure VI-2): dans la matrice Mnz25 (8 points visant: le cœur [M15], une bande riche en Th [M16], une galène dans le coeur[M17], une galène dans la bordure [M18, M20], la bordure [M19, M22], une macle [M21]), dans la matrice MzA2 (5 points visant: une galène [M6], le cœur [M5], la bordure [M3 et M2]), en incl. dans un qz Mnz17 (1 pointe visant une zonation de croissance [M3'])	
An6e (Unité d'Andriamena, Madagascar)	
<i>Précédents travaux sur l'échantillon An6e</i>	
<i>référence</i>	<i>méthode</i>
Goncalves 2003 (Thèse)	· caractérisation texturale détaillée de 28 grains · EMPA datation chimique et composition (n=483, N=28) · ID-TIMS sur mono grain (n=N=12)
Seydoux-Guillaume et al., 2003	· MET sur 2 grains : M13 et M26 (M13' et M26" dans Goncalves 2003) + données non publiées sur M11'-10 (M11-10 dans cette thèse)
Paquette et al., 2004	· idem Goncalves 2003
Goncalves et al., 2005	· datation par cartographie chimique sur le grain M26
<i>Analyses réalisées durant cette thèse</i>	
- 4 lames épaisses (An6e-0, An6e-1, An6e-3, An6e-8) + 1 lame mince (An6e-2) + 1 sucre	
- caractérisation texturale de ~100 grains (MEB)	
- EMPA datation chimique (n=51, N=17, voir annexe C chapitre VIII)	
- MET sur 4 grains (localisation figure IV-12 et annexe A chapitre VIII): en incl. dans le qz M13 (1 coupe FIB), en incl. dans le gt M11-10 (1 coupe FIB), dans la texture coronitique M6 (1 coupe) et en incl. dans le gt M15 (1 coupe), respectivement M13', M11'-10, M6 et M15' de Goncalves (2003)	
- SAT sur 3 grains (localisation figure IV-12 et annexe A chapitre VIII): M13 (3 points dans le cœur: 3263, 3272 et 3273), M11-13 (3 points visant: les surcroissances [14060 et 14061] et une dans le grain [14058]) et M11-10 (1 pointe dans le grain: 14126)	
ED10 (Kerala Khondalite Belt, Inde)	
<i>Précédents travaux sur l'échantillon ED10</i>	
<i>référence</i>	<i>méthode</i>
Harley et Nandakumar, 2016	· EMPA datation chimique et composition (n=60, N=10) · SIMS trace (n=N=7)
<i>Analyses réalisées durant cette thèse</i>	
- 3 lames de l'échantillon ED10 + 1 sucre	
- caractérisation texturale d'une 30 ^{ème} de grains	
- EMPA datation chimique (n=42, N=9, voir annexe A chapitre IV)	

micrométrique et nanométrique n'a pas pu être réalisée au cours de cette thèse. Un tableau récapitulatif des différentes analyses réalisées sur ces échantillons au cours de précédents travaux et durant cette thèse a été réalisé (tableau V-1 et base de donnée dont un aperçu est disponible en annexe A).

2.1. Monazites de l'échantillon 5037

Quarante grains de monazite ont été observés au MEB parmi 4 lames minces de la roche 5037, les compositions de 38 grains ont été mesurées par EMPA, 26 grains ont été datés par EMPA, 24 grains ont été analysés par LA-ICP-MS et 5 grains ont été datés par SIMS. Une caractérisation à l'échelle nanométrique à travers des analyses en MET et à la SAT a été réalisée sur 4 grains (Mnz25, Mnz17, Mnz4 et MzA2 ; tableau IV-1).

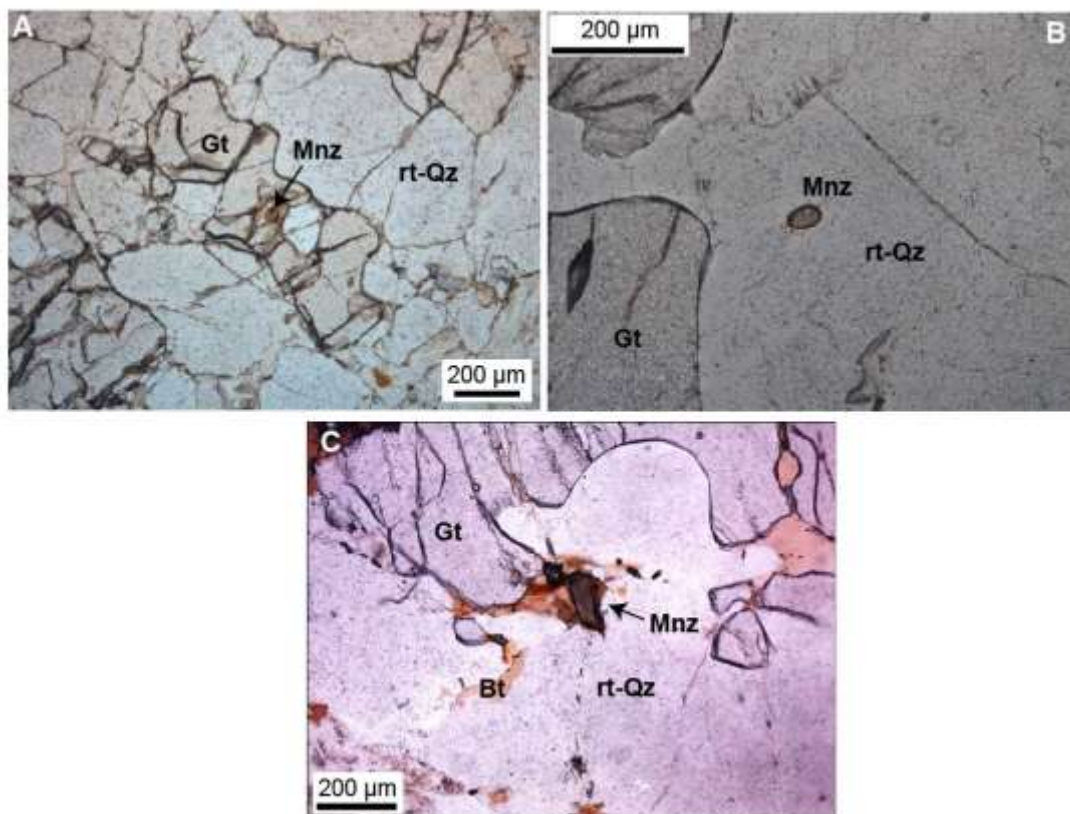


Figure IV-9: Photographies au microscope optique des monazites de l'échantillon 5037 qui sont localisées dans le grenat (A), dans le quartz à baguette de rutile (B) ou dans la matrice aux joints de grain à côté de biotite (C). Les monazites présentent des couleurs sombres marron foncé à marron clair.

Les grains de monazite étudiés ($\varnothing > 20 \mu\text{m}$) de l'échantillon 5037 sont localisés dans les porphyroblastes de grenat, dans la sillimanite ou le quartz à baguette de rutile où ils sont généralement bordés par des fissures. Certains grains sont dans les couronnes de plagioclase qui entourent le grenat ou la sillimanite, ou situés dans la matrice au sens large, c'est-à-dire aux joints de grains dans la matrice recristallisée ou en inclusion dans des biotites secondaires. Les fissures autour des monazites localisées dans la matrice sont dans certains cas comblées par des oxydes de fer. Les grains de monazite présentent des teintes différentes, plutôt sombres (marrons) ou claires (grises ou jaunes, figure IV-9). Les grains de monazite ont des tailles variables entre 20 et 250 μm et des formes variables allant de ronds (plutôt les grains en inclusion dans le grenat et le quartz) à des formes allongées et sub-automorphes (plutôt les grains dans la matrice ; figure IV-10). Les observations au MEB montrent la présence de caractéristiques texturales diversifiées à l'intérieur des grains, mises en évidence par des variations de contraste sur les images en électrons rétrodiffusés (*back scattered electron BSE*) qui traduisent des variations de composition chimique. Les caractéristiques texturales peuvent être des zonations de croissance, des zonations oscillatoires, la présence d'un cœur et d'une ou de plusieurs bordures et la présence de fines lignes formant un maillage plus ou moins rectiligne (figure IV-10). Les images BSE révèlent également la présence de structures sub-micrométriques rondes ($\varnothing < 500 \text{ nm}$) dans tous les grains et dans tous les domaines, qui sont soit des inclusions contenant un matériel de plus faible densité et qui s'apparentent à une porosité (les points sombres sur les images BSE), soit des inclusions contenant un matériel plus dense (les points clairs sur les images BSE ; figure IV-10). Ces grains de monazite font l'objet d'une caractérisation texturale détaillée de l'échelle micrométrique à nanométrique chapitre VII et qui correspond à un article en cours de préparation qui sera soumis à *Contributions to Mineralogy and Petrology*.

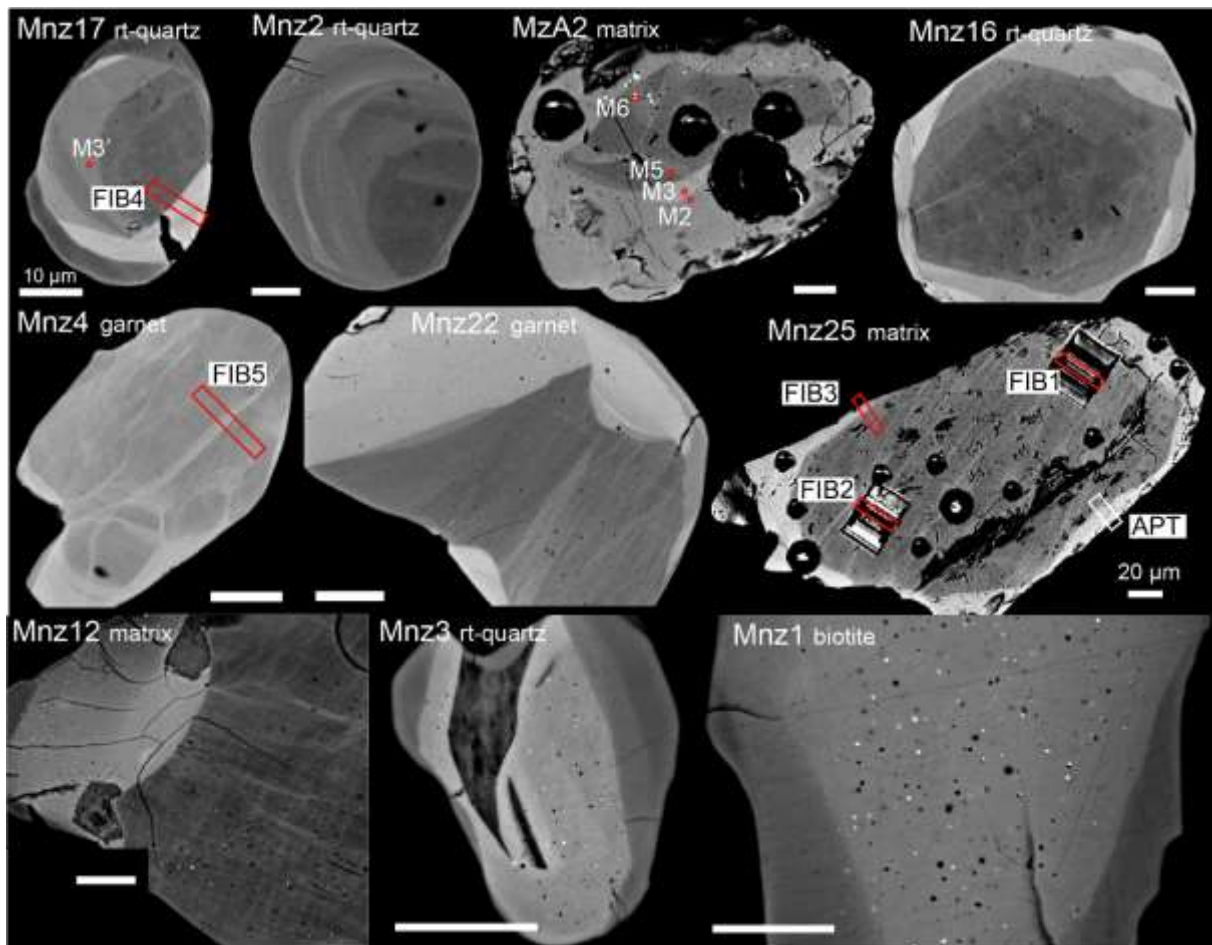


Figure IV-10: Images BSE des monazites de l'échantillon 5037. Les grains présentent des textures diverses qui ne sont pas liées à la position pétrographique des grains (indiquée sur l'image pour chaque grain) ; des zonations de croissance (Mnz17), des zonations oscillatoires (Mnz2), un cœur entouré d'une large bordure (MnzA2) ou de plusieurs domaines formant une bordure (Mnz16), des lignes plus claires formant un quadrillage plus ou moins rectilignes dans les cœurs (Mnz16, Mnz4, Mnz22, Mnz25, Mnz12) et qui peuvent traverser les bordures (Mnz4) ainsi qu'une porosité plus ou moins développée qui se manifeste par la présence d'inclusions sombres sub-micrométriques ($\text{\O} < 500 \text{ nm}$, Mnz2, Mnz16, Mnz22, Mnz12, Mnz3, Mnz1) et la présence d'inclusions claires ($\text{\O} < 500 \text{ nm}$) plus ou moins larges dans les cœurs ou les bordures (Mnz12, Mnz3, Mnz1). Rt-quartz = quartz à baguette de rutile, matrix = matrice quartzo-feldspathique. Echelles = 10 μm .

Les monazites d'Antarctique ont été datées par ID-TIMS sur multi grains par Black et al. (1984). Les dates mesurées sont discordantes et s'étalent le long d'une discordia qui définit deux intercepts à 2429 et 1087 Ma (figure IV-11). Les données forment 3 groupes isotopiques distincts qui reflètent les 3 groupes de couleur de monazite, marron, jaune et gris, déterminés au microscope optique. Ces 3 groupes de monazite présentent des compositions chimiques similaires (Black et al. 1984). Malgré les contraintes pour la préparation des échantillons pour le TIMS (broyage, séparation) qui entraîne la perte de l'information sur la position texturale des

grains de monazite analysés, Black et al. (1984) ont pu relier la couleur des grains de monazite à leur position pétrographique (tableau IV-2). Les grains de monazite en inclusion dans le grenat ou le quartz à baguettes de rutiles sont majoritairement marrons, et les grains de monazites localisés dans la matrice sont essentiellement clairs (jaunes et gris ; tableau IV-2). Le pourcentage de perte en Pb^* semble être lié à la position pétrographique des monazites : les monazites incluses dans le grenat et le quartz sont plus proches de l'intercepte supérieur et apparaissent donc moins perturbées que les grains clairs. Une caractérisation isotopique détaillée des monazites de l'échantillon 5037, jusqu'à l'échelle nanométrique est réalisée chapitre VI pour déterminer la/les cause(s) de la perturbation des chronomètres dans ces grains. Ce chapitre correspond à un article accepté avec modifications dans le journal *Earth and Planetary Science Letters*.

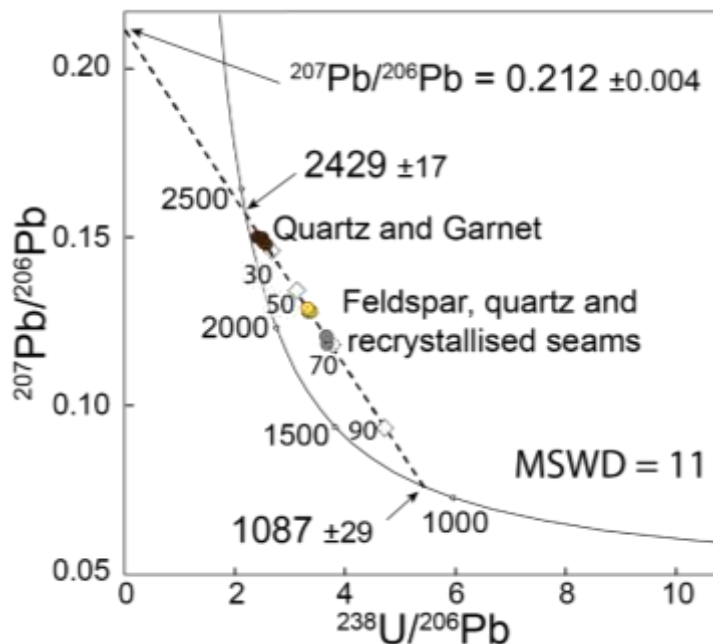


Figure IV-11: Données isotopiques U-Pb obtenues par ID-TIMS de Black et al. (1984) montrant la dispersion des données dans un diagramme Tera-Wasserburg et les 3 groupes isotopiques qui correspondent aux 3 groupes de couleur de grain (marron, jaune et gris) et à la position texturale des monazites. Les monazites sombres sont en inclusion dans le grenat et le quartz à baguette de rutilite et les monazites claires sont dans la matrice. Chaque analyse correspond à plusieurs grains de monazite.

Tableau IV-2: Tableau récapitulatif des couleurs des grains de monazite en fonction de leur position pétrographique d'après Black et al. (1984).

	Grenat	Feldspath	Quartz	Sillimanite	Biotite	Joins recristallisés
Nombre de grains marrons	39	12	37	2	6	11
nombre de grains clairs (jaune et gris)	4	10	10	1	6	22

2.2. Monazites de l'échantillon An6e

Cinq lames de l'échantillon An6e issues de la thèse de Goncalves (2002) ont été ré-étudiées (An6e-0 et An6e-1, 3, 8 qui sont des lames épaisses) et une lame a été préparée pour cette thèse (An6e-2). Une centaine de grains ont été observés au MEB parmi ces lames, et 17 grains ont été datés par microsonde électronique dans la lame An6e-2. Les données de datation par microsonde (483 analyses sur 28 grains) et ID-TIMS (12 grains) de Goncalves (2002) et Paquette et al. (2004) ont été intégrées à la base de données (Annexe A). Cinq grains (M13, M11-10, M11-13, M6 et M15) ont été caractérisés jusqu'à l'échelle nanométrique à travers des analyses MET et SAT. Certaines coupes FIB préparées et étudiées par Seydoux-Guillaume et al. (2003) ont été ré-analysées durant cette thèse (dans les grains M13 et M11-10) et d'autres ont été préparées (dans les grains M6 et M15).

Les monazites de l'échantillon An6e se trouvent soit dans le quartz, soit dans le grenat, soit dans des textures coronitiques à orthoamphibole, cordiérite et biotite (figure IV-12). Les grains de monazite sont très abondants dans cette roche et présence des tailles variables entre 10 – 200 μm . Ils présentent des formes variables allant de ronds (plutôt les grains en inclusion dans le grenat et le quartz) à des formes polygonales et automorphes (plutôt les grains dans les textures coronitiques et le quartz). Les observations au MEB montrent des variations de contraste dans les grains qui traduisent la présence de plusieurs domaines chimiques notamment des cœurs marqués par des contrastes clairs (plus ou moins homogènes) et des surcroissances qui sont marquées par des contrastes plus sombres (figure IV-12). Des structures sub-micrométriques

($\varnothing < 500$ nm) sont présentes dans les cœurs et marquent une porosité sous forme d'inclusions sombres contenant des éléments de faible densité ainsi que la présence d'inclusions claires contenant des éléments de plus forte densité (figure IV-12).

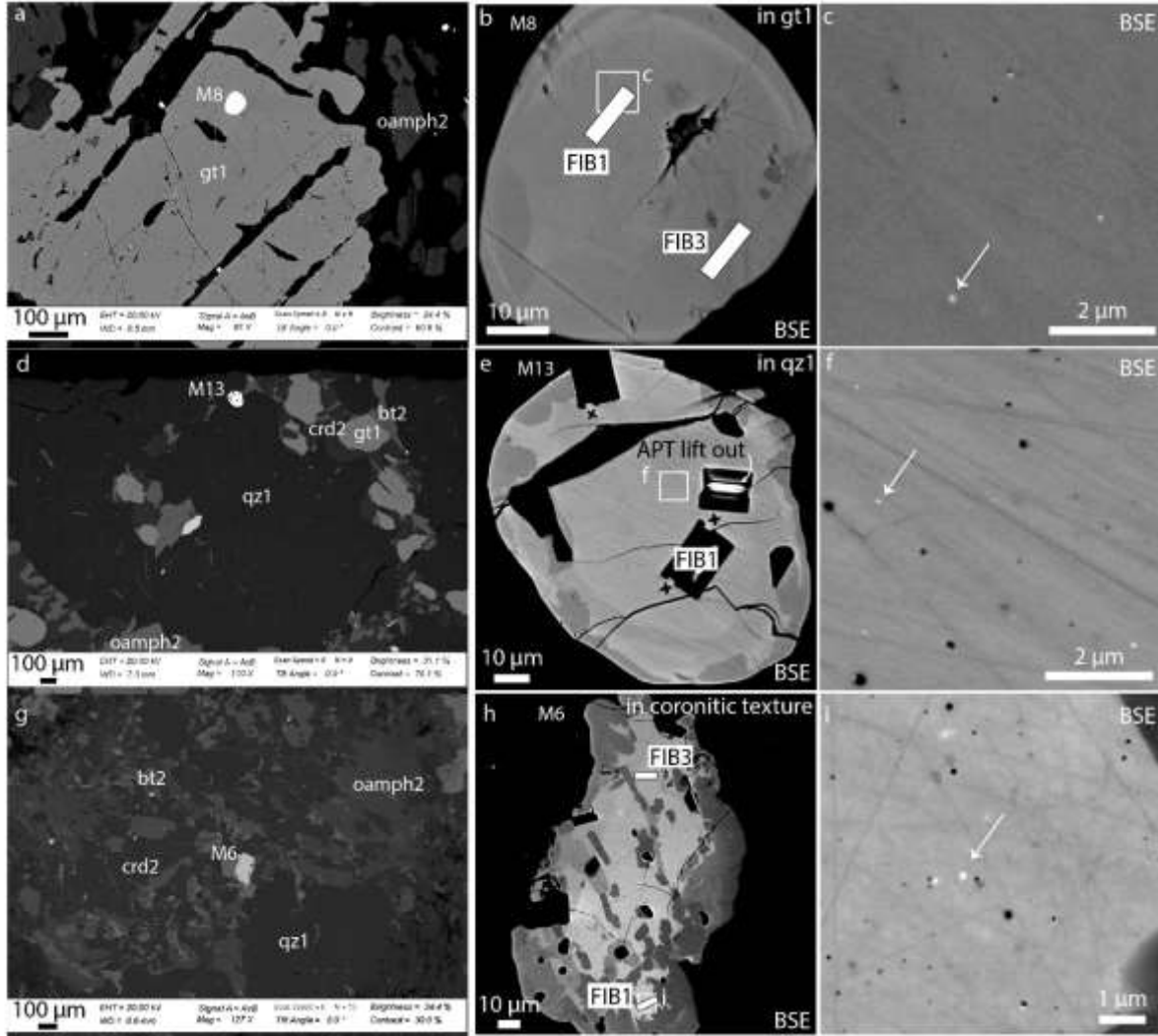


Figure IV-12: Images BSE des monazites M15, M13 et M6 dans l'échantillon An6e. a, d, g : localisation des grains de monazite qui sont soit dans le grenat (a), soit dans le quartz primaire (d) soit dans les textures coronitiques à orthoamphibole, cordiérite et biotite (g). Les grains en inclusion ont des formes arrondies (b, e) et présentent des surcroissances plus sombres sur les bords tandis que les grains dans les textures coronitiques ont des formes xénomorphes et présentent de nombreuses surcroissances plus sombres présentes jusque dans le cœur (h). Des inclusions (apparaissent en noir) sont parfois présentes dans les grains de monazite (e, h). Les cœurs des monazites présentent tous, quelle que soit leur position pétrographique, une porosité plus ou moins développée ($\varnothing < 500$ nm) qui se manifeste par des inclusions sombres (c, f, i) et des inclusions claires de taille sub-micrométrique ($\varnothing < 500$ nm, flèches blanches c, f, i). gt1 = grenat primaire, qz1 = quartz primaire, oamph2 = orthoamphibole secondaire, crd2 = cordiérite secondaire, bt2 = biotite secondaire.

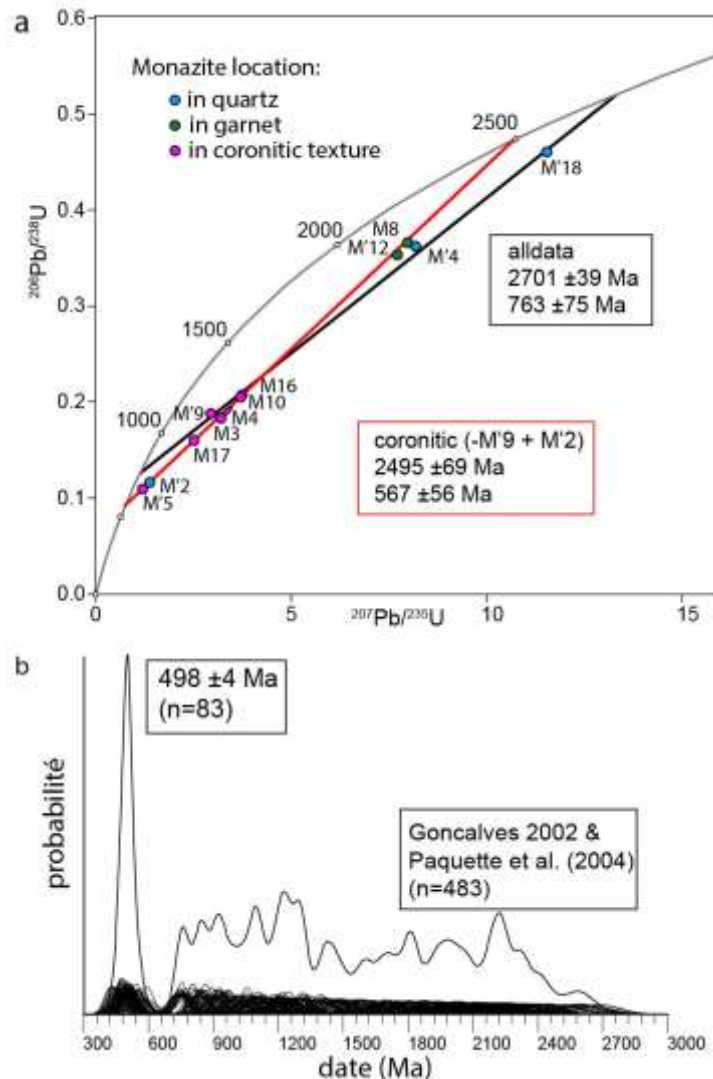


Figure IV-13: Résultats de datation sur les monazites de An6e tirées de Goncalves 2002 et Paquette et al. (2004). a : Données isotopiques U-Pb obtenues par ID-TIMS montrant la discordance des monazites et leur dispersion selon plusieurs discordia dans un diagramme concordia. Chaque point correspond à un grain de monazite. L'ensemble des données forme une discordia (noire) définie par un intercepte supérieur à 2701 ± 39 Ma et un intercepte inférieur à 763 ± 75 Ma. Les données les moins discordantes sont obtenues dans les monazites qui sont en inclusion dans le grenat et le quartz (M'2 exclue). Les données les plus discordantes obtenues dans les monazites qui se trouvent dans les textures coronitiques à orthoamphibole, cordiérite et biotite (incluant M'2 et excluant M'9) forment une discordia (rouge) qui est définie par un intercepte supérieur à 2495 ± 69 Ma et un intercepte inférieur à 567 ± 56 Ma. b : Données de datation microsonde de Goncalves 2002 et Paquette et al. (2004). Les données sont représentées par des courbes gaussiennes (erreurs à 95 %). La densité de probabilité (Kernel density estimation) est représentée par une courbe plus épaisse. Les dates donnent un pic statistique très bien défini à 498 ± 4 Ma (n=83). Le reste des dates obtenues s'étalent entre 750 et 2700 Ma.

Les monazites de Madagascar ont fait l'objet de plusieurs études (Goncalves 2002 ; Seydoux-Guillaume et al. 2003 ; Paquette et al. 2004 ; Goncalves et al. 2005). Une méthode de prélèvement par *micro-drilling* directement sur les lames minces épaisses (~ 100-150 μm

d'épaisseur) de la roche An6e a été utilisée ce qui permet d'identifier directement la position pétrographique du grain analysé (Goncalves 2002 ; Paquette et al. 2004). Les données provenant de 12 grains sont discordantes et forment plusieurs droites discordia (figure IV-13a ; Paquette et al., 2004). L'intensité de perturbation des chronomètres apparait, liée à la position texturale des monazites avec les grains ayant subi le moins de perte en Pb qui sont en inclusion dans le quartz ou le grenat (e.g. M'18 ; figure IV-13a). Les données historiques de datation *in-situ* par microsonde électronique sur 28 grains forment un pic statistique à 498 ± 4 Ma et correspondent aux données obtenues dans les surcroissances ($n = 83$, figure IV-13b ; Goncalves 2002 ; Paquette et al. 2004). Le reste des données de datation s'étale entre 750 et 2700 Ma (figure IV-13b). Une caractérisation texturale et isotopique détaillée de l'échelle micrométrique à nanométrique de ces grains et les implications sur l'histoire géologique de la région font l'objet d'un article en cours de préparation pour *Journal of Metamorphic Geology* chapitre VIII.

2.3. Monazites de l'échantillons ED10

Les monazites d'Inde proviennent de l'échantillon ED10 (3 lames) qui a été préalablement étudié par Harley et Nandakumar (2016). Une trentaine de grains ont fait l'objet d'une étude texturale au microscope optique et au MEB et 9 grains ont été datés par microsonde électronique pour comparer les résultats de datation microsonde à ceux obtenus par Harley et Nandakumar (2016).

Les cristaux de monazite dans cet échantillon ont des tailles largement supérieures à 150 μm et sont localisées au contact de grain de quartz-feldspath ou quartz-cordiérite (figure IV-14a-d). Les cristaux de monazite peuvent contenir des zircons en inclusion (figure IV-14e). La plupart des grains présentent des « taches » brunes au microscope optique (figure IV-14e, f). Les observations au MEB montrent des variations de contraste qui traduisent des variations

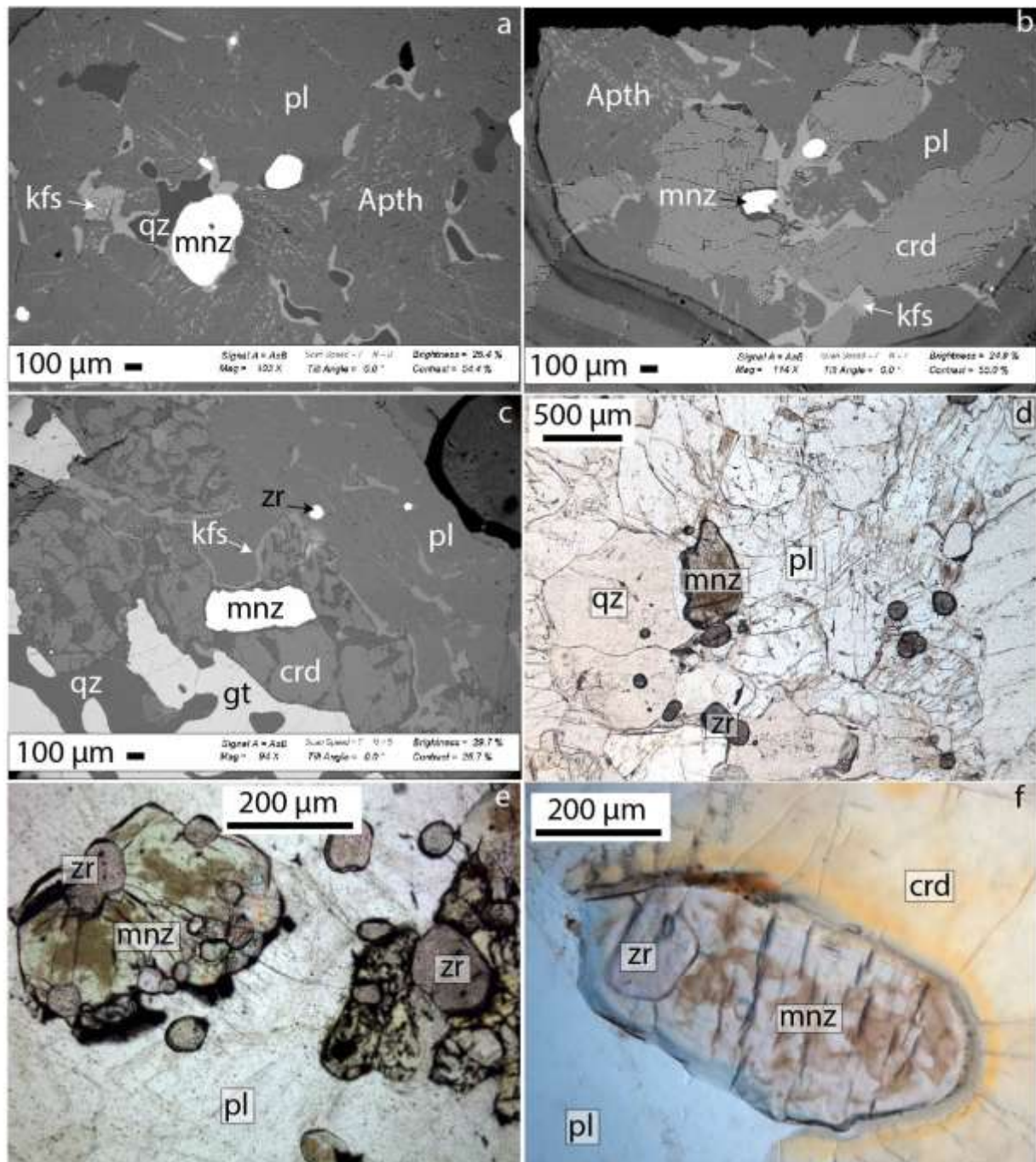


Figure IV-14: Photos au microscope optique et au microscope électronique à balayage (BSE) des grains de monazite dans l'échantillon ED10 et de leur position pétrographique. Les monazites sont localisées dans la matrice quartzo-feldspathique aux joints de grain entre le quartz et le plagioclase (a, d) ou au contact de la cordiérite (b, c) qui présente alors un halo jaune dû à l'irradiation des éléments radioactifs U et Th présents dans la monazite (f). A noter la présence de nombreux zircons rosâtres (e) au contact des monazites (d) ou en inclusion dans les monazites (e, f). Les monazites présentent des domaines internes marrons en lumière non analysée (e, f). Aph = anti-perthite, crd = cordiérite, gt = grenat, kfs = feldspath potassique, mnz = monazite, pl = plagioclase, qz = quartz, zr = zircon

chimiques formant des textures lobées et arrondies (figure IV-15). Harley et Nandakumar (2016) notent la présence d'une porosité dans les grains de monazite qui a été confirmée par des observations au microscope électronique à balayage (inclusions sombres sur les images BSE) et qui s'accompagne de la présence d'inclusions claires sub-micrométriques contenant des éléments de forte densité (figure IV-16). Cette porosité et ces inclusions sont présentes seulement dans certains domaines qui correspondent aux « taches » brunes observées au microscope optique. Les domaines avec et sans inclusion peuvent former des textures imbriquées et entremêlées en une sorte de réseau ramifié (figure IV-16a, b). Les inclusions et la porosité s'alignent dans certains cas et forment alors des structures rectilignes (figure IV-16d, f).

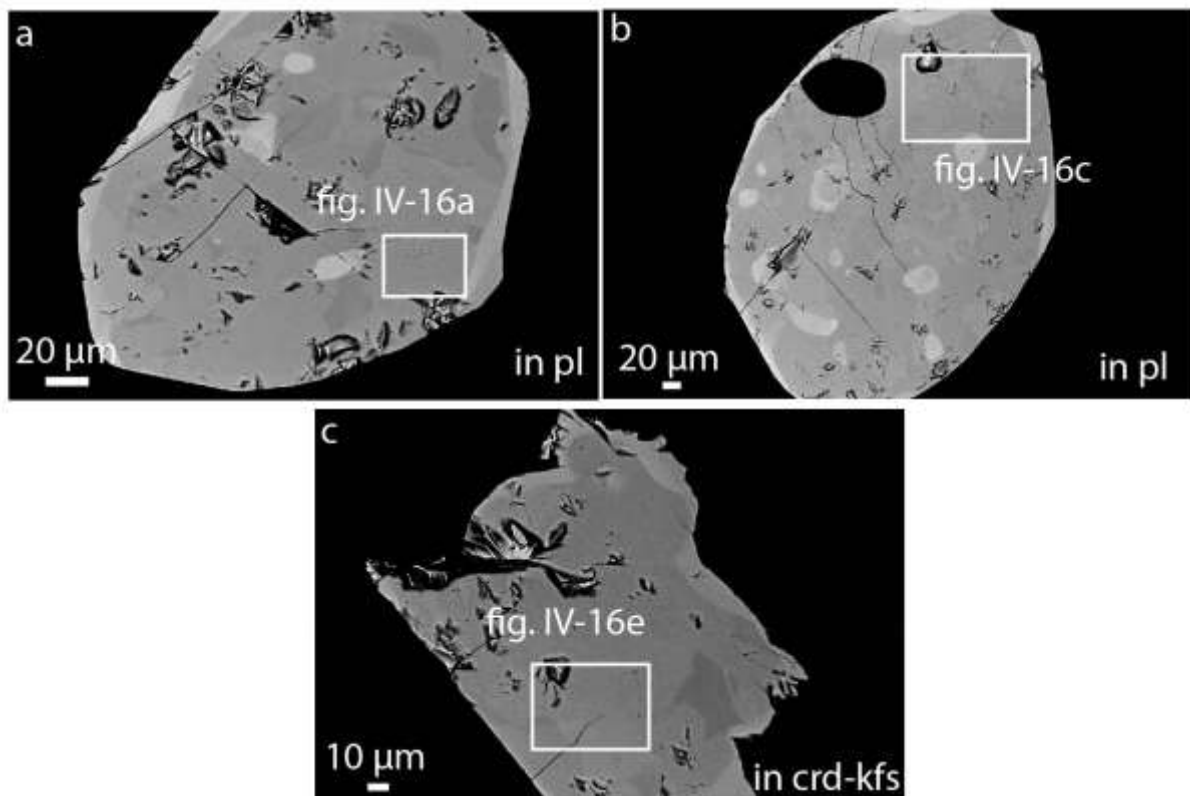


Figure IV-15: Images BSE des monazites de l'échantillon ED10. Les grains a et c correspondent respectivement aux monazites sur les images BSE a et b figure IV-14. Les grains de monazites sont larges ($> 150 \mu\text{m}$) et présentent des domaines internes marqués par des différences de contraste à texture lobée, incurvée et arrondie. In crd-kfs = position texturale au contact de feldspath et cordiérite, in pl = position texturale dans un plagioclase.

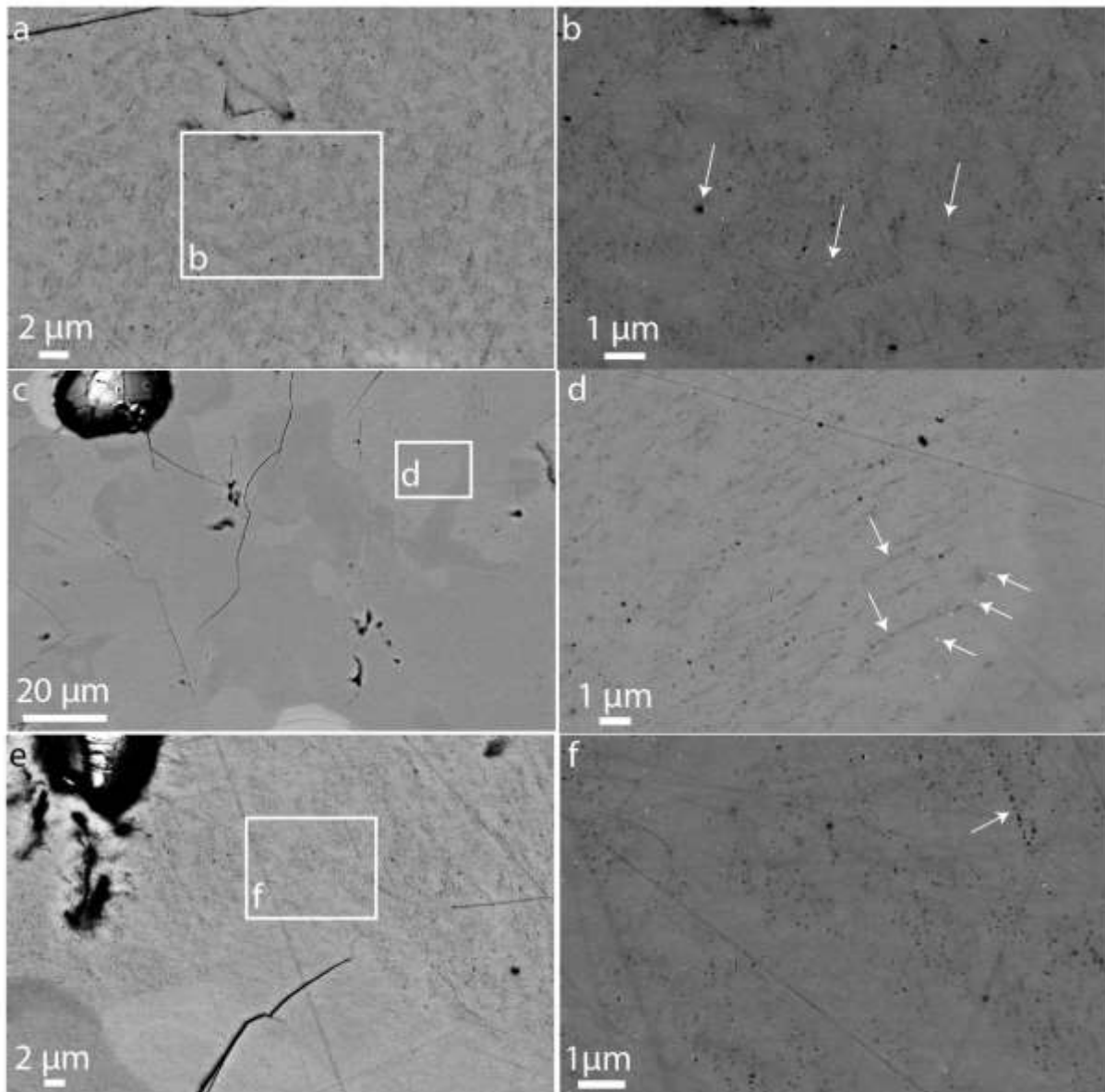


Figure IV-16: Images BSE des monazites fig. IV-15. Les monazites présentent toutes des domaines avec une porosité très importante qui se traduit par la présence d'inclusions noires de taille sub-micrométrique indiquées par les flèches blanches ($\varnothing < 500$ nm) et des domaines exempts de porosité et relativement homogènes. Les domaines poreux sont également marqués par la présence d'inclusions blanches de taille sub-micrométrique (flèches blanches, b, d, f). Les domaines poreux peuvent présenter une texture imbriquée et entremêlée avec des domaines contenant peu voire pas de porosité (a, b, d, f) et former une sorte de réseau ramifié (a, b) ou former des textures rectilignes où de nombreuses inclusions se concentrent (flèches blanches, d, f).

Les résultats obtenus sur les monazites de l'échantillon ED10 ne font pas l'objet d'un chapitre à part entière et sont donc présentés en partie ici. Les données de datation obtenues par microsonde électronique (Annexe V-B) durant cette thèse ont été comparées aux résultats de Harley et Nandakumar (2016) (figure IV-17). Les dates obtenues forment un pic statistique à

553 \pm 4 Ma en accord avec le pic statistique obtenu par Harley et Nandakumar (2016) à 558 \pm 6 Ma. Certaines de nos données et des données de Harley et Nandakumar s'étalent entre 800 et 1800 Ma (figure IV-17). L'étalement des dates ne semble pas être associé à la position texturale des monazites dans le cas des monazites de l'échantillon ED10. En revanche, les dates entre 800 – 1800 Ma sont obtenues dans les domaines marqués par la porosité et contenant des inclusions. Les données ponctuelles montrent également que la présence de SO₃ est deux fois plus élevée (0,04 wt.%) dans les domaines où les dates sont entre 800 et 1800 Ma que dans les domaines où les dates sont à ~550 Ma (Annexe V-B). Par manque de temps, ces monazites n'ont pas fait l'objet d'étude isotopique *in-situ* à l'échelle micrométrique, ni l'objet d'analyse à l'échelle nanométrique par SAT ou MET mais leur cas sera discuté dans la discussion et les perspectives d'études.

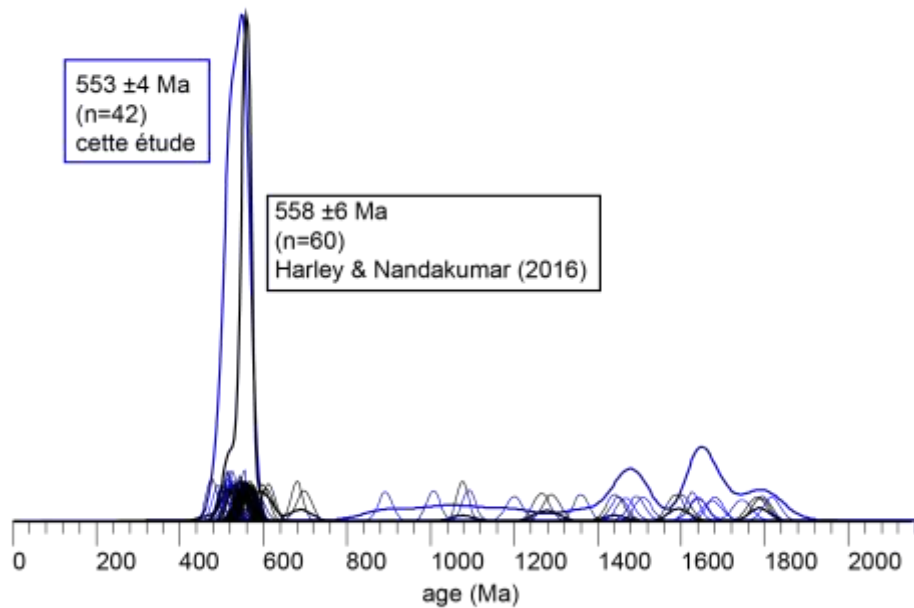


Figure IV-17: Résultats de datation obtenus par microsonde électronique de Harley et Nandakumar (2016) en noir et de cette étude en bleu. Les données sont représentées par des courbes gaussiennes (erreurs à 95 %). La densité de probabilité (Kernel density estimation) est représentée par une courbe noir pour les données de Harley et Nandakumar (2016) et en bleu pour cette étude. Un pic à 553 \pm 4 Ma est obtenu avec nos données en accord avec le pic obtenu par Harley et Nandakumar (2016) à 558 \pm 6 Ma. Le reste des dates s'étalent entre 800 et 1800 Ma.

Annexes

Annexe IV-A: Aperçu de la base de données. Informations générales

Generic information	Geological site	sample_field	sampling_method	sample_materials	sample_type	sample_site	rock_name	rock_state	rock_type	sampling_date	collector_first_name	collector_last_name
Antarctica	Napar Complex	Zircon Point	individual sample	rock	raw	intercrop	5037	none	granulite	1984	Lance	Black
Madagascar	Transimania unit	Andriamena Unit	individual sample	rock	raw	indurated block in scientific environment	A04a	small piece	granulite	2003	Phillippe	Gonzales
India	Kerala Khondalite Belt	Tiravandrum Block	individual sample	rock	raw	quarry	KNU	small piece	leucosome	2016	Simon	Harley
Previous publications	sample_forms	sample_name	current_state									
Black et al. (2004)	this section	5037	bad									
		5037A	best									
		5037L	best									
		5037AL	best									
		5037B	good									
Gonzales thesis (2002)	this section	A04a-0	good									
Pepinette et al. (2004)		A04a-1	good									
Serrhini-Galluzzi et al. (2003)		A04a-2	good									
Gonzales et al. (2002)		A04a-3	best									
		A04a-8	good									
Harley & Yandamura 2016	this section	ED10	good									
Harley & Yandamura 2014		ED10A	good									
		ED10B	good									

Annexe IV-A (suite) Aperçu de la base de données. Informations sur les analyses réalisées à l'échelle nanométrique (MET et SAT)

TEM information							
rock_name	sample_name	Monazite_name	Monazite_location	TEM_foil_name	location	current_state	comments
5037	5037AL	Mnz25	matrix	FIB1	core	broken	targeting inclusion $\emptyset = 500$ nm
				FIB2	core	good	targeting Th-rich network
				FIB3	rim	good	targeting core-rim interface
	5037A	Mnz17	quartz	FIB4	core	broken	targeting growth zonation
	5037	Mnz4	garnet	FIB5	core	good	targeting Th-rich network
An6e	An6e3	M13 (M13')	quartz	FIB1	core	thick - full Cu-grid	FIB-foil from Seydoux-Guillaume et al. (2003)
	An6e3	M11-10	garnet	FIB1	core	thick - full Cu-grid	FIB-foil from Seydoux-Guillaume et al. (2003)
	An6e-8	M15	garnet	FIB1	core	good	sample reaction under the beam
				FIB3	core	good	garnet-monazite interface, presence of FIB damaged
	An6e-1	M6	coronitic	FIB1	core	broken	FIB damaged
				FIB3	core	good	no Pb-bearing features, presence of silicate inclusions

APT information											
rock_name	sample_name	Monazite_name	Monazite_position	APT_specimen_name	APT_run_name	location	comments	APT_dating			
5037	5037AL	Mnz25	matrix	M15	3222	core	good run	2			
				M16	3228	Th-rich network	good run - 125M atoms	3			
				M17	3231	galena - core	good run	1			
				M18	3233	Pbinclusion - rim	good run - less than 10M atoms				
				M19	3236	rim	good run	1			
				M20	3234	Pbinclusion - rim	good run - less than 10M atoms				
				M21	3241	twin	good run				
				M22	3229	rim	good run	1			
				5037AL	MzA2	matrix	M2	3259	rim	good run	2
							M3	3257	Th-rich zone	good run	2
	M5	3260	core				good run	1			
	M6	3254	galena - core				good run	1			
	M8	3252	galena - rim				good run				
	5037A	Mnz17	quartz	M3'	14125	growth zonation	good run	1			
				M1'	14123	core	good run - less than 10M atoms				

APT information								
rock_name	sample_name	Monazite_name	Monazite_position	APT_specimen_name	APT_run_name	location	comments	APT_dating
An6e	An6e-3	M13	quartz	M21	3263	core	good run	2
				M19	3272	rim	good run - less than 10M atoms	
				M22	3273	core	good run	1
		M11-10	garnet	M11	14126	core	good run	5
				M11-13	garnet	M18	14058	core
		M21	14060			overgrowth	good run - wrong parameter conditions	
		M21_2	14061	overgrowth	good run - wrong parameter conditions			

Annexe IV-B : Résultats de datation microsonde sur les monazites d'Inde – échantillon ED10

Comment	PbO corrigé	$I\sigma$	Th	$I\sigma$	UO2 corrigé	$I\sigma$	SiO2	Y2O3	SO3	CaO	Age (Ma)	$I\sigma$
ED10-kerm1-1	0.40	0.01	14.82	0.24	1.09	0.02	2.21	0.18	0.01	1.06	531	27
ED10-kerm1-2	0.20	0.01	6.17	0.11	0.78	0.02	0.44	0.34	0.02	1.32	570	43
ED10-kerm1-3	0.70	0.02	6.21	0.11	0.91	0.02	0.30	1.23	0.02	1.37	1682	69
ED10-kerm1-4	0.35	0.01	11.86	0.19	1.34	0.02	1.59	0.69	0.01	1.89	528	28
ED10-kerm2b-1	0.65	0.02	6.30	0.11	0.67	0.02	0.28	0.37	0.02	1.14	1681	73
ED10-kerm2b-2	0.66	0.02	6.19	0.11	0.69	0.02	0.27	0.38	0.07	1.49	1713	74
ED10-kerm2b-3	0.25	0.01	7.44	0.13	1.17	0.02	0.72	0.80	0.02	1.10	539	35
ED10-kerm2b-4	0.21	0.01	5.22	0.09	1.20	0.02	0.24	0.93	0.02	1.33	563	40
ED10-kerm2a-1	0.80	0.02	6.00	0.10	1.07	0.02	0.24	1.45	0.02	1.44	1838	70
ED10-kerm2a-2	0.20	0.01	6.84	0.12	1.01	0.02	0.64	0.98	0.02	1.24	505	37
ED10-kerm2a-3	0.22	0.01	4.74	0.08	1.81	0.02	0.18	2.23	0.02	0.89	543	35
ED10-kerm2a-4	0.86	0.02	6.14	0.11	1.17	0.02	0.25	1.35	0.03	1.66	1867	69
ED10-kerm3-1	0.23	0.01	5.85	0.10	1.13	0.02	0.34	0.63	0.01	1.19	580	40
ED10-kerm3-2	0.23	0.01	5.80	0.10	1.29	0.02	0.30	0.91	0.02	1.36	577	39
ED10-kerm3-3	0.22	0.01	5.49	0.10	1.42	0.02	0.35	0.85	0.04	1.05	549	37
ED10-kerm3-4	0.24	0.01	5.65	0.10	1.51	0.02	0.26	1.34	0.02	1.43	573	37
ED10-kerm3-5	0.27	0.01	10.10	0.17	0.48	0.01	0.87	0.10	0.02	1.00	568	37
ED10-kerm3-6	0.26	0.01	5.63	0.10	1.68	0.02	0.22	1.14	0.03	1.48	569	35
ED10-kerm3-7	0.24	0.01	7.57	0.13	1.20	0.02	0.76	0.70	0.00	1.19	518	34
ED10-kerm4-1	0.41	0.01	13.42	0.22	1.27	0.02	1.76	0.10	0.02	1.64	567	29
ED10-kerm4-2	0.22	0.01	6.83	0.12	0.76	0.02	0.44	0.34	0.00	1.36	583	42
ED10-kerm4-3	0.77	0.02	6.37	0.11	1.05	0.02	0.28	1.28	0.05	1.51	1726	68
ED10-kerm4-4	0.22	0.01	6.74	0.12	0.74	0.02	0.46	0.33	0.01	1.35	572	42
ED10-kerm4-5	0.67	0.02	6.59	0.11	0.97	0.02	0.32	1.19	0.05	1.47	1532	64
ED10-kerm5a-1	0.58	0.02	6.36	0.11	0.70	0.02	0.29	0.37	0.07	1.39	1503	68
ED10-kerm5a-2	0.59	0.02	6.48	0.11	0.75	0.02	0.29	0.38	0.05	1.32	1487	67
ED10-kerm5a-3	0.61	0.02	6.48	0.11	0.70	0.02	0.27	0.37	0.06	1.40	1546	69
ED10-kerm5a-4	0.24	0.01	5.88	0.10	1.37	0.02	0.33	1.56	0.02	1.10	581	38
ED10-kerm5a-5	0.23	0.01	5.88	0.10	1.38	0.02	0.30	1.01	0.02	1.45	545	37
ED10-kerm6-1	0.48	0.02	6.58	0.11	0.73	0.02	0.31	0.38	0.07	1.46	1231	60
ED10-kerm6-2	0.37	0.01	6.60	0.11	0.87	0.02	0.36	0.44	0.05	1.37	916	50
ED10-kerm6-3	0.23	0.01	7.26	0.12	1.11	0.02	0.70	0.64	0.02	1.34	517	36
ED10-kerm6-4	0.27	0.01	8.69	0.15	0.88	0.02	0.98	0.25	0.00	1.00	559	36

Annexe B (suite)

ED10-kern8-1	1.05	0.02	5.37	0.09	2.47	0.03	0.18	1.36	0.01	1.78	1685	54
ED10-kern8-2	0.51	0.02	6.12	0.11	1.28	0.02	0.30	0.81	0.04	1.36	1125	51
ED10-kern8-3	0.26	0.01	7.75	0.13	1.18	0.02	0.79	0.48	0.01	1.34	542	35
ED10-kern8b-1	0.43	0.01	6.14	0.11	1.10	0.02	0.33	1.33	0.03	1.27	1038	51
ED10-kern8b-2	0.33	0.01	9.89	0.16	1.31	0.02	1.17	0.28	0.02	1.55	558	32
ED10-kern8b-3	0.60	0.02	6.15	0.11	1.07	0.02	0.27	0.92	0.06	1.42	1399	60
ED10-kern10-1	0.72	0.02	6.47	0.11	0.72	0.02	0.29	0.36	0.03	1.58	1785	75
ED10-kern10-2	0.21	0.01	5.80	0.10	1.16	0.02	0.35	0.50	0.01	0.95	534	39
ED10-kern10-3	0.29	0.01	8.78	0.15	1.33	0.02	0.97	0.48	0.02	1.58	533	32
moyenne vieux domaines	0.65	0.002	6.27	0.005	1.00	0.002	0.28	0.82	0.04	1.44	1515	8
moyenne domaines ~550 Ma	0.26	0.001	7.60	0.041	1.18	0.002	0.69	0.71	0.02	1.29	552	4

Chapitre V. Méthodes multi-échelles

1. Méthodologie.....	96
2. Caractérisation à l'échelle micrométrique.....	99
2.1. Conditions des analyses texturales et chimiques par MEB et EMPA.....	99
2.2. Approches isotopiques <i>in-situ</i>	101
3. Caractérisation à l'échelle nanométrique	103
3.1. Préparation des échantillons par faisceau d'ions focalisés (FIB).....	103
3.2. Microscopie électronique en transmission (MET)	106
3.3. La sonde atomique tomographique (SAT)	112
3.4. Complémentarité de la microscopie électronique en transmission et de la sonde atomique tomographique.....	155
Annexes	159

1. Méthodologie

L'étude des géochronomètres à l'échelle nanométrique pour identifier la/les cause(s) des perturbations isotopiques mesurées s'est considérablement développée ces dernières années (e.g. Kusiak et al. 2015, 2019; Peterman et al. 2016; Whitehouse et al. 2017; Fougereuse et al. 2018; Lyon et al. 2019; Seydoux-Guillaume et al. 2019). Pour descendre à une échelle d'observation et d'analyse aussi fine il est important de procéder par étapes progressives (figure V-1) en partant de l'observation des roches à l'affleurement, la réalisation de cartes géologiques, de l'échantillonnage de terrain et de l'observation macroscopique des roches, des minéraux présents et de la structure du terrain et de la roche pour comprendre l'environnement de mise en place et de formation des roches dans lesquelles sont localisés les géochronomètres étudiés. Ces étapes n'ont pas été réalisées au cours de cette thèse mais dans de précédents travaux et sont synthétisées dans le chapitre IV (5037 ; Black et al. 1983b, An6e ; Goncalves 2002, ED10 ; Harley and Nandakumar 2016).

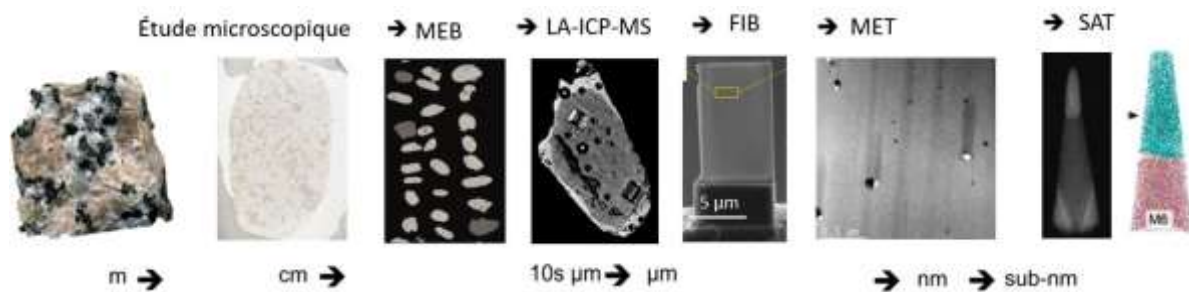


Figure V-1 : Exemple des différentes techniques utilisées pour la caractérisation d'un échantillon de roche jusqu'à l'échelle nanométrique en partant de gauche à droite de l'étude macroscopique puis en lame mince, puis à l'étude des grains et des analyses de composition chimique et isotopique à l'échelle micrométrique pour arriver à des techniques de hautes résolution spatiale et la caractérisation des échantillons à l'échelle nanométrique afin dans cet exemple de cibler l'étude de nano-inclusions.

La seconde étape est l'analyse pétrographique de la roche et des paragenèses présentes à l'échelle microscopique par observation de la lame mince. Cette étape est importante pour comprendre les relations pétrogénétiques des minéraux et surtout pour comprendre la place du géochronomètre dans les assemblages minéralogiques (primaire en inclusion, secondaire dans

des zones recristallisées). Une fois que le contexte et l'environnement dans lequel les géochronomètres ont cristallisé est établi on s'intéresse à l'étude des cristaux.

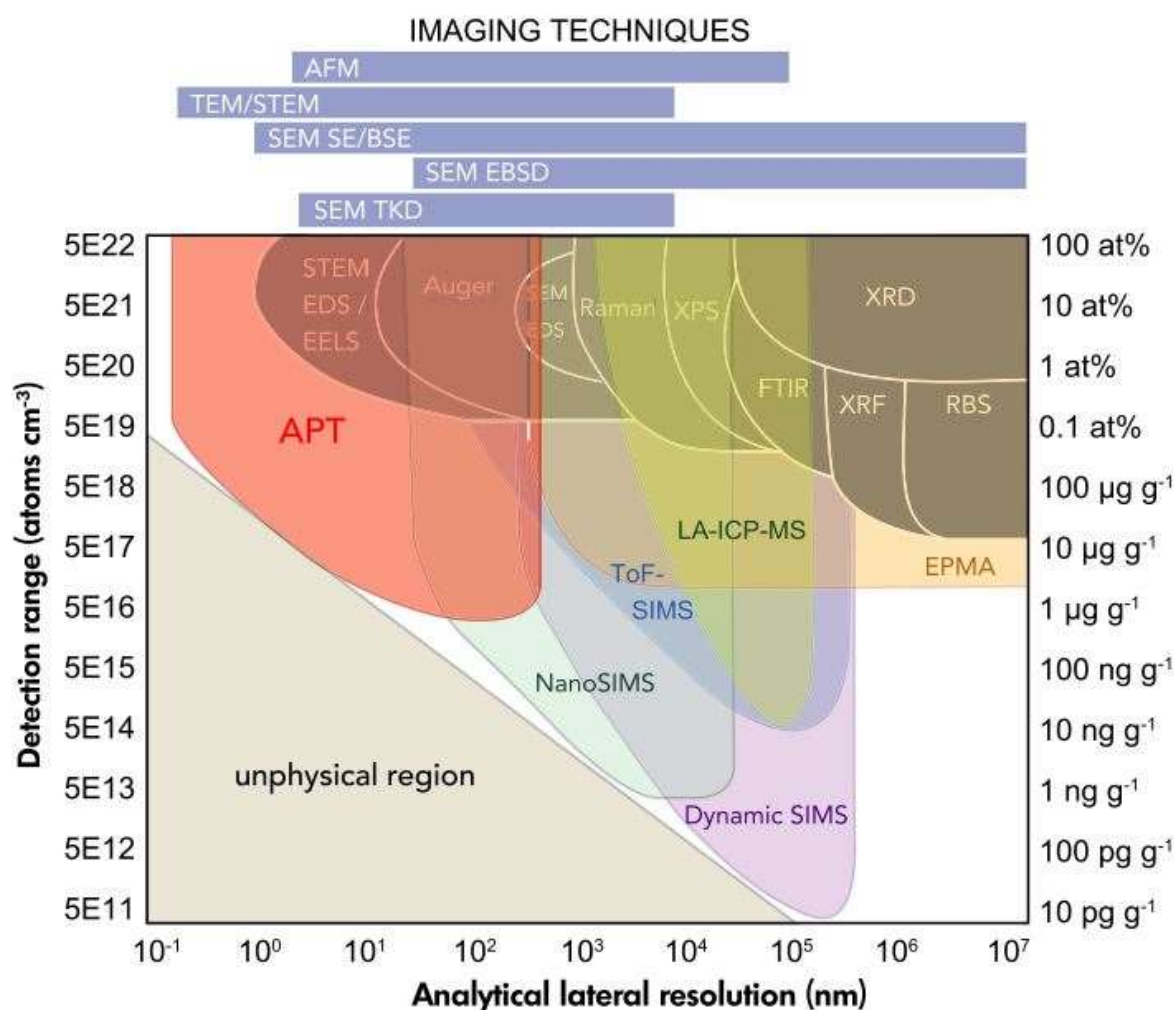


Figure V-2: Comparaison de techniques d'imagerie et d'analyses en fonction de la résolution spatiale et analytique. Image de CAMECA.

La caractérisation des cristaux de monazite du grain jusqu'à l'échelle nanométrique nécessite de coupler des techniques d'imagerie et d'analyses quantitatives afin de sélectionner les zones les plus intéressantes. La clef pour réaliser de pertinentes observations et analyses à l'échelle nanométrique repose sur des analyses et observations précises à l'échelle micrométrique. L'intérêt de multiplier les techniques analytiques repose sur leur complémentarité qui est fonction de la résolution analytique obtenue par rapport à la résolution

spatiale atteinte (figure V-2). Par exemple au cours de cette thèse, plusieurs techniques ont été utilisées pour la quantification isotopique des monazites afin d'atteindre soit une haute résolution spatiale grâce à la SAT pour viser des structures particulières, soit une bonne précision analytique par exemple à la SIMS. Une analyse de sonde atomique représente un volume d'environ $0,004 \mu\text{m}^3$ ce qui représente 8×10^7 atomes (dont moins de 50 % sont détectés, plus de détails dans ce chapitre, section 3.3). Le volume utilisé pour la datation par SAT est $\sim 0,0003 \mu\text{m}^3$ ce qui représente environ 6×10^6 atomes au total et seulement $\sim 50\,000$ atomes de Th et ~ 5000 atomes de Pb sont utilisés pour le calcul des rapports isotopiques. En comparaison, le volume utilisé pour la datation par EMP est de $5 \mu\text{m}^3$ et de $600 - 900 \mu\text{m}^3$ pour le LA-ICP-MS et la SIMS. Le nombre d'atomes utilisé pour la datation par SIMS et LA-ICP-MS est estimé à 10^{12} à partir des teneurs moyennes de Th et Pb dans les monazites d'Antarctique (tableau V-1). On atteint avec la SAT une résolution spatiale exceptionnelle ($0,4 - 0,02 \text{ nm}$; Reddy et al. 2020) mais on peut également se poser la question de la représentativité de si faibles volumes quand on compare les quantités d'atomes utilisées avec la SAT à celles obtenues avec les méthodes conventionnelles. C'est pourquoi il est important de coupler les analyses SAT, et de façon générale les analyses et observations à l'échelle nanométrique, avec des méthodes d'analyses plus précises d'un point de vue analytique.

Tableau V-1: Comparaison des volumes analytiques en μm^3 et en nombre d'atome pour les différentes techniques de quantifications isotopiques utilisées.

composition moyenne	Th ppm	Pb ppm		
	100000	7000		
	volume analytique (μm^3)	nombre d'atome total dans le volume	Nombre d'atome utilisés pour la géochronologie	
			Th	Pb
LA-ICP-MS	950	2E+13	2E+12	1E+11
SIMS	600	1E+13	1E+12	8E+10
EMP	5	1E+11	1E+10	7E+08
SAT	0.0003	6E+06	50 000	5 000
maille cristalline	3.05E-10	6		

L'étude des monazites, de l'échelle du grain jusqu'à l'échelle nanométrique a été organisée sous deux axes ; un axe focalisé sur la caractérisation minéralogique, chimique et cristallographique des cristaux de monazite i.e. le géochronomètre, et un axe focalisé sur la caractérisation des systèmes isotopiques U–Th–Pb i.e. les chronomètres. Ces deux axes sont bien sûr interdépendants et les résultats obtenus doivent être intégrés dans un fonctionnement commun. Les conditions analytiques des instruments utilisés sont présentées dans les sections suivantes.

2. Caractérisation à l'échelle micrométrique

2.1. Conditions des analyses texturales et chimiques par MEB et EMPA

Toutes les lames de roche (exceptées les lames épaisses) ont été observées au microscope optique afin d'identifier les minéraux présents et les paragenèses ainsi que la structuration des roches. De la même façon, toutes les lames minces ont été observées au MEB à émission de champ (*field emission gun* ; FEG) Zeiss supra 55vp installé à l'ENS de Lyon. Les conditions d'observation ont été de 20 kV, avec une distance de travail optimisée pour l'imagerie entre 6 et 10 mm. Des analyses avec le détecteur EDS (XMax 50 mm² Oxford Instruments) ont servi à compléter les observations et ont été réalisées sous des conditions entre 10 et 15 kV. Ces deux approches simples d'utilisation, faciles d'accès et relativement bon marché permettent déjà d'apprécier la présence de structures sub-micrométriques dans les grains de monazite (voir chapitre IV).

La microsonde électronique a été utilisée avec deux objectifs. Le premier était de caractériser la composition chimique des monazites de l'échantillon 5037 (Antarctique) par des analyses ponctuelles (245 analyses) et des cartographies chimiques (sur 8 grains). La quantification chimique des monazites de An₆e (Madagascar) n'a pas paru nécessaire au vu du nombre et de la qualité des données déjà réalisées sur ces échantillons (Goncalves 2002) tout

comme les monazites de l'échantillon ED10 (Harley and Nandakumar 2016). Le deuxième objectif était de réaliser des mesures de datation U–Th–Pb sur les grains de monazite. Quarante-seize analyses ont été réalisées sur les monazites de l'échantillon 5037. Cinquante et une analyses ponctuelles ont été réalisées sur les monazites de An6e (lame An6e-2) et 42 analyses ponctuelles sur les monazites de ED10 afin de comparer chaque jeu de données aux résultats obtenus dans les précédentes études (Goncalves 2002 ; Harley and Nandakumar, 2016) pour vérifier si la même dispersion des données était observée.

L'instrument utilisé pour ces analyses de composition et de datation est la microsonde Cameca XFive située au centre de microcaractérisation Raimond Castaing à Toulouse. Les conditions pour la quantification chimique des monazites d'Antarctique étaient de 15 kV et 20 nA. Les éléments analysés ont été ; Nd, Sm, Gd, Ca, La, Ce, Pb, Th, U, Y, Pr, Dy, P, Si, As et S auxquels ont été ajoutés Mg et Fe au cours d'une seconde session d'analyse. Les cartographies chimiques ont été réalisées dans des conditions de 15 kV, 40 nA avec un pas de 1 μm sur sept grains de monazite. Les éléments Ca, Pb, Si, Ce ou Sm, La, P, Th, U et Y ont été mesurés pour les grains MzA2, Mnz25, Mz17, Mz17b et Mz30 et les éléments Ca, Ce, Fe, P, Pb, S, Si, Th, U, Nd et Y sur les grains Mnz12 et Mnz13. Une cartographie a été réalisée sur l'instrument Cameca SXFiveFE équipé d'une source FEG également située au centre de microcaractérisation Raimond Castaing, dans des conditions de 7 kV et de 102 nA avec un pas de 0,5 μm . La carte chimiques FEG a été réalisée sur le grain Mnz13 et les éléments Al, Ca, Ce, Fe, Mg, Pb, S, Si, Th et U ont été analysés. Les informations relatives aux standards utilisés ainsi que les cristaux utilisés pour la détection des éléments sont disponibles en annexe V-A.

Les paramètres d'analyse pour la datation microsonde des monazites d'Antarctique, de Madagascar et d'Inde suivent le protocole publié dans Laurent et al. (2016). Les analyses ont été réalisées dans des conditions de 15 kV et 200 ou 300 nA avec un faisceau focalisé. Le Th a été mesuré sur un cristal PET en utilisant le pic Th $M\alpha$, U sur un cristal LPET en utilisant le pic

U M β et Pb sur un cristal LPET en utilisant le pic du Pb M β . Les mesures sont découpées en 6 itérations dans le temps puis un test de Chi² est réalisé pour vérifier l'homogénéité des itérations et la stabilité du comptage. Ne sont retenues que les analyses pour lesquelles au moins 5 des 6 itérations satisfont au test du Chi². Les matériaux de référence utilisés pour vérifier la justesse et la reproductibilité des mesures et corrections sont Moacyr (âge ²⁰⁸Pb/²³²Th à 506 ± 1 Ma; Mahan et al., 2010) et Manangotry (555 ± 2 Ma ID-TIMS; Paquette and Tiepolo, 2007). En raison des fortes concentrations en Pb dans les monazites (PbO jusqu'à 1 wt. %), la raie M β du Pb a été utilisée pour la quantification à la place de la raie M α qui est affectée par les interférences de Y L γ 2,3 + Th M ζ 1,2. Les paramètres de correction de de Th M γ 1 sur U M β ont été mesurés sur l'instrument : $U_{\text{corr}} = U_{\text{mesuré}} - 0.00966\text{Th}_{\text{mesuré}}$. Les informations relatives aux standards utilisés ainsi que les cristaux utilisés pour la détection des éléments sont disponibles en annexe V-A et sont également rappelées dans l'annexe A de la partie VI en ce qui concerne la datation des monazites d'Antarctique.

2.2. Approches isotopiques *in-situ*

2.2.1. Conditions d'analyse au LA-ICP-MS

Les mesures isotopiques U–Th–Pb par LA-ICP-MS ont été réalisées sur un quadrupole Agilent 7500 CS situé au laboratoire Magmas et Volcans de Clermont-Ferrand durant le stage de master de Remi Dubos. Vingt-quatre grains de monazite d'Antarctique ont été analysés au LA-ICP-MS (74 analyses). Les conditions d'analyse sont détaillées par Paquette and Tiepolo (2007) et Didier et al. (2015). Un laser de 9 μm de diamètre a été utilisé avec une fréquence de 1 Hz et une fluence de 7,5 J/cm². Les données brutes ont été corrigées du fractionnement U–Pb et Th–Pb pendant l'ablation laser avec la monazite de référence Trebilcock (293 ± 2 Ma; Tomascak et al., 1996). Des analyses sur les matériaux de référence C83-32 (2681 ± 2 Ma; Corfu, 1988) et Moacyr (506 ± 1 Ma; Mahan et al., 2010) ont été réalisées au cours des sessions afin de vérifier la justesse et la reproductibilité des données. Chaque analyse a été traitée avec

le logiciel Glitter (Van Aetherbergh 2001). Plus de détails sont disponibles dans l'annexe A chapitre VI.

2.2.2. Conditions des analyses en SIMS

Les analyses de sonde ionique ont été réalisées sur les échantillons d'Antarctique sur l'instrument Cameca IMS 7f-Geo situé au département de Géosciences de l'Université d'Edimbourg. Les conditions d'analyse et l'utilisation de cet instrument ont suivi la procédure établie par Fletcher et al. (2010). La SIMS a été utilisée au cours de cette thèse pour sa capacité à mesurer le ^{204}Pb qui permet d'estimer la proportion de Pb commun présente dans un échantillon.

Un faisceau de $\sim 15 - 20 \mu\text{m}$, avec un angle d'impact à 45° , a été utilisé pour les analyses, avec une intensité de O_2^- de 5,9 nA. Les masses pour le calcul des âges isotopiques ont été mesurées à ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{232}Th , ^{254}UO , $^{264}\text{ThO}_2$, et $^{270}\text{UO}_2$. Les rapports $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ mesurés ont été corrigés de la dérive instrumentale en utilisant la corrélation mesurée entre $^{206}\text{Pb}/^{254}\text{UO}$ et $^{254}\text{UO}/^{270}\text{UO}_2$ obtenue sur le matériau de référence Moacyr pendant la session d'analyse.

Il est possible avec la SIMS d'estimer la contribution de Pb commun et de mesurer le ^{204}Pb (203,9730) sans contamination et interférence avec le ^{204}Hg (203,9735), mais cette méthode entraîne la formation de nombreux ions moléculaires. Ainsi, pour l'estimation du Pb commun les masses 202, 203, 203,9, 205,9 et 245 ont été mesurées pour estimer la contribution éventuelle des pics liés aux LREE (La, Ce, Pr, Nd) et Y correspondant aux espèces $^{139}\text{La}^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2$ (201,8699), $^{140}\text{Ce}^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2$ (202,8690), $^{141}\text{Pr}^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2$ (203,8706), $^{143}\text{Nd}^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2$ (205,8734) and $^{89}\text{Y}^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}_2$ (244,8062). La masse à 204,5 a été mesurée pour estimer le bruit de fond.

S'il n'y a pas d'interférence avec le ^{204}Hg , il existe potentiellement une interférence avec l'ion moléculaire $^{232}\text{Th}^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}_2^{2+}$ (masse = 407,9379, M/z = 203,9690). Les coups par seconde (cps) attendus pour cette espèce moléculaire ont théoriquement une corrélation linéaire

avec les coups obtenus sur les ions moléculaires $^{143}\text{Nd}^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2$ (205,87) et $^{141}\text{Pr}^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2$ (203,87). Cela est le cas pour le matériel de référence Moacyr ce qui signifie que les coups mesurés sur la masse 204 peuvent être essentiellement attribués à l'espèce $[\text{}^{232}\text{Th}^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}_2]^{2+}$.

En considérant qu'une contribution de Pb commun est malgré tout possible sur le pic 204, dominé par l'espèce $[\text{}^{232}\text{Th}^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}_2]^{2+}$, le nombre de coups estimé par le ^{204}Pb est de 0,06 dans Moacyr. Le nombre de coups moyens déterminés à la masse 204 est de 3,7 cps pour Moacyr et de 2,8 cps pour les monazites 5037. Puisque le nombre de coups obtenus dans 5037 ne dépasse pas le nombre de coups obtenus dans Moacyr à la masse 204, la valeur 0,06 a été utilisée comme correction maximum. Les $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ calculés par cette approche sont, en moyenne, 44284 pour les monazites de l'échantillon 5037 et 9225 pour Moacyr. Dans chaque cas la quantité de ^{206}Pb commun, ^{206}Pbc , est significativement inférieure à 1% du ^{206}Pb total (0,038% pour 5037 et 0,189% pour Moacyr).

3. Caractérisation à l'échelle nanométrique

3.1. Préparation des échantillons par faisceau d'ions focalisés (FIB)

L'observation et l'analyse de roche au MET et à la SAT nécessite la préparation d'échantillon au faisceau d'ions focalisés (*focused ion beam* – FIB). Le FIB est un MEB équipé d'une colonne ionique et d'une colonne électronique. Les deux instruments utilisés durant cette thèse sont un Thermo Fisher Scientific FEI Helios Nanolab 600i FIB-SEM localisé sur la plateforme MANUTECH USD au laboratoire Hubert Curien à Saint-Etienne pour la préparation des lames de MET par Stéphanie Reynaud et un Tescan Lyra3 Ga⁺ FIB-SEM localisé à l'Université de Curtin à Perth en Australie pour la préparation des pointes de sonde atomique réalisées par Denis Fougerouse et William Rickard.

Les échantillons de SAT sont façonnés au FIB pour obtenir une pointe de matériau avec un diamètre d'environ 50 nm à l'apex (figure V-3A). La sélection de la zone d'intérêt est une étape

cruciale et critique, et se réalise par dépôt de platine de protection sur la zone d'intérêt (Thompson et al. 2007; Rickard et al. 2020). Par exemple pour la sélection d'une inclusion de Pb, plusieurs images au MEB en électron secondaire (*secondary electron SE*) et en BSE sont réalisées. En comparant ces deux modes d'imagerie il est possible d'identifier et de sélectionner des inclusions denses présentes en dessous de la surface (figure V-3A). Ces inclusions seront

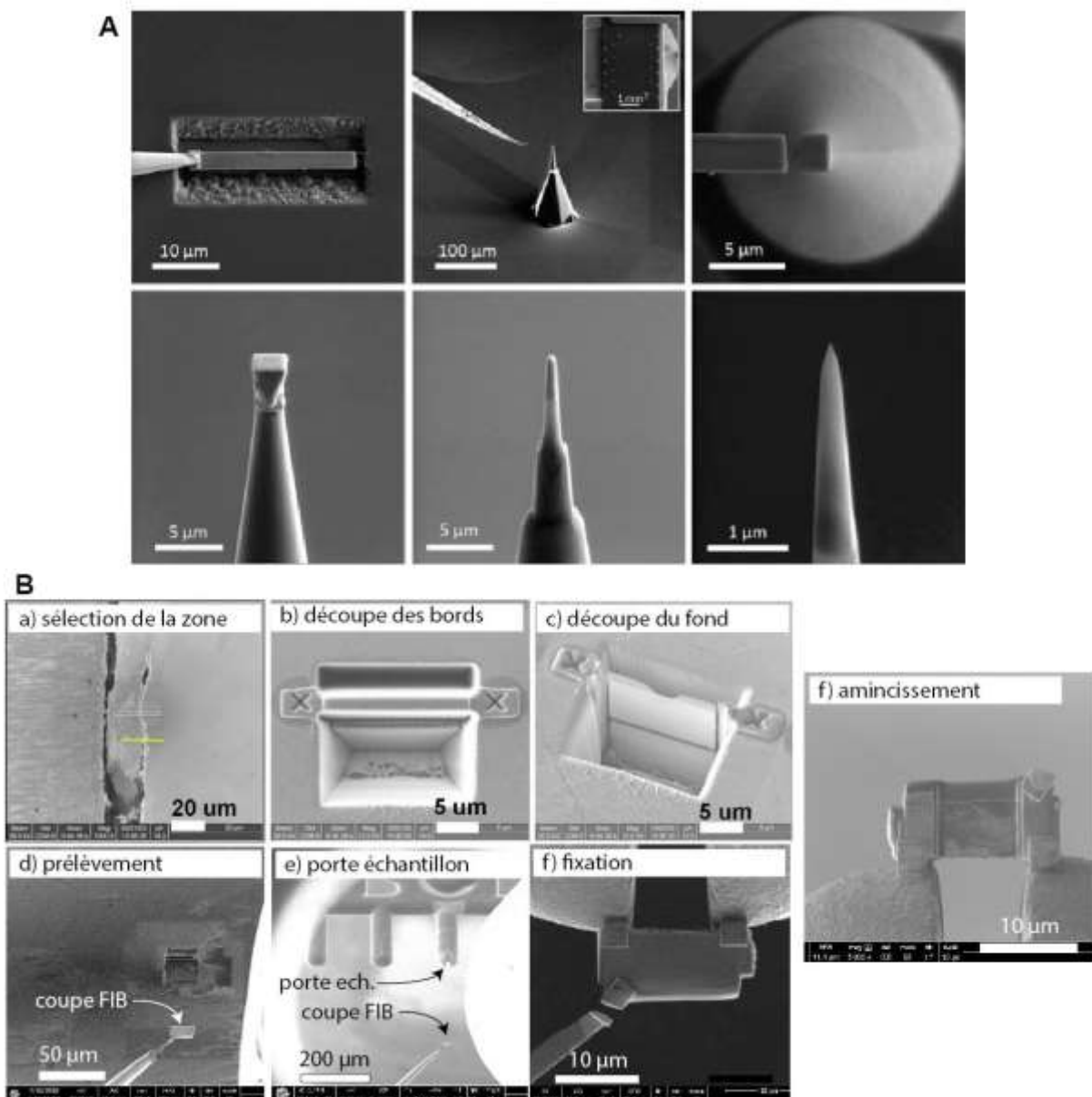


Figure V-3 : Imagerie au MEB des étapes de sélection d'une zone d'intérêt et de préparation d'une pointe au FIB pour être analysée en SAT d'après Reddy et al. (2020). B : Imagerie au MET des étapes de sélection et de préparation d'une coupe pour être analysée en MET, en partie d'après Wirth et al. (2004). Vue inversée sur l'image d.

moins exposées pendant la préparation des pointes au FIB et pendant le paramétrage de la SAT où du matériel est évaporé.

Seize pointes ont été préparées dans 3 monazites de l'échantillon 5037 ; 8 dans Mnz25, 7 dans le grain MzA2 et 1 dans le grain Mnz17, et 7 pointes ont été réalisées dans l'échantillon An6e ; 3 pointes dans M13 et 3 pointes dans M11-13 et 1 pointe dans M11-10. Une bonne analyse repose évidemment sur des conditions optimisées mais une part de réponse imprévisible de l'échantillon est inévitable et certaines pointes se brisent rapidement en début d'analyse. Par exemple deux pointes réalisées dans MzA2, deux pointes réalisées dans Mnz25 et une pointe réalisée dans M13, se sont brisées en début d'analyse et les volumes analysés représentent moins de 10 millions d'atomes.

Les lames de MET sont préparées afin d'obtenir une fine tranche de roche, transparente aux électrons, c'est-à-dire d'épaisseur < 100 nm pour la monazite qui est un matériau relativement dense (figure V-3B). Cinq coupes ont été réalisées dans les échantillons d'Antarctique, 3 dans les grains Mnz25 (2 dans le cœur et 1 à l'interface cœur-bordure), 1 dans les grains Mnz17 et 1 dans le grain Mnz4. Trois coupes ont été réalisées dans les monazites de Madagascar ; 1 coupe dans le grain M6, et 2 coupes dans le grain M15. Deux coupes FIB observées par Seydoux-Guillaume et al. (2003) ont été réétudiées, réalisées dans les grains M13 et M11-10 (voir tableau chapitre IV et base de donnée). Trois autres coupes FIB ont été réalisées (2 dans M6 et 1 dans M15) mais ont été endommagées pendant des étapes sensibles de la préparation.

Si le MET et la SAT sont des techniques analytiques à l'échelle nanométrique très complémentaires, un bon échantillon de MET est un mauvais échantillon de SAT et vice-versa. Il est donc difficile de réaliser des analyses corrélatives en analysant un même échantillon d'abord au MET puis à la SAT ; l'inverse n'étant pas possible car l'analyse SAT est destructrice. Toutefois certaines études présentent des résultats MET réalisés sur des échantillons de SAT avant analyse (Herbig et al. 2013; Grenier et al. 2015; Lefebvre et al. 2015;

Rout et al. 2017). La stratégie durant cette thèse a plutôt été de comparer des analyses MET et SAT réalisées sur des échantillons différents (coupe et pointe) mais extraits au FIB dans un même grain ou un même type de grain (i.e. même position pétrographique).

3.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

3.2.1. Instrument utilisé

Le microscope utilisé pendant cette thèse est un JEOL Neo-ARM200F Cold FEG équipé d'un correcteur d'aberrations sphériques des lentilles condenseurs en mode *scanning transmission electron microscopy* (STEM). L'instrument appartient au Consortium Lyon-Saint-Etienne de Microscopie (FED 4092) et est installé au laboratoire Hubert Curien sur le campus Manufacture de Saint-Etienne. Il est équipé de détecteurs JEOL *Annular Dark Field* ADF et *Annular Bright Field* ABF et Gatan ADF, BF/DF, d'un spectromètre EDS à grand angle et d'un spectromètre de perte d'énergie des électrons (EELS).

3.2.2. Fonctionnement théorique et modes d'observation

Le fonctionnement d'un microscope électronique en transmission est similaire à celui d'un microscope optique sauf que ce sont des électrons qui traversent l'échantillon et non de la lumière. Les électrons sont générés dans un canon pour produire un faisceau et ce faisceau passe à travers une série de lentilles condenseurs avant d'atteindre l'échantillon (figure V-4). En traversant l'échantillon certains électrons sont transmis, d'autres diffractés et différentes informations peuvent être obtenues en fonction des signaux détectés. Deux configurations sont possibles ; en TEM pour *Transmission electron microscopy* et en STEM pour *Scanning transmission electron microscopy*. En TEM l'échantillon est illuminé par un faisceau large tandis qu'en mode STEM, le faisceau d'électrons est concentré et focalisé. L'échantillon est balayé par le faisceau point par point de manière similaire au fonctionnement d'un MEB.

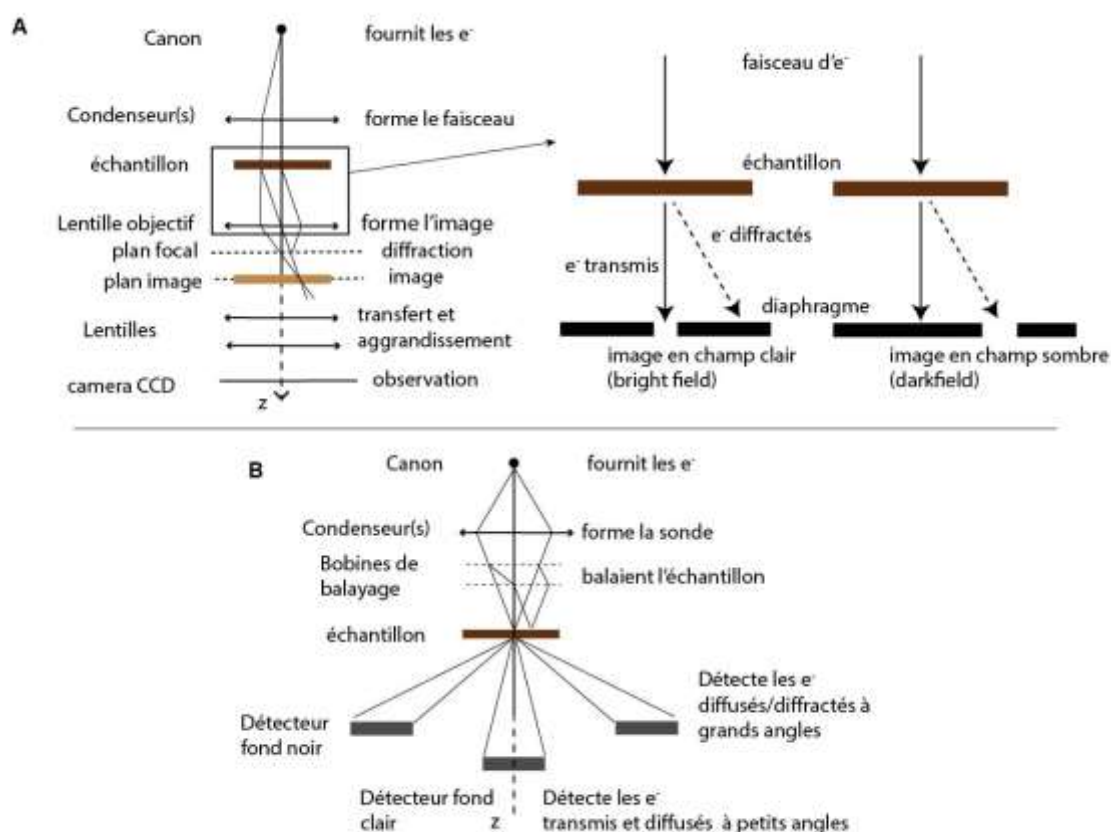


Figure V-4: Schéma théorique de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission en mode TEM (A) et STEM (B) d'après Kociak (2007) et Williams and Carter (2013)

Plusieurs modes d'imagerie sont possibles ; le mode TEM en champ clair (ou *bright field* - BF) qui correspond à l'imagerie des électrons transmis, dans le plan image (figure V-4A). Les contrastes sombres peuvent être dus à des différences d'épaisseur ou de densité du matériau, ou encore à la présence de plans cristallographiques ou de défauts (figure V-5A). Un autre mode d'imagerie consiste à se placer dans le plan focal et à détecter les électrons diffractés sur les plans cristallographiques (figure V-4A). On obtient ce qu'on appelle des clichés de diffraction en aire sélectionnée (*selected area electron diffraction* – SAED). Il est possible de mesurer les angles et les distances interréticulaires entre les plans cristallographiques du cristal et de les identifier (figure V-5B).

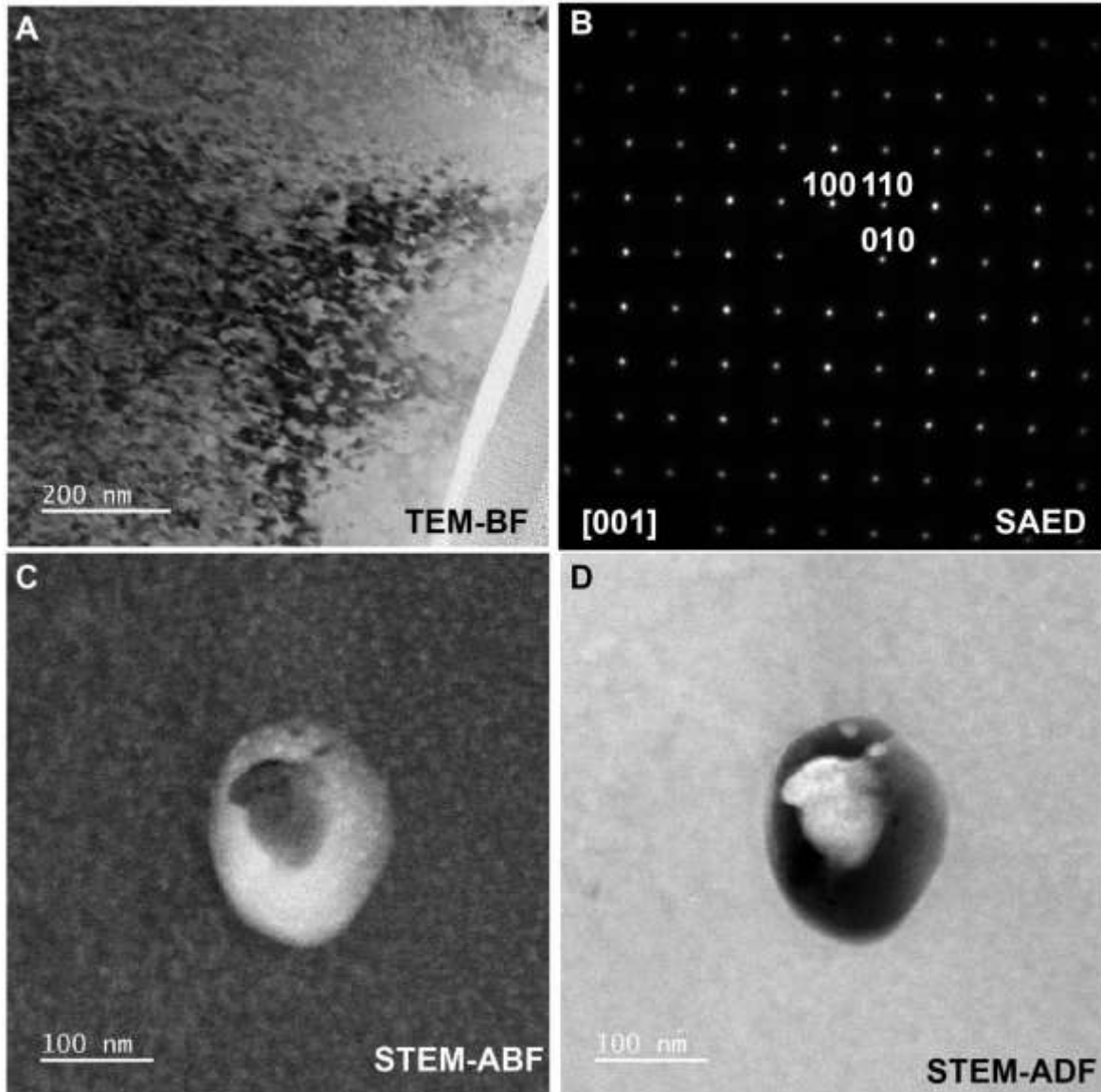


Figure V-5: Différents modes d'imagerie en microscopie électronique en transmission de monazite de l'échantillon 5037 (Antarctique). A : Image en mode TEM champ clair. Les contrastes sombres mettent en évidence la présence de nombreux défauts cristallins. B : Cliché de diffraction (selected area electron diffraction – SAED). Le cristal de monazite est orienté dans l'axe de zone [001]. Les plans (100), (010) et (110) sont indexés. C et D : Images en mode STEM champ clair (C) et champ sombre (D) d'une nano-inclusion biphasée dans une monazite. Les contrastes en mode STEM-ADF renseignent sur des variations de densité de l'échantillon (e.g. épaisseur ou composition chimique). Dans ce cas les contrastes clairs correspondent à un enrichissement en éléments lourds (ici Pb) et les contrastes sombres d'éléments plus légers (silicaté).

En configuration STEM l'échantillon est balayé par le faisceau d'électrons focalisé et les signaux d'intérêt sont mesurés en chaque point. La résolution de l'instrument utilisé pour cette thèse est de 0,78 Å à 200 keV grâce au correcteur. La sélection des électrons ne se fait plus en

insérant des diaphragmes (mode TEM) mais des détecteurs (figure V-4B). Une image en mode STEM-ABF correspond à une image numérique, reconstruite en chaque point en sélectionnant les électrons transmis et diffusés avec des angles faibles (figure V-5C). Le mode STEM-ADF correspond à l'imagerie des électrons diffusés avec des angles plus grands en chaque point de l'échantillon (figure V-5D). Le signal ADF apporte des informations essentiellement liées à la densité de l'échantillon (e.g. Z et/ou épaisseur) et les contrastes donnent ainsi une information essentiellement chimique bien que des contrastes de Bragg soient encore présents. Enfin, l'interaction des électrons avec la matière induit l'émission de photons X dont l'énergie dépend de la nature chimique des éléments présents. Il est donc possible de mesurer la composition chimique de l'échantillon et de faire des cartographies chimiques, des analyses ponctuelles ou encore des profils chimiques.

3.2.3. Limites du MET

L'utilisation du MET présente quelques limites. Premièrement, les compositions chimiques obtenues par EDS sont qualitatives, même s'il est, en théorie, possible d'obtenir des analyses quantitatives (au moins semi-quantitatives). Par exemple dans l'échantillon 5037, certaines cartographies chimiques réalisées au MET sur une phase de Pb montrent une diminution de l'oxygène (figure V-6A). La baisse observée est ici relative à l'ensemble de la zone analysée et s'il est possible d'affirmer qu'il y a *moins* d'O à cet endroit, il n'est pas possible d'affirmer qu'il n'y en a *pas* (ce qui peut être un indice pour l'identification des phases de Pb). Dans ce cas des analyses EDS ponctuelles peuvent être plus utiles. En comparant un spectre réalisé sur la monazite et un spectre réalisé sur l'inclusion il est possible de faire une estimation semi-quantitative des différences de composition. Malgré tout, la détection des éléments pour les analyses EDS est limitée aux éléments majeurs et mineurs. En dessous de 0,5 at.% il n'est généralement pas possible de détecter les éléments (figure V-2) ce qui limite l'analyse des traces parfois très utile pour identifier la source des éléments.

Les limites de l'instrument sont également atteintes dans le cas d'analyse de galène qui est un sulfure de Pb (PbS). Sur les spectres EDS les raies $M\alpha$ du Pb (2,342 keV) et $K\alpha$ du S (2,307 keV) sont superposées (figure V-6B). Il est possible d'identifier la présence de S sur un spectre EDS lorsqu'il n'y a pas de Pb car un seul pic est alors visible à 2,307 keV. Lorsque du Pb est présent plusieurs pics sont visibles en plus de la raie $M\alpha$ (les raies $K\alpha$, $L\alpha$ et $L\beta$) et il n'est pas possible d'identifier la présence de S.

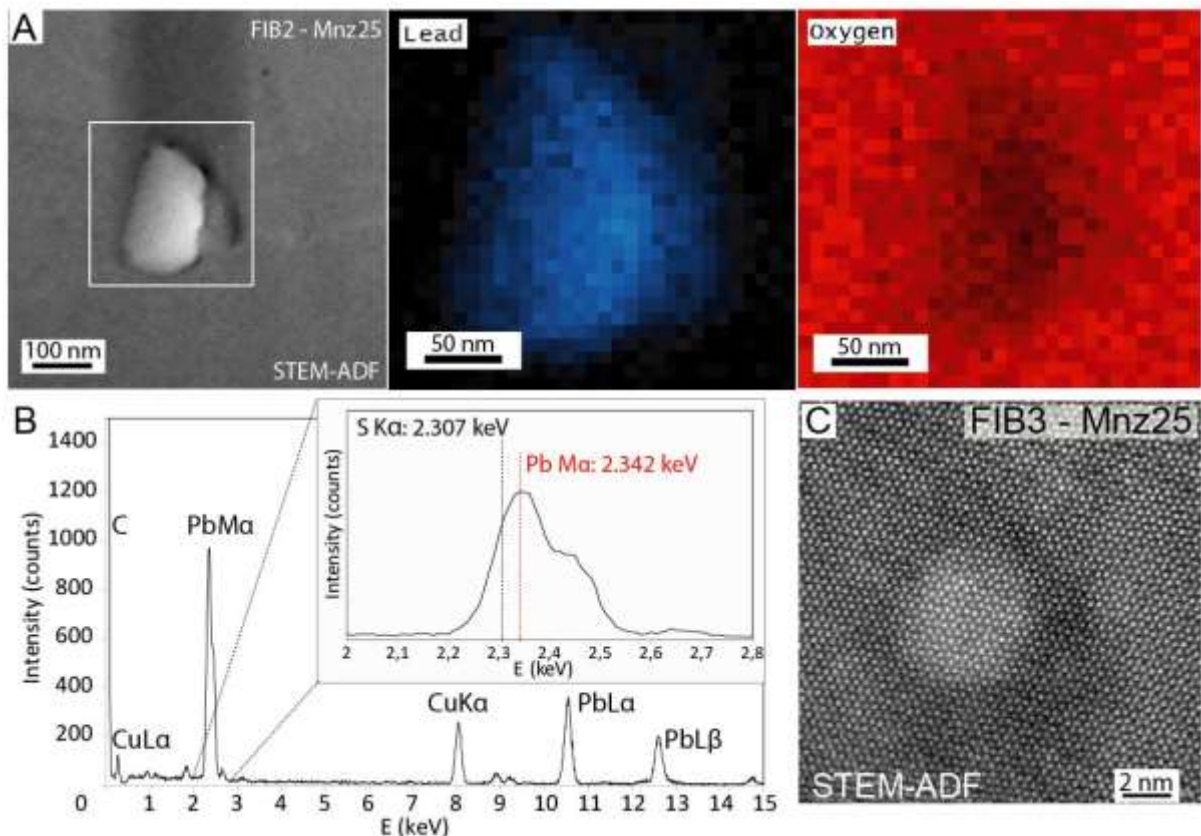


Figure V-6: A :cartographie chimique de O et Pb par EDS sur la zone indiquée par le carré blanc sur l'image STEM-ADF à gauche. Les cartes chimiques montrent une diminution en O dans l'inclusion et une augmentation en Pb. B : spectre EDS d'une galène (identifiée par diffraction) qui expose le problème de la superposition des pics S $K\alpha$ et Pb $M\alpha$. C : image à haute résolution en STEM-ADF d'un cluster (contrastes clairs au centre de l'image) dans une monazite de l'échantillon 5037. Les points clairs qui sont visibles sur toute l'image même au niveau du cluster correspondent aux colonnes atomiques qui reflètent l'organisation cristallographique de la monazite. Puisque l'image représente une épaisseur d'environ 50-100 nm, il est difficile de définir si le cluster fait partie du réseau cristallin ou s'il s'agit d'une structure amorphe.

De la même façon, la zone imagée ou analysée correspond à un volume de matière d'une épaisseur d'environ 100 nm. Lors d'une analyse EDS ponctuelle ou d'une cartographie sur une zone particulière, toute l'épaisseur est analysée. De même que l'imagerie de nanostructures correspond en réalité à l'imagerie de ces structures *dans* le volume de matière. Les images obtenues sur des clusters de Pb qui font ~ 5 nm de diamètre, correspondent à l'image de ces clusters mélangés dans le reste du volume. Sur l'image en haute résolution où il est possible de voir les colonnes atomiques (les points clairs répartis sur toute l'image figure V-6C), il est difficile d'affirmer si le cluster fait partie du réseau cristallin (et représenterait un domaine cristallographique contenant des éléments denses) ou s'il correspond à un domaine amorphe (sans arrangement cristallographique) sur lesquels en imagerie se superpose le réseau cristallin de la monazite (les colonnes atomiques). Par contre, ces clusters ne sont pas des phases minéralogiques différentes car elles ne présentent pas d'interface distincte avec la monazite et il n'y a pas d'interférence de frange de réseau visible. De même, lorsqu'une phase de Pb est trop petite, il n'est pas possible de faire de cliché de diffraction dessus ce qui est parfois important pour identifier précisément la nature minéralogique de cette phase. Parfois, les paramètres cristallographiques de certains minéraux sont tellement proches qu'il est également difficile de discriminer les phases (chapitre VII).

Dans cette thèse, pour répondre aux impacts de la présence de telles structures en géochronologie il est important d'avoir accès à l'information isotopique de ces nano-phases de Pb. La quantification isotopique peut permettre d'estimer la source du Pb ou encore d'évaluer les répercussions sur les mesures isotopiques à l'échelle du grain. Il apparaît donc que, bien que le MET soit un instrument de pointe, certaines informations restent inaccessibles. C'est pourquoi son utilisation a été couplée à des analyses en SAT.

3.3. La sonde atomique tomographique (SAT)

3.3.1. Historique

La sonde atomique est une technique relativement courante en sciences des matériaux et a d'abord été développée sur des matériaux conducteurs dans les années 1970. La technique repose sur le principe de microscopie ionique (Müller 1951) qui consiste à soumettre un échantillon conducteur préparé en forme de pointe (dont l'apex est d'environ 50 – 100 nm avec un angle inférieur à 15° sur une longueur de plusieurs micromètres), à un potentiel de plusieurs kV. Cela génère un champ électrique très important à la surface de la pointe. Des atomes de gaz rare sont introduits dans la chambre et sont ionisés à la surface de la pointe. Les particules chargées sont conduites par les lignes de champ et projetées sur un écran phosphorescent (figure V-7A). On obtient des micrographies ioniques (d'où le nom de microscope ionique) sur lesquelles la disposition des impacts des ions reflète l'arrangement cristallographique du matériau (Müller 1956; Brandon et al. 1964; Speicher et al. 1966). A ce stade il n'est pas possible d'identifier la nature des atomes, seulement leur arrangement cristallographique. En augmentant le potentiel, l'évaporation sous forme ionique des atomes à la surface de l'échantillon se produit. Les ions formés se déplacent sous l'effet du champ jusqu'à impacter un détecteur (figure V-7B). En mesurant le temps de vol des ions, il est possible d'identifier leur masse sur charge en se basant sur le principe de spectrométrie de masse à temps de vol (Müller et al. 1968). Le microscope ionique laisse place à la sonde atomique (Panitz 1973).

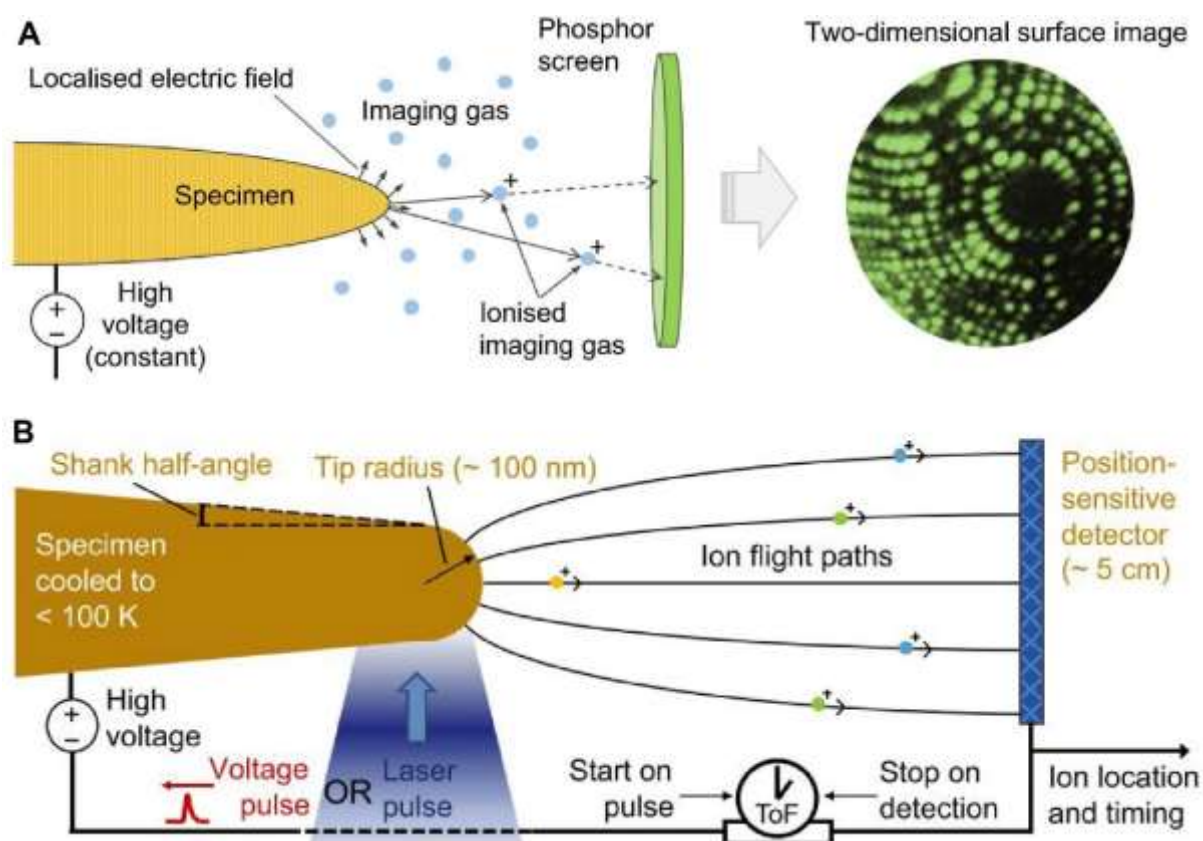


Figure V-7: A : Schéma théorique du fonctionnement du microscope ionique. B : Schéma théorique du fonctionnement d'une sonde atomique. D'après Reddy et al. (2020). Echelles non respectées.

La première sonde atomique française a été créée à Rouen au Groupe de Physique des Matériaux en 1974. Cette sonde permet d'obtenir une composition chimique quantitative d'un matériau conducteur d'un volume $\ll 1 \mu\text{m}^3$ (Piller and Haasen 1982; Wanderkaa and Glatzel 1995). En 1988 à Oxford, la sonde atomique est équipée d'un détecteur sensible à la position (PoSap - *positive sensitive atom probe*) ce qui donne le jour à la sonde atomique tridimensionnelle (Cerezo et al. 1988). Cette sonde permet d'avoir accès, en plus de la composition chimique du matériau, à la position des atomes dans le volume de matière analysé. Cerezo et al. (1988) publient la première reconstruction d'une pointe analysée en sonde atomique. A ce moment-là, l'utilisation de la sonde atomique est réservée aux matériaux conducteurs car la mesure des temps de vol est rendue possible grâce à une impulsion électrique.

Le développement de cet instrument depuis le microscope ionique dans les années 1960 jusqu'aux sondes atomiques actuelles est très étroitement lié aux avancées technologiques notamment avec l'arrivée des lasers à impulsion rapide. En 1980, Kellogg et Tsong ont l'idée d'utiliser une impulsion laser pour initier l'évaporation des atomes sur des matériaux semi-conducteurs mais la durée des impulsions est trop longue (de l'ordre de la nano-seconde) pour permettre de contrôler l'évaporation correctement. L'ouverture de la sonde atomique sur les matériaux semi et non conducteurs doit attendre l'apparition des lasers femto-seconde dans les années 2000 (Gault et al. 2006; Bunton et al. 2007; Chen et al. 2009, 2011; Cojocaru-Mirédin et al. 2009; Moutanabbir et al. 2011; Gordon et al. 2012; Narayan et al. 2012; Arnoldi et al. 2014).

3.3.2. Fonctionnement théorique

Cette partie tente de synthétiser le fonctionnement théorique de la sonde atomique mais de nombreux ouvrages sont disponibles et décrivent en détail son fonctionnement (Deconihout et al. 2008; Kelly and Larson 2012; Larson et al. 2013b; Lefebvre et al. 2016; Rigutti et al. 2019).

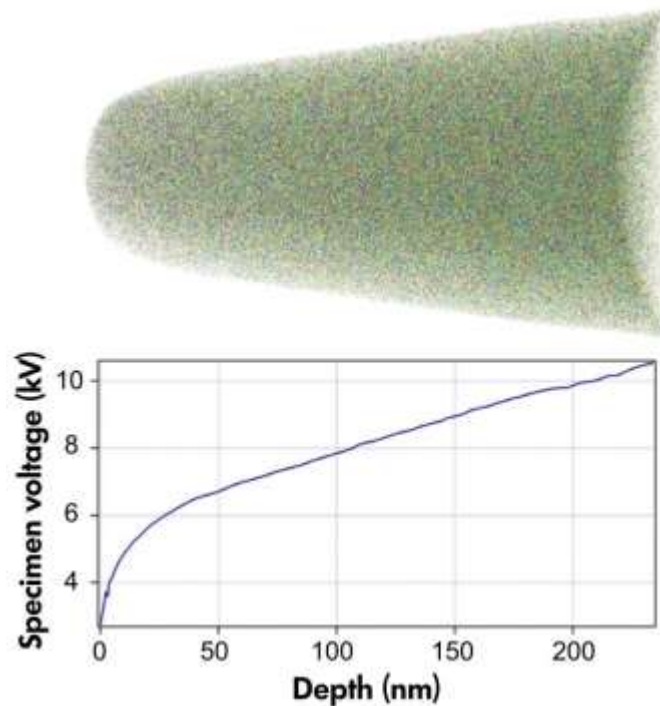


Figure V-8: Evolution de la tension appliquée sur l'échantillon avec l'augmentation du rayon, d'après Reddy et al. (2020).

L'échantillon préalablement usiné sous forme de pointe (figure V-3A) est placé dans l'instrument dans des conditions d'ultra vide ($1,33 \times 10^{-9}$ Pa) pour limiter la formation d'ions moléculaires parasites et éviter que des atomes de gaz ne perturbent la trajectoire des ions évaporés. Le potentiel de haute tension et la forme en pointe de l'échantillon génèrent à la surface un champ électrique E ($\text{V}\cdot\text{nm}^{-1}$) qui suit la relation :

$$(1) \quad E = \frac{V}{kR}$$

Avec V la tension appliquée sur l'échantillon (en volt), R le rayon de la pointe (en nm) et k un paramètre géométrique sans dimension d'une valeur comprise entre 2 et 10 (Bas et al. 1995; Gault et al. 2011; Larson et al. 2011; Vurpillot et al. 2011; Loi et al. 2013). Au cours de l'analyse, le rayon de la pointe augmente. En relation avec l'équation (1), pour garder un champ électrique E constant à la surface de la pointe, la tension exercée sur l'échantillon augmente également au cours de l'analyse (figure V-8). Une impulsion laser pour les échantillons non conducteurs, ou électrique pour les échantillons conducteurs, est appliquée.

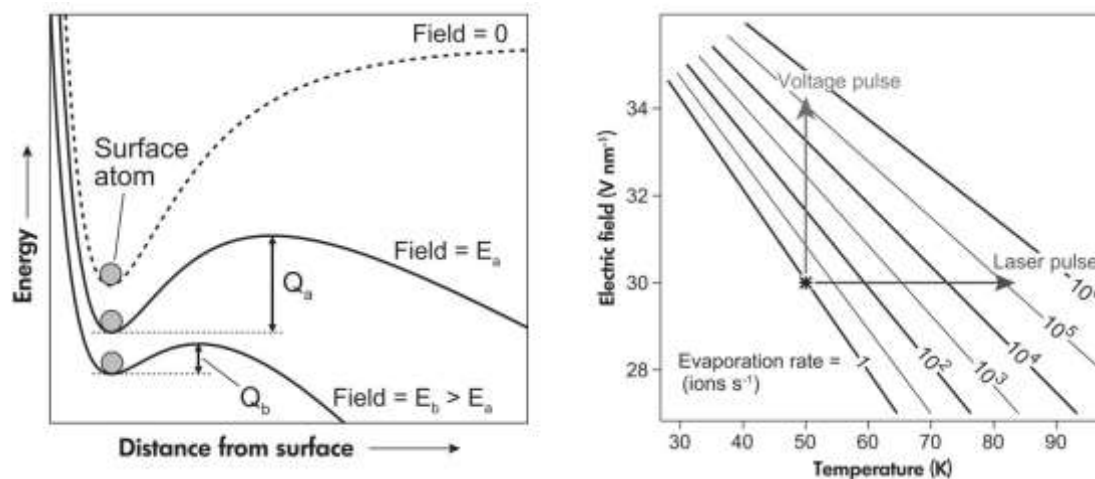


Figure V-9: A : Courbes simplifiées d'énergie potentielle d'un atome à la surface d'un échantillon soumis à différents champs. Sans champ, l'atome est lié à la surface avec une énergie cohésive. Avec champ, les forces de répulsion intrinsèques de la surface sont négligées à l'exception de la force électrostatique sur l'ion. Une barrière énergétique Q doit être surmontée pour qu'un atome soit ionisé. B : Le taux d'évaporation dépend du champ électrique et de la température à la surface de l'échantillon (modèle simple d'activation thermique d'après Vurpillot et al. 2009). La tension et les impulsions laser ont pour effet d'augmenter momentanément le taux d'évaporation, en augmentant le champ et la température, respectivement. D'après Reddy et al. (2020)

L'impulsion apporte l'énergie nécessaire pour franchir la barrière énergétique (Q) et pour générer l'évaporation des atomes présents à la surface de l'échantillon sous forme d'ions (figure V-9). On parle généralement d'évaporation thermique lorsqu'elle est générée par un laser et d'évaporation par effet tunnel lorsqu'elle est générée par une impulsion électrique.

L'échantillon est maintenu à des températures cryogéniques (60-70 K) ce qui permet de limiter l'augmentation de chaleur dans l'échantillon et les phénomènes de diffusion des atomes à la surface de la pointe avant évaporation et donc de conserver une bonne résolution spatiale. La température impacte l'évaporation des éléments, plus la température est haute, plus il y a de différence d'évaporation entre les espèces chimiques. L'évaporation thermique par laser induit donc inévitablement des différences d'évaporation ce qui va impacter la quantification des éléments (voir section suivante).

Théoriquement une impulsion laser génère l'évaporation d'un ion (simple ou moléculaire). Les ions évaporés sont accélérés et impactent un détecteur sensible à la position (Deconihout et al. 1995) d'un diamètre entre 35 – 90 mm. Tous les atomes de l'échantillon sont évaporés mais entre 35 et 80% sont détectés selon les instruments. Le détecteur est constitué de micro-canaux qui convertissent l'impact d'un ion en centaines de milliers d'électrons afin d'amplifier le signal, qui sont mesurés par une anode. Les sondes atomiques sont maintenant pour la plupart équipées d'une contre électrode (*local electrode atom probe*, LEAP), placée proche de l'échantillon, ce qui permet d'augmenter le champ de vision en 3D (Kelly et al. 2004; Larson et al. 2013b). L'impulsion du laser indique le t_0 du temps de vol, et l'impact le t_{final} . La donnée brute d'un échantillon analysé par SAT est un spectre où l'on trouve en ordonnée l'intensité et en abscisse le temps de vol, converti ensuite en ratio masse/charge (en dalton, Da) des ions détectés (figure V-10). La fenêtre de détection dépend de la fréquence de répétition du pulse du laser ainsi que de la distance entre l'électrode et le détecteur. Certains instruments sont équipés d'un réflectron ce qui permet d'augmenter les temps de vol et la résolution en masse

($M/\Delta M_{FWHM} > 1000$) mais ce qui diminue encore l'efficacité de détection du détecteur (Larson et al. 2013).

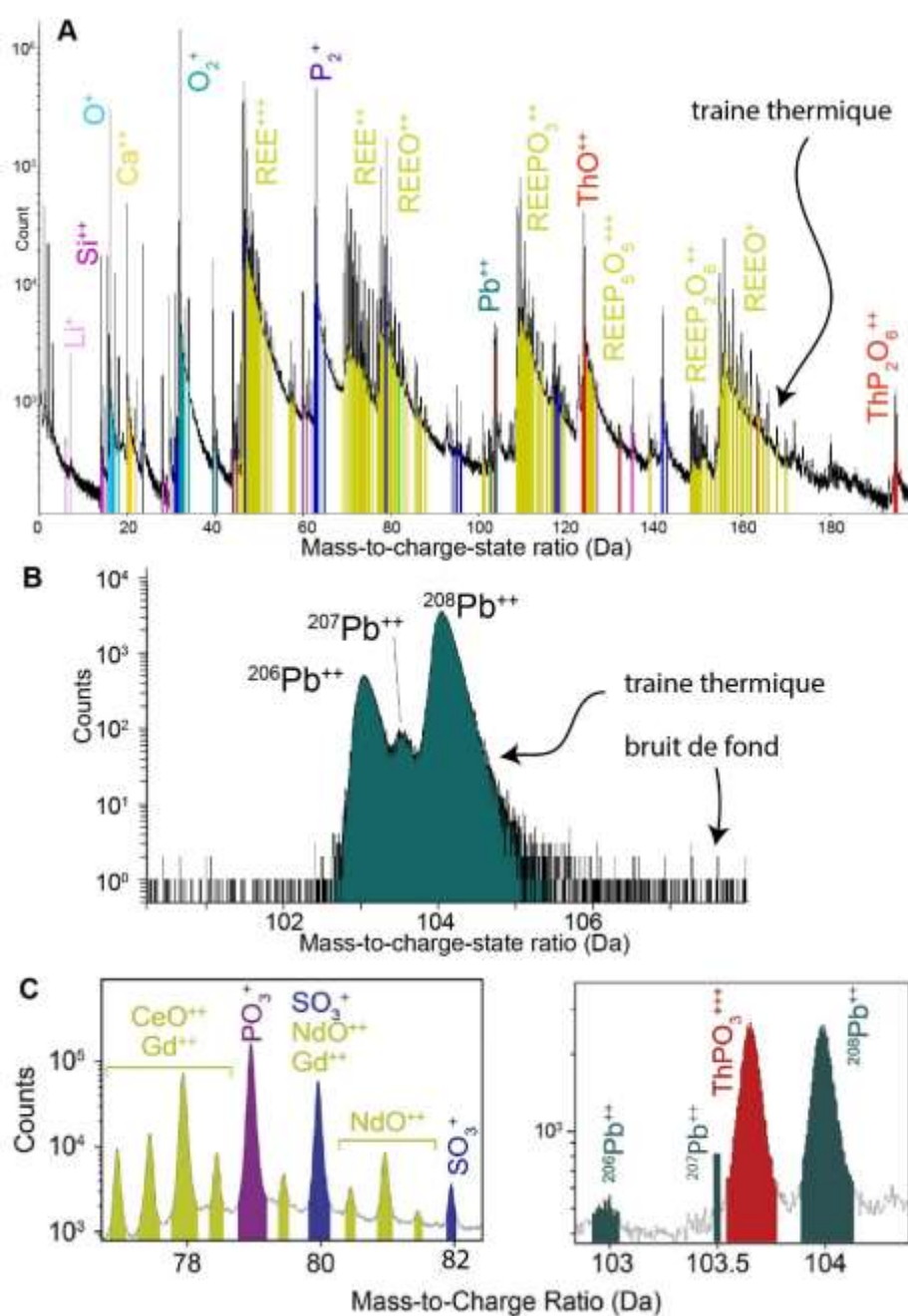


Figure V-10: Spectres de masse de matériaux naturels obtenus par sonde atomique laser. A : Spectre de masse d'une monazite où les pics principaux sont indexés. A noter l'allure asymétrique des pics. B : Spectre de masse d'une galène montrant la superposition des pics des différents isotopes du Pb^{2+} . C : Spectre de masse d'une monazite montrant la superposition des pics de SO_3^+ avec NdO^{2+} et Gd^{2+} (à gauche) et du pic de $ThPO_3^{3+}$ avec le pic $^{207}Pb^{3+}$. Les échelles des ordonnées sont en \log_{10} .

3.3.3. Application en géosciences

L'équipement des sondes atomiques par des lasers a permis de développer l'utilisation de la sonde atomique pour l'analyse de matériaux géologiques (Valley et al. 2014; Saxey et al. 2018; Reddy et al. 2020) et de nombreux minéraux ont été analysés au cours des dernières années, en particulier grâce et par le groupe Sonde Atomique de Curtin (silicates, oxydes, phosphates, carbonates, sulfates ; travaux synthétisés par Reddy et al. 2020). La sonde atomique a permis de mettre en évidence des hétérogénéités chimiques à l'échelle nanométrique dans les matériaux avec différentes implications en géologie pour les ressources économiques (Fougerouse et al. 2016; Cao et al. 2019; Wu et al. 2019), en géochronologie sur le zircon (Valley et al. 2014, 2015; Peterman et al. 2016, 2019; Piazzolo et al. 2016; Blum et al. 2018; Arcuri et al. 2020), la baddeleyite (White et al. 2017), la monazite (Fougerouse et al. 2018, 2020, 2021a, b; Seydoux-Guillaume et al. 2019), le xénotime (Joseph et al. 2021), la pyrite (Fougerouse et al. 2019) ou le rutile (Verberne et al. 2020), ou encore pour étudier l'impact de la déformation (Reddy et al. 2016) ou sur des minéraux choqués (Montalvo et al. 2019; Darling et al. 2021). La sonde atomique est aussi d'un grand intérêt pour l'étude des matériaux extraterrestres rares et précieux car elle permet d'analyser de très petites quantités de matière (Heck et al. 2014; Lewis et al. 2015; Daly et al. 2017; Rout et al. 2017; Daly et al. 2020, 2021; Gopon et al. 2017; White et al. 2018, 2019; Einsle et al. 2018; Moser et al. 2019; Greer et al. 2020; Černok et al. 2021). Actuellement, des recherches sont menées pour maintenir des conditions cryogéniques continues durant la préparation, le transport et l'analyse des échantillons, entre autre dans le but d'analyser des échantillons biologiques (Schwarz et al. 2020). En 2022, environ une centaine d'articles scientifiques en géosciences présentent des données obtenues par sonde atomique et cette technique est encore aux prémices de son utilisation en géosciences.

3.3.4. Limites des analyses de matériaux naturels

Tous les éléments chimiques ne s'évaporent pas aux mêmes conditions optimales. Pour les isotopes d'un même élément (par exemple les isotopes du Pb) il n'y a théoriquement pas de problème ce qui fait de la sonde atomique un instrument relativement bon pour la quantification isotopique sur un même élément. En revanche, la quantification chimique des matériaux naturels peut être plus délicate (e.g. Seydoux-Guillaume et al. 2019 et discuté section suivante), car de nombreux cations peuvent entrer en substitution dans un cristal naturel. Puisque chaque élément chimique (et matériau) a son propre champ d'évaporation idéal, il faut trouver des compromis pour les conditions analytiques quand on travaille avec un matériau qui a une composition variable.

L'utilisation de laser pour l'analyse des échantillons non conducteurs induit également des effets comme des trains thermiques sur les spectres de masse (figure V-10). Elles sont dues à une évaporation post impulsion favorisée par les transferts thermiques. Le transfert thermique dans la pointe entraîne l'évaporation d'atomes après l'impulsion laser ce qui amène un décalage des pics sur le spectre de masse et la formation de pics parfois très larges et asymétriques. Ceci dégrade la résolution en masse et peut amener à des superpositions de pic et rendre la quantification chimique (voire isotopique) délicate (figure V-10B). La dégradation de la résolution en masse dépend également de l'angle de la pointe, de la conductivité de l'échantillon, de la longueur d'onde du laser et de son énergie et de la température de l'échantillon (Jin et al. 2022).

L'utilisation de laser génère également la formation d'ions moléculaires qui se forment depuis la pointe ou très proche de la pointe (quelques nanomètres) après évaporation. Ces ions se dissocient potentiellement durant le trajet ce qui peut induire une perte de certains éléments et donc impacter la quantification chimique. La complexité des ions moléculaires peut rendre leur identification difficile et se superposer parfois à d'autres pics. Par exemple dans la

monazite le pic de SO_3^+ se superpose aux pics de NdO^{2+} et Gd^{2+} ou ThPO_3^{3+} se superpose au pic de $^{207}\text{Pb}^{2+}$ (Fougerouse et al. 2018 ; Seydoux-Guillaume et al. 2019 ; figure V-10C).

3.3.5. Conditions d'analyse

L'instrument utilisé durant cette thèse est la sonde atomique Cameca LEAP 4000X HR, avec réflectron, installée au centre John de Laeter de l'Université de Curtin, à Perth en Australie. Les conditions analytiques sont détaillées dans le tableau V-2. Le laser utilisé est un laser UV de longueur d'onde $\lambda = 355$ nm. Pour la plupart des analyses, l'énergie du laser est fixée à 300 pJ et la fréquence à 125 kHz. Certaines monazites ont été analysées à 250 pJ et 200 kHz (14060 et 14061, tableau V-2). Des conditions plus faibles (30 – 50 pJ et 100 – 125 kHz, tableau V-2) ont été appliquées pour l'analyse de certaines pointes contenant de la galène (matériel plus sensible à l'évaporation) et présentant une interface minéralogique (zones de fragilité) entre la monazite et la galène (les analyses 3231 et 3254). L'évaporation est contrôlée automatiquement par le logiciel d'acquisition en déterminant le taux de détection, 1 % pour l'analyse de monazite et 0,5 % pour l'analyse de galène. Sur l'instrument utilisé dans cette thèse, le détecteur est placé à 382 mm de l'électrode et a un taux de détection de 36 % à cause de la présence d'un réflectron.

Tableau V-2 : Conditions d'analyse des pointes réalisées dans les monazites de Madagascar

Monazite grain	M13			M11-13			M11-10	
Specimen	3263 M21	3272 M19	3273 M22	14058 M18	14060 M21	14061 M21_2	14126 M11	
Instrument Model	LEAP 4000X HR							
Instrument Setting								
Laser Wavelength (nm)	355	355	355	355	355	355	355	
Laser Pulse Energy (pJ)	300	300	300	300	250	250	300	
Pulse Frequency (kHz)	125	125	125	125	200	200	125	
Evaporation Control	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	
Target Detection Rate (%)	1	1	1	1	1	1	0.5	
Nominal Flight Path (mm)	382	382	382	382	382	382	382	
Set Point Temperature (K)	60	60	60	60	60	60	60	
Sample Temperature (K)	69.2	69.2	69.2	69.1	69.2	69.2	69.2	
Chamber Pressure (Torr)	2.74E-11	2.56E-11	2.65E-11	3.19E-11	3.07E-11	7.30E-11	4.63E-11	

Tableau V-2 (suite) Conditions d'analyse des pointes réalisées dans les monazites d'Antarctique

Monazite grain	Minz25										Minz2			Minz17
	3222 M15	3228 M16	3229 M22	3231 M17	3233 M18	3234 M20	3236 M19	3241 M21	3252 M8	3254 M6	3257 M3	3259 M2	3260 M5	14125 M3'
Instrument Model	LEAP 4000X HR													
Instrument Setting														
Laser Wavelength (nm)	355	355	355	355	355	355	355	355	355	355	355	355	355	355
Laser Pulse Energy (pJ)	300	300	300	30 in galeana to 300 in monazite	50	35	300	300	50	30	300	300	300	300
Pulse Frequency (kHz)	125	125	125	125	125	125	125	125	125	100	125	125	125	125
Evaporation Control	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate
Target Detection Rate (%)	1	1	1	1	1	1	0.5	1	1	0.3 to 0.5 after ~1M	1	1	1	1
Nominal Flight Path (nm)	382	382	382	382	382	382	382	382	382	382	382	382	382	382
Set Point Temperature (K)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Sample Temperature (K)	69.1	69.1	69.2	69.1	69.2	69.2	69.1	69.1	69.2	69.1	69.2	69.1	69.1	69.2
Chamber Pressure (Torr)	2.70E-11	2.70E-11	2.40E-11	2.50E-11	2.60E-11	2.70E-11	2.90E-11	2.80E-11	2.50E-11	2.80E-11	2.90E-11	2.80E-11	2.60E-11	4.70E-11

3.3.6. Traitement de données

A) Le spectre de masse

La correction des temps de vol est réalisée avec le logiciel Ivas en utilisant la valeur de la largeur à mi-hauteur (Larson et al. 2013) de 6 pics majeurs. Le ratio masse sur charge pour chaque ion est calculé en suivant l'équation :

$$(2) \quad \frac{m}{q} = \frac{2}{D^2} \times V \times t^2$$

avec m et q la masse et la charge de l'ion respectivement, D la distance parcourue par l'ion, t le temps de vol et V la tension dans la pointe. Le spectre de masse correspond à un histogramme des ratios mesurés. La calibration du spectre de masse se fait par indexation des pics les plus importants (figure V-11) et qui correspondent à des éléments chimiques connus et présents dans le matériau. Pour la monazite les pics utilisés pour l'étalonnage du spectre sont : $O^+ = 16$ Da, $O_2^+ = 31,99$ Da, $Ce^{3+} = 46,60$ Da, $PO_2^+ = 62,96$ Da, $Ce^{2+} = 70$ Da, $PO_3^+ = 78,95$ Da, $CePO_3^{2+} = 109,43$ Da, $ThO^+ = 124,02$ Da.

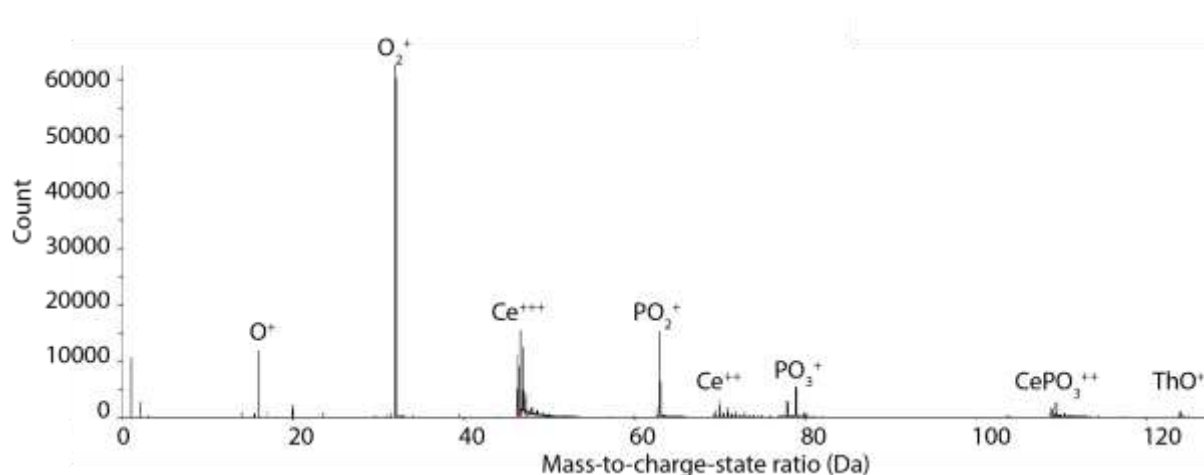
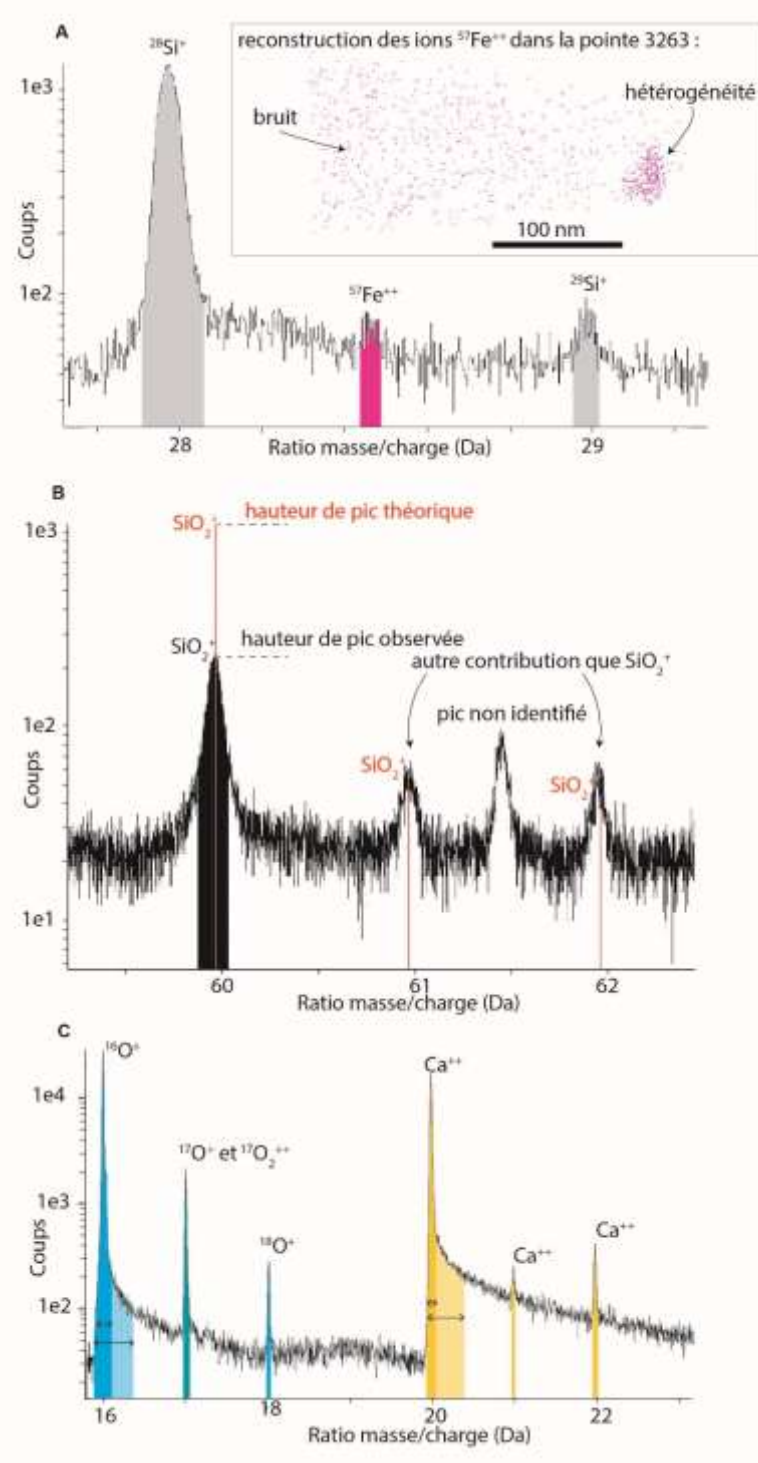


Figure V-11: Spectre de monazite où les pics les plus importants, utilisés pour l'étalonnage du spectre, sont mis en évidence. Echelle linéaire de l'axe des ordonnées.

La valeur du champ électrique à la surface de l'échantillon va influencer la charge des ions. Plus le champ est important, plus les ions ont une charge élevée. Le nombre d'ions détectés est

plus élevé au début du spectre ce qui correspond à des ions légers de charge 1+ et 2+ ou des ions moléculaires (plus lourds) de charge 2+ voire 3+. Les différents isotopes du Pb par exemple, vont majoritairement former des ions Pb^{2+} . Pour des valeurs de masse sur charge élevées, ce qui correspond à des ions lourds de charge 1+, le bruit de fond devient relativement important par rapport aux ions détectés et la quantification sera moins précise.



L'identification correcte des pics repose sur une bonne connaissance de la composition chimique du matériau mesurée au préalable par microsonde électronique par exemple. En effet certains pics peuvent parfois correspondre à plusieurs éléments chimiques ; par exemple le pic de $^{56}\text{Fe}^{++}$ et le pic $^{28}\text{Si}^+$ sont superposés (figure V-12A) et le pic de $^{54}\text{Fe}^{++}$ avec $^{27}\text{Al}^+$. Une stratégie est d'essayer d'identifier les pics secondaires des isotopes des éléments supposés présents afin de les identifier. Par exemple l'identification du fer sur le pic de l'isotope $^{57}\text{Fe}^{2+}$ sur le spectre de masse de la pointe 3263 (échantillonnée dans une monazite de Madagascar) suffit à mettre en évidence les hétérogénéités riches en Fe présentes (reconstruction figure V-12A). Le logiciel Ivas et le logiciel AP Suite 6 ont été utilisés pour traiter les données et permettent également de visualiser les proportions isotopiques naturelles théoriques des éléments ce qui aide à indexer les pics. Si les hauteurs des pics ne correspondent pas aux proportions naturelles c'est soit qu'il y a superposition de plusieurs ions sur le pic, soit que les pics ne correspondent pas à cet élément (exemple figure V-12B), ou encore que les rapports isotopiques ne correspondent pas à des proportions terrestres mais reflètent une évolution particulière (typiquement les rapports isotopiques du Pb d'origine radiogénique ; figure V-10B). Il faut bien penser également qu'aux pics observés s'ajoute une part de bruit de fond à prendre en compte lorsque les hauteurs théoriques sont utilisées pour identifier les pics secondaires, en particulier lorsqu'il y a superposition de la traine thermique d'un pic majeur avec un pic secondaire (e.g. pics du Ca figure V-12C). Le logiciel Ivas est également utilisé pour la déconvolution des pics dans le cas de superpositions. Le protocole pour l'indexation des pics est de commencer par les ions simples sous différentes charges par exemple Ce^+ et Ce^{2+} . Puis en allant vers des ions moléculaires CeO^+ et CeO^{2+} , CeO_2^+ et CeO_2^{2+} etc. Malgré tout, certains pics restent parfois non identifiés (figure V-12B). Bien que plusieurs études aient tenté d'établir des protocoles et recommandations pour l'indexation des pics (Hudson et al. 2011; Haley et al. 2015) elle reste dépendante de l'utilisateur ce qui est problématique pour la

reproductibilité et la comparaison des données (e.g. Exertier et al. 2018). Pour parer à ces problèmes, certains auteurs ont mis en place un algorithme par apprentissage automatique pour l'indexation des spectres obtenus par temps de vol (Wei et al. 2021). Une fois les ions identifiés, une largeur de pic est à définir. Cette étape peut être incertaine surtout dans le cas des spectres obtenus par évaporation thermique (figure V-12C). La largeur du pic est à nouveau définie par l'utilisateur.

Le bruit de fond présent sur les spectres (figure V-10) est dû à la détection d'ions simples ou moléculaires de gaz provenant de la chambre ou adsorbés à la surface de l'échantillon. Ces atomes ou molécules gazeuses sont ionisés au champ continu et sont détectés à tout moment. Une partie du bruit de fond peut également provenir du détecteur et du système d'amplification du signal et est aléatoire en temps et des conditions d'analyses. Le traitement du bruit de fond pour l'estimation de compositions a été réalisé avec l'algorithme du logiciel Ivas. Pour l'étude et la quantification d'un pic en particulier, il est également possible de mesurer une valeur de bruit de fond avant et/ou après le pic considéré et de soustraire cette valeur au nombre total de coups sur le pic (méthode utilisée pour la nanogéochronologie). En revanche, il n'est pas possible de soustraire le bruit de fond des pics utilisés pour les reconstructions spatiales. Une partie des atomes représentés dans les reconstructions correspond donc au bruit de fond présent sur chacun des pics (e.g. reconstruction figure V-12A).

B) Les reconstructions

B.1) Reconstruction théorique

Grâce au détecteur sensible à la position (Deconihout et al. 1995), il est possible de reconstituer l'échantillon analysé en recalculant la place initiale des atomes dans la pointe avant analyse par projection inverse (Bas et al. 1995; Gault et al. 2011; Larson et al. 2013a; Vurpillot et al. 2013; De Geuser and Gault 2017). En identifiant la nature chimique et isotopique de chacun des ions sur le spectre de masse, on obtient une cartographie chimique en 3D d'un

échantillon de matière d'un volume de $10^{-2} \mu\text{m}^3$ (figure V-13A). La reconstruction des analyses en SAT est cruciale pour mettre en évidence des nanostructures, les représenter de la façon la plus juste possible et tenter de réaliser des mesures quantitatives. Les paramètres de reconstruction varient en fonction des matériaux et plusieurs études se sont intéressées à établir des protocoles de reconstruction (Vurpillot et al. 2000a, 2011; Gault et al. 2008, 2009, 2011; Vurpillot and Oberdorfer 2015). Pour un échantillon conducteur (e.g. métal pur) la résolution spatiale en z est de ~ 0.02 nm et de ~ 0.4 nm en x, y (Reddy et al. 2020). Cette résolution permet l'identification des plans atomiques dans les matériaux conducteurs qui permet de contrôler et d'estimer les paramètres adaptés pour les reconstructions (Gault et al. 2008). En revanche pour les matériaux non conducteurs (e.g. les matériaux géologiques) les plans atomiques ne sont jamais visibles à cause d'une résolution spatiale moins bonne due par exemple aux aberrations de trajectoire (Waugh et al. 1976; Vurpillot et al. 2000b), ce qui rend les paramètres de reconstructions parfois difficile à optimiser.

La trajectoire des ions est fonction du champ électrique et dépend en partie de la forme de l'échantillon par la relation (1). Cette trajectoire n'est pas fonction de la masse de l'ion ou de sa charge. La trajectoire de l'ion induit un grandissement d'un ordre de grandeur de 10^6 (par rapport à une surface initiale ~ 50 nm) qui suit la relation :

$$(3) \quad G = \frac{L}{\xi R}$$

Avec G le grandissement, L la longueur de vol, R le rayon de l'échantillon qui dépend également de l'équation (1) et ξ le coefficient de compression de l'image. La trajectoire de l'ion est courbée et le coefficient de compression ξ décrit la compression angulaire associée à la projection. Les ions sur les extrémités des pointes ont des trajectoires trop déviées et sortent du champ de vision et ne sont donc pas détectés. La position latérale des ions en x, y dépend de L, ξ, R (qui dépend de V, k et E) tandis que la position en profondeur dépend en plus de la séquence

d'évaporation (le volume atomique et l'efficacité de détection, voir Gault et al. 2008). Un volume atomique est attribué à chaque ion, sur la base de la densité atomique moyenne supposée de l'échantillon. Il est possible de calculer cette valeur en utilisant la densité théorique du matériau analysé.

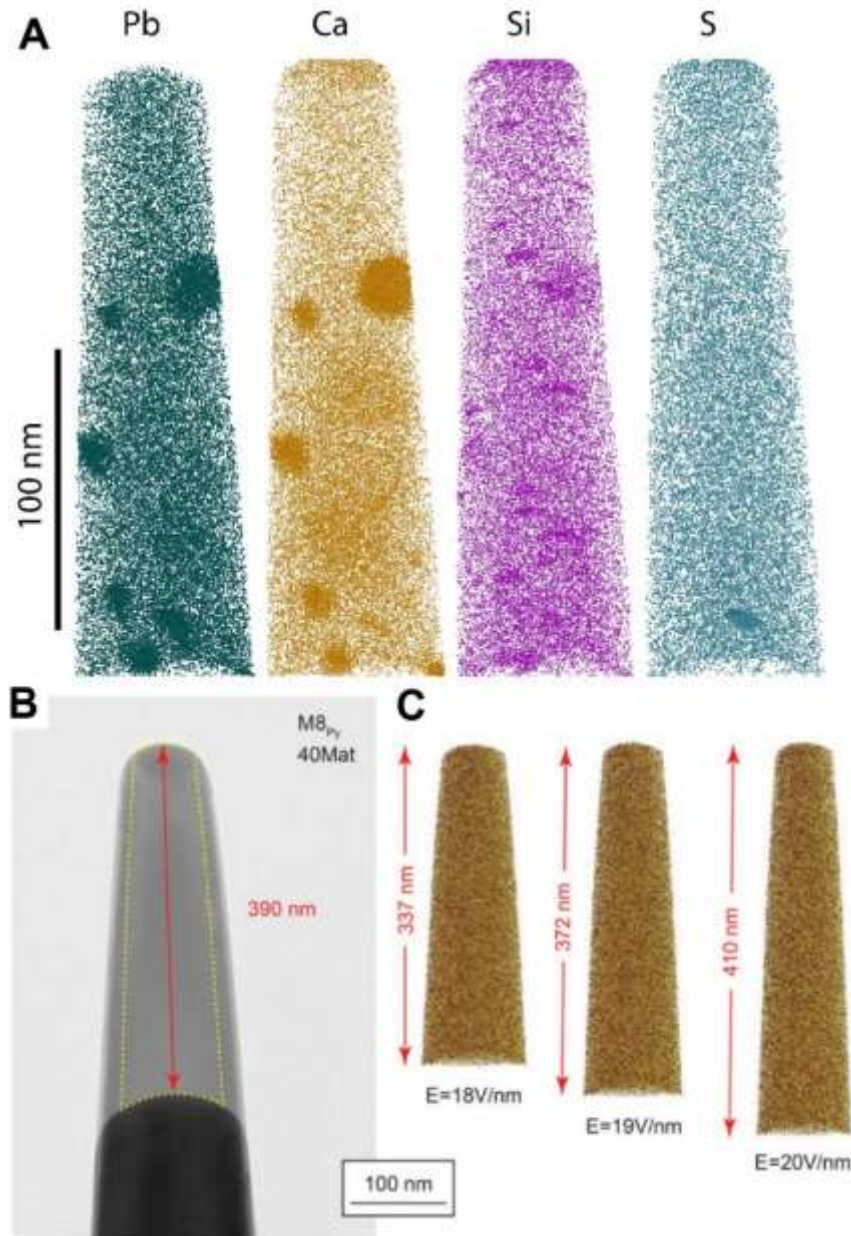


Figure V-13: Exemple de reconstruction de la pointe 3259 réalisée dans une monazite d'Antarctique qui montre la répartition des atomes de Pb, Ca, Si et S dans l'échantillon. B et C : images superposées d'une pointe de pyrite avant et après analyse par SAT, obtenues en microscopie électronique en transmission (B). La longueur de matière analysée est estimée à 390 nm. Plusieurs reconstructions avec différentes valeurs de V sont testées afin d'approcher au plus près la valeur réelle de 390 nm (C), d'après Fougerouse et al. (2021c)

La résolution (spatiale) en profondeur est plus précise que la résolution latérale (Gault et al. 2010). Ceci est dû à plusieurs phénomènes qui peuvent opérer en surface comme des interactions électrostatiques qui peuvent modifier la position de départ d'un atome. Dans les deux cas (position latérale et en profondeur) la position des atomes avant évaporation est fonction du rayon de l'échantillon qui évolue au cours de l'analyse. Le facteur géométrique k et le coefficient de compression ξ dépendent du rayon de l'échantillon et varient donc durant l'analyse et entre les différents échantillons (Loi et al. 2013). Le facteur k est généralement estimé entre 3 et 3,5 pour les sondes atomiques LEAP avec des pointes sur coupon (Loi et al. 2013 ; Reddy et al. 2020). L'évolution du rayon est également reliée à la tension V par la relation (1) (figure V-8) qui peut être utilisée pour estimer le rayon.

B.2) Les paramètres utilisés pour les reconstructions des monazites

Les paramètres de reconstruction utilisés dans cette thèse sont synthétisés dans le tableau V-3. Pour la monazite la valeur utilisée pour le volume atomique est de $0,01245 \text{ nm}^3/\text{atome}$. La résolution (spatiale) est de $\sim 1 \text{ nm}$ (Reddy et al. 2020). L'évolution de la tension est utilisée pour estimer l'évolution du rayon sauf pour les pointes M17 3231 et M6 3259 qui présentent une interface minéralogique et pour lesquelles l'évolution du rayon a été estimée en fixant un angle de cône d'une dizaine de degrés (tableau V-3).

Tableau V-3: Informations sur les analyses et paramètres de reconstruction SAT des pointes réalisées dans les monazites d'Antarctique

Monazite grain	Mnz25										Mnz2			Mnz17
	3222 M15	3228 M16	3229 M22	3231 M17	3233 M18	3234 M20	3236 M19	3241 M21	3252 M8	3254 M6	3257 M3	3259 M2	3260 M5	14125 M3'
Specimen	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46
RootServer Version	18.46.428	18.46.428	18.46.428	18.46.428	18.46.428	18.46.428	18.46.428	18.46.428	18.46.428	18.46.428	18.46.428	18.46.428	18.46.428	18.46.428
CAMECAROOT version	Ivas 3.8.2	Ivas 3.8.2	Ivas 3.8.2	Ivas 3.8.2	Ivas 3.8.2	Ivas 3.8.2	Ivas 3.8.2	Ivas 3.8.2	Ivas 3.8.2	Ivas 3.8.2	Ivas 3.8.2	Ivas 3.8.2	Ivas 3.8.2	Ivas 3.8.2
Analysis Software	47280054	124906881	10260944	19711207	3583784	7575046	24838568	29947028	13705665	35071065	18836949	11918407	31541881	11917168
Total Ions	67.1	67.2	65.5	65.6	63.2	60.1	64.8	67.5	59.4	63.4	66.6	67.9	68.1	68
Single (%)	32.4	32.5	33.8	33.7	35.9	39	34.7	32	40.3	35.5	32.9	31.4	31.4	31.5
Multiple (%)	0.5	0.4	0.7	0.7	0.9	1	0.4	0.5	0.4	1.1	0.5	0.7	0.4	0.5
Partial (%)	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
Vol/bowl corr. Peak (Da)	1109.8	1126.5	1063.3	1092.0	1035.1	1036.2	1102.9	1106.0	1091.4	1082.1	1090.0	1115.1	1080.0	1051.5
M/ΔM for 16O2+	526.1	530.1	504.9	524.1	507.7	499.0	521.1	533.2	551.6	508.6	519.5	538.5	522.1	494.2
Time-independent background (ppm/ns)	15.1	15.5	14.3	26.6	50.1	63.1	13.4	12.2	18.1	19.1	13.7	13.9	12.5	13.1

Data Summary

Tableau V-3. (Suite) Informations sur les analyses et paramètres de reconstruction SAT des pointes réalisées dans les monazites d'Antarctique

Monazite grain	Mnz25										Mnz2					Mnz17
	3222 M15	3228 M16	3229 M22	3231 M17	3233 M18	3234 M20	3236 M19	3241 M21	3252 M8	3254 M6	3257 M3	3259 M2	3260 M5	14125 M3'		
Specimen	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured		
Pre-post-analysis imaging	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA		
Radius evolution	"Voltage"	"Voltage"	"Voltage"	"Voltage"	"Voltage"	"Voltage"	"Voltage"	"Voltage"	"Voltage"	"Voltage"	"Voltage"	"Voltage"	"Voltage"	"Voltage"		
Field factor (k)	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3		
Image compression factor	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65		
Assumed E-field (V/um)	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02		
Detector efficiency	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36		
Avg. atomic volume um ³	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245		
V initial, V final (kV)	0.5; 3.052	0.5; 3.334	0.5; 2.944	0.5; 2.043	0.5; 1.872	0.5; 2.267	0.5; 3.289	0.5; 3.442	0.5; 4.003	0.5; 2.475	0.5; 3.577	0.5; 3.255	0.5; 3.624	0.5; 3.055		

Reconstructed

Tableau V-3. (Suite) Informations sur les analyses et paramètres de reconstruction SAT des pointes réalisées dans les monazites de Madagascar

Monazite grain	M13			M11-13			M11-10		
	3263 M21	3272 M19	3273 M22	14058 M18	14060 M21	14061 M21_2	14126 M11		
Data Summary									
RootServer Version	46	46	46	46	46	46	46		46
CAMECAROOT version	18.46.533	18.46.533	18.46.533	18.46.533	18.46.533	18.46.533	18.46.533		18.46.533
Analysis Software	AP Suite 6	AP Suite 6	AP Suite 6	AP Suite 6	AP Suite 6	AP Suite 6	AP Suite 6		AP Suite 6
Total Ions	51863903	4272473	64725423	19444803	14004019	11786909	11786909		19801281
Single (%)	72.16	73.03	72.16	67.93	73.08	71.61	71.61		70.6
Multiple (%)	27.42	26.35	27.48	31.71	26.21	27.99	27.99		28.98
Partial (%)	0.42	0.62	0.36	0.36	0.71	0.39	0.39		0.42
Vol//bowl corr. Peak (Da)	Multiple	Multiple	Multiple	Multiple	Multiple	Multiple	Multiple		Multiple
M/ΔM	1081.23	1072.97	1111.82	1032.64	950.45	986.42	986.42		1024.46
M/ΔM10	469.86	475.42	503.47	456.44	426.68	443.34	443.34		457.92
Time-independent background (ppm/ns)	10.995	12.535	9.992	12.336	29.58	27.779	27.779		11.435

Tableau V-3. (Suite) Informations sur les analyses et paramètres de reconstruction SAT des pointes réalisées dans les monazites de Madagascar

Monazite grain	M13			M11-13			M11-10
Specimen	3263 M21	3272 M19	3273 M22	14058 M18	14060 M21	14061 M21_2	14126 M11
Reconstructed							
Final specimen state	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured
Pre-/post-analysis imaging	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA
Radius evolution	"Voltage"	"Voltage"	"Voltage"	"Voltage"	"Voltage"	"Voltage"	SEM/NA
Field factor (k)	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
Image compression factor	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65
Assumed E-field (V/nm)	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02
Detector efficiency	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
Avg. atomic volume nm ³	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245
V initial; V final (V)	3662; 7460	-	3778; 8720	3851; 5822	3186; 5349	3788; 6164	2381; 6014

Pour les matériaux géologiques le facteur k est généralement fixé à 3,3 et le coefficient ξ à 1,65 (Reddy et al. 2020 ; zircon : Peterman et al. 2016, 2019 ; monazite : Seydoux Guillaume et al. 2019, Fougrouse et al. 2018, 2021a,b,c) et le paramètre variable est le champ d'évaporation théorique du matériau analysé. En imageant par microscopie électronique à transmission et/ou à balayage des pointes de sonde atomique avant et après analyse (figure V-13B, C), une étude récente a permis d'estimer le champ d'évaporation théorique de la monazite à $27,02 \text{ V.nm}^{-1}$ (Fougrouse et al. 2021c). Pour donner une idée de l'impact des paramètres de reconstruction et leur importance, la figure V-14 montre deux reconstructions de deux pointes dont seule la valeur du champ d'évaporation est modifiée de $27,02$ à 18 V.nm^{-1} . Cette valeur va impacter les dimensions de la pointe et donc la position des atomes dans ce volume. La figure V-14B montre notamment l'impact que cela a sur la représentation d'une nanohétérogénéité riche en Mg et Al. La publication de Fougrouse et al. (2021c) est relativement récente par rapport à la rédaction de ce manuscrit ce qui induit qu'une partie des analyses réalisées en début de thèse étaient initialement reconstruite avec une valeur $V = 18 \text{ V.nm}^{-1}$ utilisée dans les précédentes études (Fougrouse et al. 2018 ; Seydoux-Guillaume et al. 2019). Les reconstructions ont aujourd'hui toutes été refaites avec une valeur de $27,02 \text{ V.nm}^{-1}$ mais une partie du traitement de données (quantification chimique et isotopique) a été réalisé sur des pointes reconstruites avec une valeur $V = 18 \text{ V.nm}^{-1}$. L'impact notamment sur la datation sera discuté dans une prochaine partie.

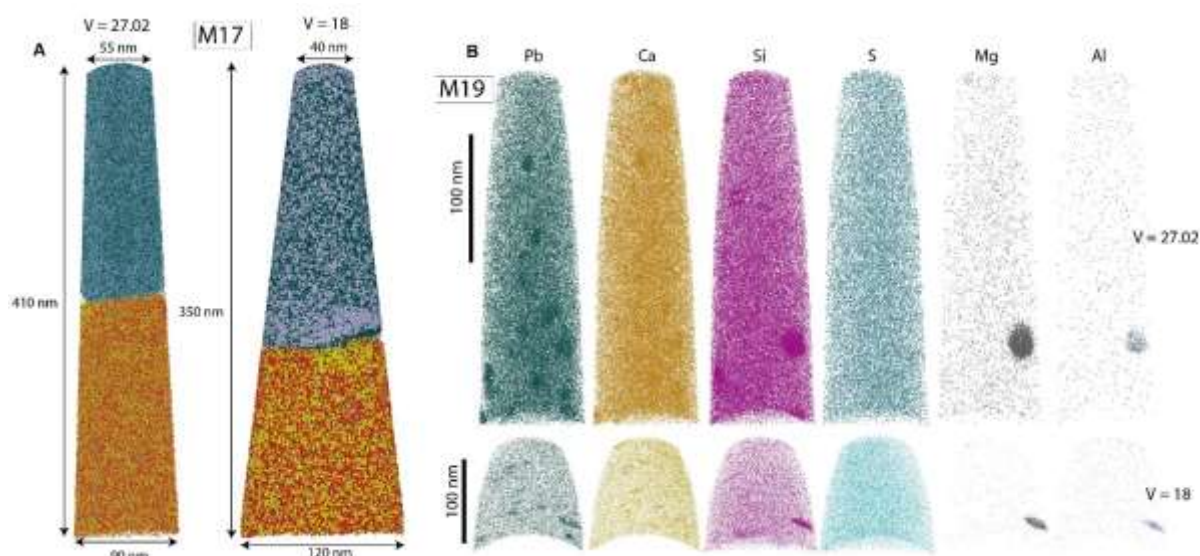


Figure V-14: A : Reconstructions de la pointe 3254 qui montrent la distribution des atomes de Pb (vert), S (gris), Ce (rouge) et Th (jaune). Une sphère représente un atome. La reconstruction à gauche suit les recommandations de reconstruction établies par Fougerouse et al. (2021c) avec l'utilisation d'une valeur pour le champ d'évaporation de 27,02 V/nm tandis que la reconstruction à droite considère une valeur de 18 V/nm (valeur = 18 utilisée en début de thèse). B : Reconstructions de la pointe 3236 qui montrent la distribution des atomes de Pb, Ca, Si, S, Mg et Al. Les reconstructions en haut sont réalisées avec une valeur $V = 27,02$ V/nm et celles du bas une valeur $V = 18$ V/nm.

B.3) Reconstruction des nanostructures

Le fait que les matériaux (et les éléments chimiques) ne répondent pas aux mêmes conditions d'évaporation va impacter les reconstructions des nanohétérogénéités (Vurpillot et al. 2000a; Gault et al. 2008, 2011; Vurpillot and Oberdorfer 2015; Dubosq et al. 2020). A la surface de l'échantillon, une inclusion composée d'un matériau à fort champ d'évaporation va s'évaporer plus facilement que le matériau composant la matrice. Cela va créer une anomalie négative à la surface de l'échantillon et inversement pour une inclusion composée d'un matériau à faible évaporation (figure V-15A). Ces anomalies de surface induisent des trajectoires d'évaporation convergentes ou divergentes et donc des reconstructions qui ne reflètent pas la réalité et la structure initiale des nano-inclusions (d'où l'importance de coupler les analyses SAT avec des observations au MET). Les quantifications chimiques pourront également être impactées avec des compositions surestimées pour des trajectoires convergentes et des compositions sous-estimées pour des trajectoires divergentes (figure V-15A).

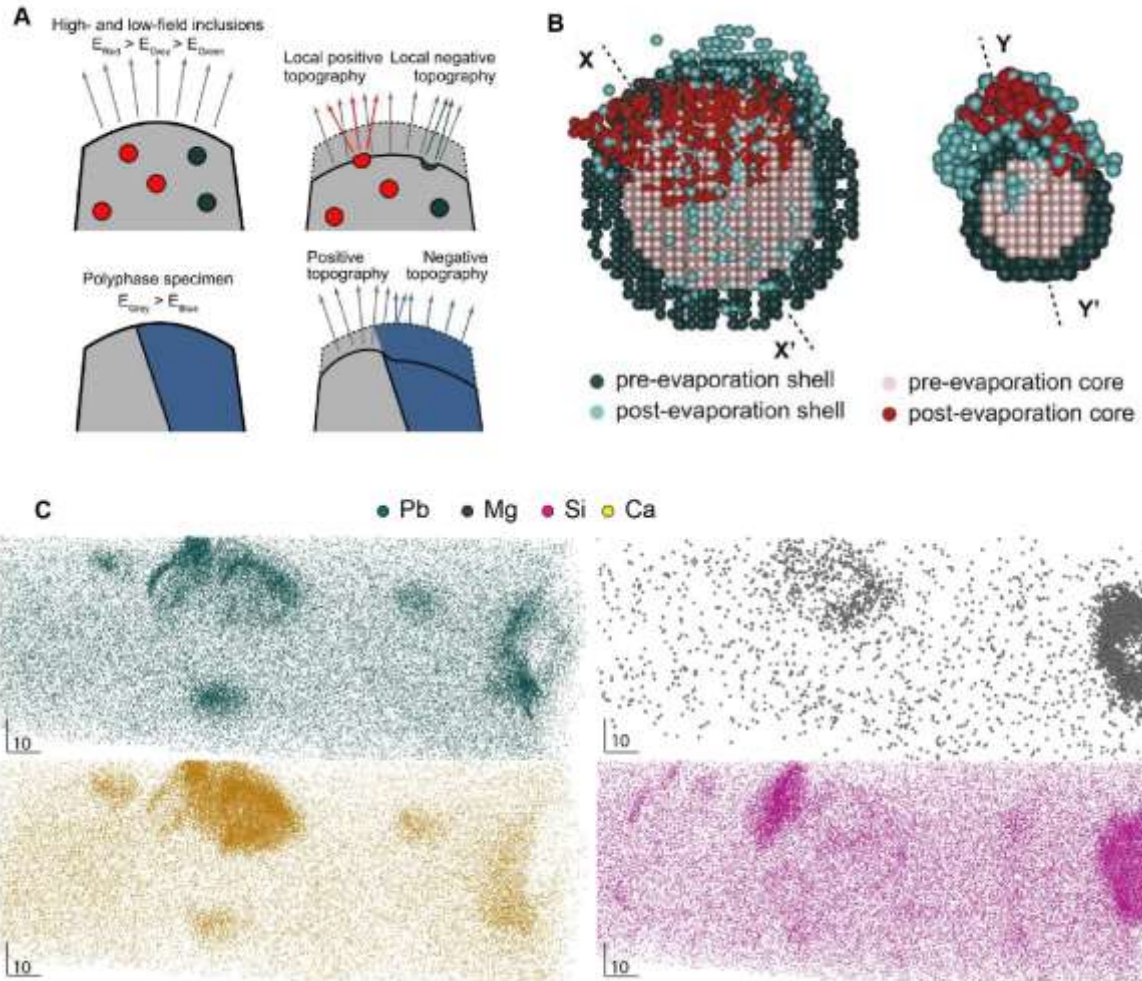


Figure V-15: Reconstructions de nano-inclusions. A : Schémas montrant l'impact de la présence d'inclusion de faible (rouge) et forte (vert) évaporation et de la présence de deux matériaux d'évaporation différente sur la surface de l'échantillon et sur les trajectoires des ions formés, d'après Reddy et al. (2020). B : Résultats de simulation d'évaporation et de reconstruction d'une inclusion formée d'un cœur et d'une bordure de composition différente et donc d'évaporation différente. La structure initiale de l'inclusion n'est pas retrouvée après analyse, d'après Dubosq et al. (2020). C : Reconstructions montrant deux inclusions biphasées présentes dans la pointe 3257 réalisée dans une monazite de l'échantillon 5037. Les reconstructions montrent la distribution hétérogène en Pb, Ca, Si et Mg. Une sphère représente un atome. La répartition des atomes forme différents amas. Il est difficile d'affirmer que la répartition observée dans la reconstruction correspond à la structure initiale de l'inclusion dans la pointe. A noter la présence de domaines plus petits (~10 nm) mis en évidence par la distribution hétérogène en Pb, Ca \pm Si et qui ne contiennent pas de Mg. Ces domaines correspondent aux clusters identifiés en MET.

Si une inclusion est composée de différents éléments/matériaux, caractérisés par des conditions d'évaporation différentes, cela va inévitablement impacter les reconstructions. Dubosq et al. (2020) simulent l'analyse et la reconstruction d'inclusions formées d'un cœur et d'une bordure de composition différente. Leurs résultats indiquent tous que la structure initiale

de l'inclusion est perdue au cours de l'analyse et que l'inclusion correspond à un amas d'atome (figure V-15B). La reconstruction d'une pointe contenant des inclusions biphasées (constituée d'une phase cristalline riche en Pb et une phase silicatée d'après les observations MET) dans une monazite de l'échantillon 5037 montre la répartition des atomes formant différents amas (figure V-15C). Au vu des résultats de simulation de Dubosq et al. (2020), il est difficile d'affirmer que la structure observée correspond à la structure initiale. La répartition très spécifique des atomes de Mg laisse toutefois penser que cette structure pourrait être d'origine, au moins pour les atomes de Mg. Ces biais de reconstruction impactent inévitablement les tentatives de quantification chimique sur ces nanostructures.

Les nanostructures qui peuvent être présentes dans les échantillons sont mises en évidence par les ségrégations chimiques qu'elles induisent dans le volume analysé. Dans le logiciel Ivas, le volume analysé est converti en une grille de volume contenant un certain nombre d'atomes. Ces volumes correspondent à des boîtes (voxel) dont il est possible de définir la taille. Dans cette thèse les boîtes ont été définies à $1 \times 1 \times 1$ nm. Ces volumes sont ensuite utilisés pour calculer par exemple des concentrations ou des isosurfaces. Les isosurfaces correspondent à une surface en 3D représentant les points d'une valeur seuil donnée (par exemple une concentration ou une densité). Elles peuvent servir à définir le contour d'une nanostructure afin d'en extraire la composition. Les isosurfaces sont créées à partir de la grille de voxel définie ainsi que des valeurs de délocalisation. La valeur de délocalisation correspond globalement à la marge d'erreur de localisation d'un atome. La précision spatiale en x , y et z étant différente, cette valeur est 2 fois plus élevée en x , y qu'en z (valeurs utilisées dans cette thèse 3 nm en x , y et 1,5 nm en z). Cette valeur de délocalisation et le volume défini pour le voxel entraîne un lissage des concentrations qui peut affecter la caractérisation des nanostructures.

3.3.7. Quantification chimique

Les fractions atomiques calculées dépendent du nombre total d'atomes identifiés qui dépend lui-même de la fenêtre d'identification des éléments (largeur du pic utilisée). En théorie il n'est pas nécessaire d'utiliser des matériaux de référence pour étalonner l'instrument car la totalité de l'échantillon est évaporé. De plus chaque analyse de SAT est unique et il n'est pas possible d'analyser plusieurs pointes en une seule « session » d'analyse comme avec d'autres méthodes conventionnelles. Les erreurs de quantification sont principalement liées aux recombinaisons ou dissociations des ions moléculaires après évaporation et aux détecteurs et à leurs « temps morts ». Ces temps morts correspondent aux moments où le détecteur est impacté par 2 ions aux temps de vol proches et à la position d'impact proche également ce qui induit que seul un des deux ions va être enregistré. Des erreurs de quantification peuvent également être dues à la dissociation d'ions moléculaires pendant le temps de vol. Les conditions d'analyse (T° , énergie du laser) vont également impacter l'allure des spectres et des trains thermiques, et donc la quantification (Jin et al. 2022).

Des études précédentes pointaient déjà des différences de quantification chimique dans la monazite entre les données microsonde et les données de SAT avec une surestimation des LREE et une sous-estimation du P (Fougerouse et al. 2018 ; Seydoux-Guillaume et al. 2019). Un tableau de comparaison des résultats en at. % de données quantitatives obtenues par SAT sur des pointes homogènes réalisées dans les surcroissances des monazites de Madagascar et des données microsondes obtenues sur des surcroissances (Goncalves 2002) a été réalisé (Tableau V-4). Sur la pointe 14060, le Ce est surestimé de 33%, La de 30%, Nd de 46%, Sm de 56%, Gd et Pr sont sous-estimés de -49% et -53%. Les éléments sous-estimés sont U (-79%), Y (-48%), Si (-23%), Th (-15%), Ca (-12%) et O (-6%). Pb est surestimé de 6% et P est plutôt bien quantifié. Même dans des domaines homogènes à l'échelle nanométrique et à l'échelle micrométrique il y a des biais de quantification entre les données EMP et les données SAT.

Malgré l'homogénéité apparente des surcroissances à l'échelle micrométrique et nanométrique, il n'est pas exclu que les analyses en microsonde, qui sont réalisées sur des volumes plus importants ($\sim 5 \mu\text{m}^3$), puissent contenir des nano-domaines qui ne sont pas échantillonnés par SAT.

Tableau V-4: Comparaison des données quantitatives en at.% obtenues par SAT sur les pointes 14060 et 14061 réalisées dans le grain M11-13 de Madagascar et par EMPA sur le même grain, obtenues par Goncalves (2002).

	EMP (Goncalves 2002)	APT					
		14060			14061		
	at. %	at. %	1σ	différence (%)	at. %	1σ	différence (%)
O	66.50	62.78	2E-02	-6	62.34	3E-02	-6
Ca	0.91	0.80	2E-03	-12	0.79	2E-03	-14
Ce	6.31	8.38	7E-03	33	8.38	8E-03	33
Si	0.15	0.12	8E-04	-23	0.13	9E-04	-13
P	16.64	16.85	1E-02	1	16.90	1E-02	2
Y	0.98	0.51	2E-03	-48	0.47	2E-03	-52
La	3.40	4.41	5E-03	30	4.40	6E-03	30
Nd	2.24	3.25	5E-03	46	3.37	5E-03	51
Sm	0.63	0.99	4E-03	56	1.03	3E-03	63
Pr	0.57	0.27	2E-03	-53	0.29	1E-03	-49
Gd	0.61	0.31	1E-03	-49	0.35	2E-03	-43
Th	1.01	0.86	2E-03	-15	0.90	2E-03	-11
U	0.03	0.01	2E-04	-79	-	-	-
Pb	0.03	0.03	4E-04	6	0.03	4E-04	-8

La quantification des nanostructures peut également être difficile notamment dans le cas d'inclusions polyphasées qui, comme énoncé précédemment, entraînent des reconstructions complexes. Dans l'exemple figure V-15C il est difficile de définir l'étendue de l'inclusion, d'en définir les contours qui permettraient de mesurer la composition seulement à l'intérieur de l'inclusion en excluant la monazite. Les spectres de masse qui ont été extraits dans des inclusions du même type que l'inclusion figure V-15C (composées de Pb, Si, Mg, Ca \pm Al), présentent toujours des pics au niveau des ions moléculaires des terres rares, ce qui montre qu'une part de monazite est prise en compte dans l'inclusion et qu'il est difficile, voire impossible à ce jour, de discriminer l'inclusion de la monazite qui l'englobe (Tableau V-5).

Tableau V-5: Données quantitatives obtenues par SAT en at.% mesurées dans certaines pointes prélevées dans les monazites d'Antarctique. Les valeurs moyennes obtenues par EMP sur les 3 monazites où ont été prélevées les pointes sont également données en at.%.
 concentrations EMP

at.%	concentrations EMP										3259 M2 (MzA2)			3260 M5 (MzA2)		
	Mnz17	Mnz25 core	Mnz25 rim	Mnz25 core	MzA2 core	MzA2 rim	Bulk	1 σ	Matrice	1 σ	Bulk	1 σ	Matrice	1 σ		
Ce	7.03	7.00	6.32	6.95	6.33	-	10.42	1E-02	10.44	1E-02	10.38	6E-03	10.38	6E-03		
La	3.43	3.60	2.59	3.32	2.69	-	4.22	6E-03	4.23	6E-03	4.25	4E-03	4.25	4E-03		
Nd	2.55	2.67	3.10	2.70	2.82	-	3.54	5E-03	3.55	5E-03	3.59	3E-03	3.59	3E-03		
Sm	0.31	0.29	0.33	0.20	0.20	-	0.34	2E-03	0.34	2E-03	0.37	1E-03	0.37	1E-03		
O	67.42	67.44	67.63	67.54	67.57	-	61.98	3E-02	62.01	3E-02	62.38	2E-02	62.38	2E-02		
P	15.65	15.67	14.52	15.31	14.43	-	15.24	1E-02	15.26	1E-02	15.65	8E-03	15.65	8E-03		
Gd	0.14	-	-	-	-	-	0.11	9E-04	0.11	1E-03	0.11	6E-04	0.11	6E-04		
Y	0.13	0.11	-	0.01	-	-	0.01	3E-04	0.01	3E-04	0.01	2E-04	0.01	2E-04		
Th	1.11	1.03	2.14	1.43	2.37	-	2.41	4E-03	2.41	4E-03	1.85	2E-03	1.85	2E-03		
U	0.05	0.06	0.04	0.06	0.05	-	0.01	3E-04	0.01	3E-04	0.02	2E-04	0.02	2E-04		
Ca	0.21	0.15	0.18	0.16	0.20	-	0.27	1E-03	0.23	1E-03	0.26	9E-04	0.26	9E-04		
Si	1.21	1.02	2.19	1.42	2.34	-	0.66	2E-03	0.65	2E-03	0.45	1E-03	0.45	1E-03		
Pb	0.18	0.21	0.21	0.13	0.24	-	0.26	1E-03	0.23	1E-03	0.15	7E-04	0.15	7E-04		
S	-	-	-	-	-	-	0.08	8E-04	0.08	8E-04	0.08	5E-04	0.08	5E-04		
Trace (at. %)																
Mg	-	-	-	-	-	-	0.003	2E-04	0.002	1E-04	0.003	1E-04	0.003	1E-04		
Al	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Li	-	-	-	-	-	-	0.007	2E-04	0.007	2E-04	0.014	2E-04	0.014	2E-04		

Tableau V-5 (suite)

at. %	3252 M8 (MzA2)			3254 M6 (MzA2)		3257 M3 (MzA2)				
	Matrix	1 σ	clusters	1 σ	Matrix	1 σ	Bulk	1 σ	Matrix	1 σ
Ce	10.11	9E-03	9.91	3E-01	10.74	8E-03	10.42	7E-03	10.48	8E-03
La	3.69	5E-03	2.96	2E-01	4.49	5E-03	4.21	5E-03	4.23	5E-03
Nd	3.52	5E-03	0.95	9E-02	3.15	4E-03	3.51	4E-03	3.52	4E-03
Sm	0.46	2E-03	-	-	0.32	1E-03	0.30	1E-03	0.30	1E-03
O	62.12	3E-02	62.13	9E-01	62.15	2E-02	61.42	2E-02	61.49	2E-02
P	12.14	1E-02	10.11	3E-01	12.80	8E-03	14.76	9E-03	14.82	9E-03
Gd	0.13	1E-03	-	-	0.40	1E-03	0.11	7E-04	0.11	7E-04
Y	0.02	3E-04	-	-	0.02	3E-04	0.01	2E-04	0.01	2E-04
Th	2.51	4E-03	2.35	1E-01	1.75	3E-03	3.06	4E-03	-	-
U	0.03	5E-04	-	-	0.03	4E-04	0.01	2E-04	-	-
Ca	0.32	2E-03	1.44	1E-01	0.26	1E-03	0.29	1E-03	0.22	1E-03
Si	0.75	2E-03	1.87	1E-01	0.46	1E-03	1.01	2E-03	0.94	2E-03
Pb	0.17	1E-03	3.46	2E-01	0.14	8E-04	0.31	1E-03	0.25	1E-03
S	0.26	1E-03	0.23	4E-02	-	-	0.07	6E-04	0.07	6E-04
Trace (at. %)										
Mg	-	-	-	-	-	-	0.019	3E-04	0.008	2E-04
Al	-	-	-	-	-	-	0.001	6E-05	0.000	4E-05
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Li	0.022	4E-04	0.031	2E-02	-	-	0.017	3E-04	0.016	3E-04

Tableau V-5 (suite)

at. %	14125 M3' (Mnz17)				3222 M15 (Mnz25)							
	Bulk	1 σ	Matrix	1 σ	clusters	1 σ	Bulk	1 σ	Matrice	1 σ	clusters	1 σ
Ce	10.97	9E-03	11.01	1E-02	10.50	3E-01	10.92	5E-03	10.92	5E-03	9.22	3E-01
La	4.28	6E-03	4.29	6E-03	3.59	1E-01	5.09	3E-03	5.09	3E-03	3.99	2E-01
Nd	3.52	5E-03	3.52	5E-03	2.81	1E-01	3.57	3E-03	3.57	3E-03	0.72	7E-02
Sm	0.37	2E-03	0.37	2E-03	0.43	5E-02	0.37	8E-04	0.37	1E-03	0.15	3E-02
O	62.16	3E-02	62.18	3E-02	62.21	8E-01	60.86	1E-02	60.86	1E-02	62.41	9E-01
P	15.61	1E-02	15.63	1E-02	11.96	3E-01	16.50	6E-03	16.51	6E-03	13.34	3E-01
Gd	0.11	9E-04	0.11	9E-04	0.29	4E-02	0.15	5E-04	0.15	1E-03	0.01	1E-02
Y	0.01	3E-04	0.01	3E-04	-	-	0.06	3E-04	0.06	0E+00	-	-
Th	1.75	4E-03	1.74	4E-03	1.46	9E-02	1.17	1E-03	1.17	1E-03	0.61	7E-02
U	0.04	5E-04	0.04	5E-04	0.06	2E-02	0.04	3E-04	0.04	1E-03	0.01	1E-02
Ca	0.13	1E-03	0.09	8E-04	0.48	5E-02	0.32	8E-04	0.32	1E-03	0.81	8E-02
Si	0.44	2E-03	0.43	2E-03	0.38	5E-02	0.32	8E-04	0.32	1E-03	3.13	2E-01
Pb	0.17	1E-03	0.14	1E-03	2.00	1E-01	0.12	5E-04	0.12	1E-03	5.29	2E-01
S	0.07	7E-04	0.08	8E-04	-	-	0.17	6E-04	0.18	1E-03	0.15	3E-02
Trace (at. %)												
Mg	0.003	1E-04	0.002	1E-04	-	-	-	-	-	-	0.056	2E-02
Al	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Li	0.016	3E-04	0.015	3E-04	-	-	-	-	0.009	7E-05	0.014	1E-02

Tableau V-5 (suite)

at. %	3228 M116 (Mnz25)					3229 M22 (Mnz25)								
	Bulk	1 σ	Matrix	1 σ	clusters	1 σ	Bulk	1 σ	Matrice	1 σ	inclusion	1 σ	clusters	1 σ
Ce	11.00	3E-03	11.01	3E-03	8.62	9E-02	10.13	1E-02	10.15	1E-02	7.43	1E-01	7.71	2E-01
La	4.59	2E-03	4.59	2E-03	3.31	6E-02	3.71	6E-03	3.70	6E-03	2.56	8E-02	2.99	1E-01
Nd	3.63	2E-03	3.63	2E-03	3.17	6E-02	3.54	6E-03	3.54	6E-03	2.02	7E-02	3.31	1E-01
Sm	0.47	6E-04	0.47	6E-04	0.66	3E-02	0.49	2E-03	0.49	2E-03	0.00	2E-03	0.41	4E-02
O	60.35	8E-03	60.43	8E-03	58.56	3E-01	61.94	3E-02	61.97	3E-02	59.35	5E-01	61.67	7E-01
P	13.31	3E-03	13.32	3E-03	14.04	1E-01	12.54	1E-02	12.57	1E-02	8.09	2E-01	9.02	2E-01
Gd	0.13	3E-04	0.13	3E-04	0.18	1E-02	0.12	1E-03	0.11	1E-03	-	-	-	-
Y	0.04	2E-04	0.04	2E-04	0.05	7E-03	-	-	0.02	4E-04	-	-	-	-
Th	1.62	1E-03	1.61	1E-03	1.44	4E-02	2.37	5E-03	2.38	5E-03	1.97	7E-02	1.73	9E-02
U	0.02	1E-04	0.02	1E-04	0.12	1E-02	0.02	5E-04	0.02	5E-04	0.00	7E-04	0.04	1E-02
Ca	0.22	4E-04	0.23	4E-04	0.99	3E-02	0.36	2E-03	0.35	2E-03	1.05	5E-02	2.20	1E-01
Si	0.44	5E-04	0.45	6E-04	2.70	5E-02	0.72	3E-03	0.70	3E-03	6.04	1E-01	1.55	9E-02
Pb	0.11	3E-04	0.11	3E-04	4.42	7E-02	0.21	1E-03	0.18	1E-03	7.65	1E-01	5.59	2E-01
S	0.31	5E-04	0.31	5E-04	0.48	2E-02	0.37	2E-03	0.36	2E-03	0.15	2E-02	0.18	3E-02
Trace (at. %)														
Mg	-	-	-	-	-	-	0.003	2E-04	0.002	2E-04	0.195	2E-02	-	-
Al	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Li	0.007	7E-05	0.007	7E-05	0.014	4E-03	0.009	3E-04	0.009	3E-04	-	-	0.024	1E-02

Tableau V-5 (suite)

at.%	3236 M19 (Mnz25)						3241 M21 (Mnz25)									
	Bulk	1 σ	Matrix	1 σ	inclusion	1 σ	clusters	1 σ	Bulk	1 σ	Matrix	1 σ	inclusion	1 σ	clusters	1 σ
Ce	10.16	6E-03	10.17	6E-03	7.07	1E-01	9.38	2E-01	10.01	6E-03	10.02	6E-03	7.38	1E-01	8.99	1E-01
La	4.07	4E-03	4.08	4E-03	2.40	7E-02	3.20	1E-01	3.92	4E-03	3.92	4E-03	2.61	6E-02	3.12	7E-02
Nd	3.65	4E-03	3.65	4E-03	1.84	6E-02	2.36	8E-02	3.82	4E-03	3.82	4E-03	2.61	6E-02	2.67	7E-02
Sm	0.39	1E-03	0.39	1E-03	0.01	3E-03	0.18	2E-02	0.44	1E-03	0.44	1E-03	0.30	2E-02	0.20	2E-02
O	62.15	2E-02	62.15	2E-02	59.67	4E-01	61.44	5E-01	62.39	2E-02	62.40	2E-02	60.21	4E-01	60.53	4E-01
P	15.22	8E-03	15.23	8E-03	8.37	1E-01	9.78	2E-01	15.22	8E-03	15.23	8E-03	8.91	1E-01	9.37	1E-01
Gd	0.12	7E-04	0.12	7E-04	-	-	-	-	0.11	6E-04	0.11	6E-04	-	-	-	-
Y	0.02	2E-04	0.02	3E-04	-	-	-	-	0.02	2E-04	0.02	2E-04	-	-	-	-
Th	2.47	3E-03	2.47	3E-03	2.38	7E-02	2.45	8E-02	2.39	3E-03	2.39	3E-03	1.76	5E-02	2.30	6E-02
U	0.01	2E-04	0.01	2E-04	-	-	0.00	0E+00	0.02	3E-04	0.02	3E-04	-	-	-	-
Ca	0.30	1E-03	0.29	1E-03	0.80	4E-02	1.42	6E-02	0.25	9E-04	0.23	9E-04	2.99	7E-02	1.65	5E-02
Si	0.74	2E-03	0.73	2E-03	7.91	1E-01	1.99	8E-02	0.68	1E-03	0.67	1E-03	3.06	7E-02	2.63	7E-02
Pb	0.21	9E-04	0.20	9E-04	1.17	5E-02	3.37	1E-01	0.21	8E-04	0.19	8E-04	5.84	1E-01	3.86	8E-02
S	0.09	6E-04	0.09	6E-04	0.13	2E-02	0.38	3E-02	0.08	5E-04	0.08	5E-04	0.36	2E-02	0.35	2E-02
Trace (at. %)																
Mg	0.013	2E-04	0.010	2E-04	2.944	7E-02	-	-	0.004	1E-04	0.003	1E-04	0.081	1E-02	-	-
Al	0.002	9E-05	0.001	7E-05	0.590	3E-02	-	-	0.000	3E-05	0.000	3E-05	-	-	-	-
Fe	0.002	9E-05	0.002	9E-05	0.237	2E-02	-	-	0.001	7E-05	0.001	6E-05	0.065	1E-02	-	-
Li	0.011	2E-04	0.011	2E-04	0.010	4E-03	0.008	5E-03	0.011	2E-04	0.011	2E-04	0.031	7E-03	0.012	4E-03

Certaines études ont mis en évidence qu'en dessous d'une certaine taille limite (rayon < 2 nm), même s'il est possible de visualiser et de représenter les structures, leur quantification pouvait devenir imprécise (De Geuser and Gault 2020). C'est pourquoi les profils chimiques ont été privilégiés pour visualiser les variations de composition entre la monazite et les clusters individuels. Les valeurs en at.% maximum au cœur des profils ont été relevées et utilisées pour étudier la composition chimique des clusters (chapitre VII). Ces valeurs peuvent être biaisées par des trajectoires convergentes ou divergentes des ions (voir section B.3) mais donnent tout de même une approximation de la composition des clusters.

Toutes les tentatives de quantification ont été réalisées sur des pointes reconstruites avec une valeur $V = 18 \text{ V.nm}^{-1}$. Pour la quantification des pointes entières cela ne pose théoriquement pas de problème car si le volume reconstruit change (figure V-14), le nombre d'atomes pris en compte pour la quantification reste le même. Par contre il est probable que cela affecte la quantification des nanostructures car ce facteur impacte la répartition des atomes et donc potentiellement les surfaces d'isoconcentration utilisées pour isoler et extraire les nanostructures ou encore les valeurs maximums au cœur des profils.

3.3.8. Quantification isotopique et nanogéochronologie

A) Isotopie des nanostructures

La quantification des rapports isotopiques du Pb dans les nano-inclusions peut permettre de déterminer le moment où le Pb radiogénique est isolé et d'interpréter ce moment comme l'âge de cristallisation des nano-inclusions (chapitres II et VI). L'abondance du Pb dans les galènes identifiées dans les monazites d'Antarctique induit que les pics des différents isotopes du Pb^{2+} se superposent à cause des traines thermiques (figure V-10b). La réponse d'un élément à l'évaporation post-impulsion est supposée être la même entre les différents isotopes et donc les formes des pics sont considérées comme étant quasiment identiques (e.g. U_3O_8 ; Meisenkothen et al. 2020). Une des solutions à la superposition des pics est de modéliser les traines thermiques

des pics des isotopes $^{206}\text{Pb}^{2+}$ et $^{207}\text{Pb}^{2+}$, en se basant sur l'allure de la traine thermique du pic $^{208}\text{Pb}^{2+}$ (figure V-16). Cette modélisation permet de soustraire au pic $^{207}\text{Pb}^{2+}$, la contribution du $^{206}\text{Pb}^{2+}$ et de calculer une valeur $^{207}\text{Pb}^{2+}$ corrigée du $^{206}\text{Pb}^{2+}$ afin de calculer des rapports $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (idem pour le pic $^{208}\text{Pb}^{2+}$). Cette modélisation réalisée avec Matlab a été traitée par David Saxey (JdL Center, Curtin, Australie). Les résultats sont discutés chapitre VI.

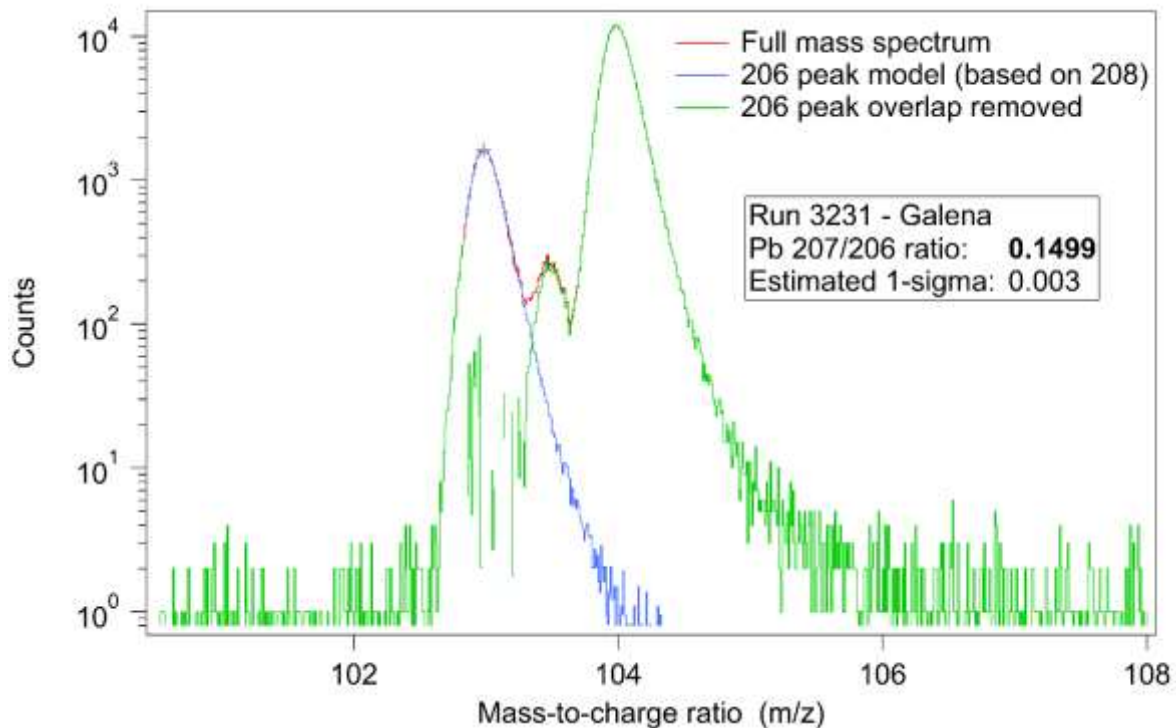


Figure V-16: Spectre de masse des pics de Pb^{2+} obtenu dans la galène de la pointe 3231. L'abondance du Pb dans le matériau induit que les pics des différents isotopes se superposent notamment les coups de $^{206}\text{Pb}^{2+}$ sur les coups de $^{207}\text{Pb}^{2+}$. En se basant sur l'allure de la traine thermique du pic $^{208}\text{Pb}^{2+}$ il est possible de simuler la contribution de $^{206}\text{Pb}^{2+}$ sur le pic de $^{207}\text{Pb}^{2+}$ (courbe bleue) et de soustraire cette contribution afin de mesurer les coups sur le pic $^{207}\text{Pb}^{2+}$ (courbe verte).

Les clusters observés dans les monazites d'Antarctique contiennent beaucoup moins de Pb que la galène ce qui fait qu'il n'y a pas de superposition entre les différents isotopes du Pb. Les coups sont plus importants sur les pics 2+ mais, en raison de la superposition du pic $^{207}\text{Pb}^{2+}$ avec le ThPO_3^{3+} (figure V-10C) qu'il est impossible de résoudre, des tentatives de quantification isotopique ont été réalisées sur les pics Pb^+ . Cependant, les faibles coups (souvent < 15 atomes) obtenus sur les pics $^{206}\text{Pb}^+$ et $^{207}\text{Pb}^+$, ainsi que le bruit de fond plus relativement important, entraînent le calcul de rapports isotopiques imprécis et inutilisables (Tableau V-6).

Seydoux-Guillaume et al. (2019) ont utilisé les rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}^{2+}/^{206}\text{Pb}^{2+}$ pour contraindre temporellement la formation des clusters d'anhydrite. Dans cette thèse, les rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}^{2+}/^{206}\text{Pb}^{2+}$ calculés sont similaires dans la marge d'erreur de 2σ , entre la totalité de la pointe (monazite + clusters) et la monazite seule sans clusters ce qui signifie que leur présence n'entraîne pas de perturbation isotopique apparente dans le volume d'une pointe. Les tentatives de calcul d'âge de formation des clusters à partir des rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}^{2+}$ n'ont pas donné de résultats concluants. Pour les clusters observés dans les monazites d'Antarctique, les compositions en Pb extraites à partir des volumes générés par des isosurfaces fixées à 1,5 at.% de Pb atteignent 3 – 6 at. % (tableau V-5) et sont plutôt en accord avec les valeurs extraites à partir des profils (chapitre VII). Par comparaison, ceux mis en évidence par Seydoux-Guillaume et al. (2019) contiennent environ 0,11 at. % de Pb et ceux mis en évidence par Fougrouse et al. (2018) environ 0,7 – 0,8 at. %. Cette différence de composition reflète un mécanisme de formation différent. Les clusters sont interprétés dans cette thèse comme se formant au cours du temps par accumulation de Pb^* dans des zones préférentielles (voir chapitre VII et IX). Contrairement aux clusters observés dans les monazites du Rogaland, Norvège (Seydoux-Guillaume et al. 2019) qui se sont formés durant un laps de temps fini (~ 100 Ma), et ceux dans les monazites de Sandmata, Inde (Fougrouse et al. 2018) qui se forment par exsolution peu de temps après la cristallisation des grains, dans les monazites du Napier leur formation est interprétée comme un mécanisme continu ce qui peut éventuellement expliquer que les rapports isotopiques ne permettent pas de calculer un âge précis.

Tableau V-6: Tableau des rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}^{2+}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}^{2+}$ et $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}^{+}$ mesurés sur différents volumes (pointe totale, monazite seule, clusters et inclusions)

Run ID-Specimen-Comment	Domain	Pb (at.%)	atom number			isotopic ratio		
			$^{206}\text{Pb}^{2+}$	$^{208}\text{Pb}^{2+}$	$^{207}\text{Pb}^{+}$	$^{208}\text{Pb}^{2+}$	$^{208}\text{Pb}^{2+}/^{206}\text{Pb}^{2+}$	$^{207}\text{Pb}^{+}/^{206}\text{Pb}^{+}$
3222 M15 core	bulk	0.12	5187	29133		9.587	0.350	
Total ions: 47 millions	matrix	0.12	5138	28735		9.609	0.356	
	inclusions #Mg	-	123	850		7.262	0.774	
	inclusion #Mg1	-	54	377	11	7.152	1.094	7.591
	clusters	5.29	57	434	11	7.994	1.242	11.130
3228 M16 core - Th network	bulk	0.11	14899	90280		11.649	0.291	
Total ions: 125 million	matrix	0.11	14550	87060		11.740	0.306	
	clusters	4.42	194	1764	46	9.391	0.758	12.575
3231 M17 core next to galena	matrix	-	1643	7412		17.707	3.351	
Total ions: 20 millions								
3236 M19 rim	bulk	0.21	2169	29077		36.174	3.344	
Total ions: 25 millions	matrix	0.20	2123	27837		36.365	3.515	
	inclusion #Mg	1.17	14	213	3	17.311	6.074	16.385
	clusters	3.37	34	1027	10	36.848	9.155	107.667
3234 M20 rim next to galena	bulk	0.49	511	5326	883	44.614	14.656	65.570
Total ions: 8 millions	matrix	0.19	505	5100	461	44.431	15.179	64.645
	clusters	3.19	6	198	6	38.647	21.345	-7.242
3229 M22 rim	bulk	0.21	969	12444		19.446	1.288	
Total ions: 10 millions	matrix	0.18	697	8187		19.646	1.770	
	inclusion #Mg	7.65	60	1204	11	21.105	3.079	28.975
	clusters	5.59	47	867	8	19.222	3.120	19.871
3241 M21 rim - twin	bulk	0.21	2126	32328		26.580	1.435	
Total millions: 30 millions	matrix	0.19	1963	28483		26.803	1.623	
	inclusion #Mg	5.84	82	2229	29	28.281	3.435	26.957
	cluster	3.86	97	1689	26	18.650	2.222	35.591
					8	15.292		7.585
					9	0.130		0.203
					8	-0.132		-0.339

Tableau V-6 (suite)

Run ID-Specimen-Comment	Domain	Pb (at.%)	atom number					isotopic ratio						
			$^{206}\text{Pb}^{2+}$	$^{208}\text{Pb}^{2+}$	$^{206}\text{Pb}^{+}$	$^{207}\text{Pb}^{+}$	$^{208}\text{Pb}^{+}$	$^{208}^{2+}/^{206}^{2+}$	1σ	$^{208}^{+}/^{206}^{+}$	1σ	$^{207}^{+}/^{206}^{+}$	1σ	
MzA2 3259 M12 rim	bulk	0.26	876	15974					32.428	2.769				
Total ions: 12 millions	matrix	0.23	826	14297					31.700	2.904				
	inclusion #Mg	-	22	628	13	2	158		31.918	8.528	16.263	7.774	-0.158	-0.324
	inclusion #S	-	16	296	19	1	422		22.538	8.241	24.846	7.186	-0.065	-0.136
	cluster	-	29	702	8	5	192		26.885	6.202	44.810	42.273	0.286	0.887
3257 M13 rim	bulk	0.31	1501	29782					40.648	3.170				
Total ions: 19 millions	matrix	0.23	1297	24267					43.498	4.276				
	inclusion #Mg1	-	83	2871	21	12	867		44.225	7.557	207.341	374.434	-1.195	-2.717
	inclusion #Mg2	-	66	1138	21	10	359		19.139	2.949	23.685	9.250	0.262	0.332
	cluster	-	55	1539	18	6	392		31.163	5.231	33.807	16.658	-0.033	-0.385
3252 M18 rim next to galena	bulk	-	1540	11818					68.089	29.201				
Total ions: 14 millions	matrix	0.17	1525	11331					68.027	30.439				
	clusters	3.46	12	224					25.091	12.351				
3260 M15 core	bulk	0.15	4518	23534					71.797	30.504				
Total ions: 32 millions	matrix	0.15	4495	23176					73.689	32.663				
	clusters	-	25	367					26.147	13.371				
3254 M16 core next to galena	matrix	0.14	3007	19775					19.336	1.801				
Total ions: 4 millions	bulk	0.17	1502	11522					10.241	0.468				
Total ions: 12 millions	matrix	0.14	1245	9379					10.424	0.554				
	inclusions #Mg	-	141	1239	102	31	802		9.133	0.877	8.423	1.014	0.247	0.078
	clusters	2	21	192	4	3	29		9.507	2.362	9.065	7.266	0.677	0.881

B) Méthode de correction – Théorie

Le chronomètre $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ est utilisé pour la datation des monazites par SAT en raison de l'abondance de ces deux isotopes dans la monazite. Les isotopes ^{238}U et ^{235}U et leurs isotopes fils respectifs ^{206}Pb et ^{207}Pb sont trop peu abondants pour être utilisés voire même détectés dans certains cas. Même s'ils étaient suffisamment abondants, le pic $^{207}\text{Pb}^{2+}$ est superposé à celui du ThPO_3^{3+} ce qui empêche dans tous les cas d'utiliser le couple ^{207}Pb - ^{235}U . De la même façon, les coups sur les pics du Pb^+ sont trop faibles et le $^{207}\text{Pb}^+$ est souvent dans le bruit de fond ce qui empêche d'utiliser les rapports $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ sur le Pb^+ (signal trop faible) et Pb^{2+} (superposition). L'utilisation du couple $^{208}\text{Pb}^{2+}/^{232}\text{ThO}^{2+}$ est donc évidente. Parmi tous les pics correspondant au Th, $^{232}\text{ThO}^{2+}$ est privilégié car c'est un des pics majeurs du Th. Les autres pics du Th sont en superposition avec d'autres espèces ioniques ou montrent des problèmes pour quantifier correctement le bruit de fond. Les premières études qui ont utilisé ces rapports montrent que les valeurs $^{208}\text{Pb}^{2+}/^{232}\text{ThO}^{2+}$ sont plus élevées que les valeurs réelles (Fougerouse et al., 2018, Seydoux-Guillaume et al. 2019). Avant qu'un protocole de correction n'ait été établi, Seydoux-Guillaume et al. (2019) ont corrigé leurs rapports isotopiques en se basant sur les données LA-ICP-MS et SIMS. Cela nécessite cependant que celles-ci soient concordantes à l'échelle micrométrique. Dans le cas où il n'est pas possible d'avoir un proxy pour corriger les données, ce fractionnement des rapports isotopiques peut être corrigé en suivant le protocole établi par Fougerouse et al. (2020). Puisque la forme des pics varie entre les différents ions moléculaires, il est nécessaire de corriger cet effet sur la quantification du rapport $^{208}\text{Pb}^{2+}/^{232}\text{ThO}^{2+}$. Une régression linéaire est utilisée entre le fractionnement $^{208}\text{Pb}^{2+}/^{232}\text{ThO}^{2+}$ et le paramètre de forme du pic $M/\Delta M_{10}$, où M est la position du pic de O_2^+ (pic majeur du spectre de masse) et ΔM_{10} la largeur totale au dixième de la hauteur maximum de ce pic.

On mesure les rapports $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ dans un volume d'une épaisseur d'environ 50 nm ($< 0,001 \mu\text{m}^3$; figure V-17A) afin de limiter les effets de l'évolution de la tension au cour de

l'analyse (figure V-8). Ces volumes représentent normalement environ 5 – 10 M d'atomes au total. Pour que le volume pris en compte soit homogène il est possible d'exclure les éventuelles nano-hétérogénéités présentes avec le logiciel Ivas. Deux fichiers sont nécessaires pour la correction des rapports isotopiques ; le spectre de masse du volume considéré sur lequel sera mesuré le $M/\Delta M_{10}$ et les données isotopiques quantitatives à corriger dans ce volume.

La valeur $M/\Delta M_{10}$ du pic O_2^+ est mesurée en utilisant le logiciel Topas version 5 (Coelho 2018). Le spectre de masse est normalisé à 1 M d'atomes et importé dans Topas. Une fonction split Pearson VII (adaptée pour les courbes asymétriques) est appliquée sur le pic de O_2^+ avec un bruit de fond constant entre 31,6 et 32,6 Da pour lisser la courbe du pic à son maximum (figure V-17B). La valeur $M/\Delta M_{10}$ est mesurée sur cette courbe lissée.

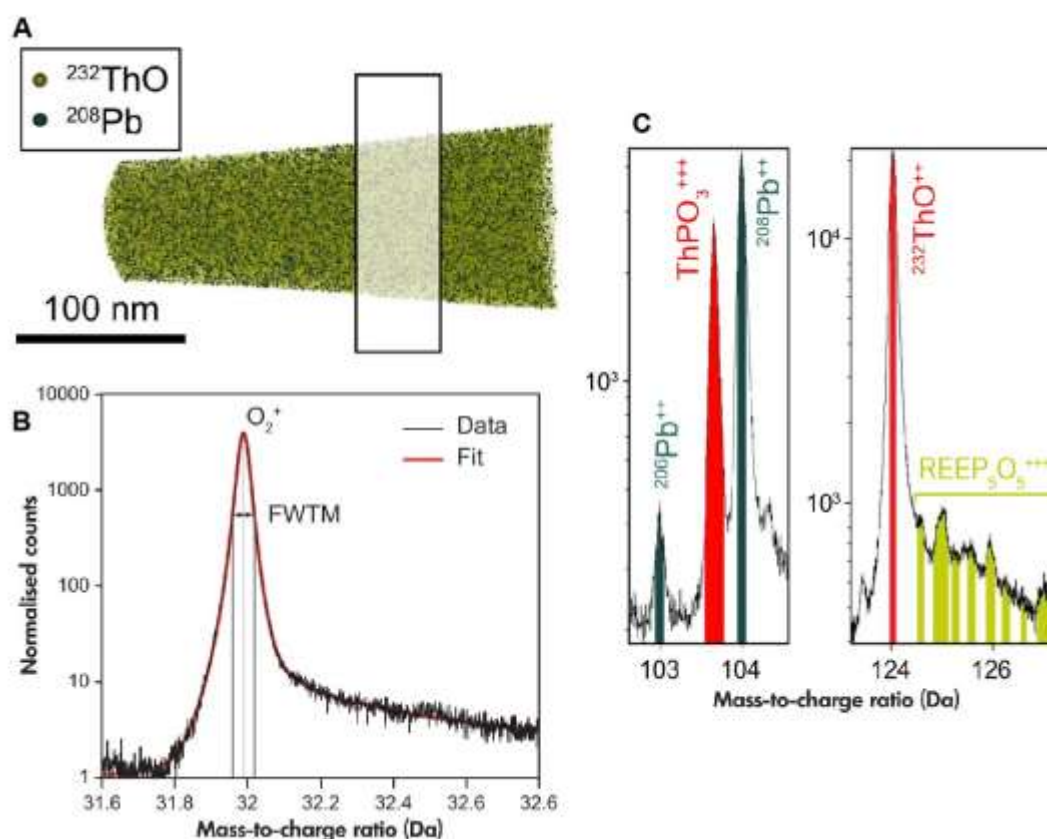


Figure V-17: Différentes étapes du protocole de correction des données, d'après Fougereuse et al. (2020). A : Reconstitution d'une pointe de monazite où sont représentés les ions ^{208}Pb et ^{232}ThO (1 point = 1 atome) ainsi que le volume utilisé pour la mesure des rapports isotopiques. B : Spectre de masse zoomé sur le pic de O_2^+ où est représenté le spectre initial (en noir) et le spectre après application de la fonction split Pearson VII. C : Spectre de masse zoomé sur les pics $^{208}\text{Pb}^{2+}$ et $^{232}\text{ThO}^{2+}$ identifiés avec une largeur de 0.1 Da.

Pour limiter la contribution des pics de REEP₅O₅³⁺ sur la traine thermique du pic ²³²ThO²⁺, les données isotopiques quantitatives sont mesurées avec des largeurs de pic de 0,1 Da au maximum du pic ²³²ThO²⁺. La même largeur de pic est utilisée pour la quantification du ²⁰⁸Pb²⁺ (figure V-17C). Le bruit de fond est soustrait sur les deux pics en le mesurant sur une largeur de 1 Da à environ 100 Da pour le bruit de fond sur ²⁰⁸Pb²⁺ et environ 130 Da pour ²³²ThO²⁺. Les erreurs finales des rapports isotopiques corrigés dérivent des erreurs calculées pour chacun des pics et peuvent atteindre environ 10 – 20 % de la valeur finale (Fougerouse et al. 2020).

Cette correction a été établie pour des pointes analysées sur une sonde atomique LEAP 4000X HR en utilisant un laser UV ($\lambda = 355$ nm). Les conditions analytiques sont fixées à 60 K pour la température de l'échantillon, avec un taux de détection de 1% et une impulsion laser de 125 kHz (Fougerouse et al. 2020). L'idéal est d'utiliser une énergie de laser comprise entre 200 et 400 pJ lorsque la monazite contient suffisamment de ²⁰⁸Pb. L'analyse dans d'autres conditions semble altérer l'efficacité de ce protocole de correction (voir section suivante).

C) Discussion des résultats de nanogéochronologie

Le tableau V-7 synthétise les données obtenues pour la datation ²⁰⁸Pb/²³²Th par SAT sur les pointes de monazite d'Antarctique et de Madagascar. La décroissance radioactive d'un radionucléide est basée sur une fonction de probabilité. La probabilité de désintégration d'un élément radioactif est précise pour un nombre infini d'atomes. Plus le nombre d'atome est petit, plus cette probabilité sera difficile à estimer et avec des erreurs croissantes. Dans le cas de la nanogéochronologie ²⁰⁸Pb/²³²Th décrite ici, les volumes utilisés contiennent entre 20 000 et 120 000 atomes de ²³²Th (7000 pour la valeur la plus faible dans cette thèse). Bien que les erreurs calculées soient principalement liées à la correction (Fougerouse et al. 2020), le nombre d'atome considéré impacte la précision de la loi de décroissance radioactive. La marge d'erreur calculée sur les dates obtenues par nanogéochronologie permet d'apprécier si la loi de décroissance radioactive reste applicable, ou en tout cas utilisable ou non. En considérant entre

120 000 et 20 000 ions de $^{232}\text{ThO}^{2+}$ pour le calcul des âges, les erreurs qui découlent représentent entre 15 – 20 % (pour des âges de l'ordre du milliard d'année) ce qui reste une précision acceptable étant donné la résolution spatiale atteinte. En dessous de 20 000 d'atomes de $^{232}\text{ThO}^+$, les erreurs augmentent rapidement pour atteindre des valeurs de 20 – 30 % ce qui correspond à une date de 1000 ± 300 Ma. La loi de décroissance radioactive devient ici très imprécise et il peut être hasardeux (voire impossible) d'interpréter de tels résultats de datation sans d'autres évidences (bibliographie, autres résultats de datation obtenu avec d'autres méthodes, etc.).

La différence entre le nombre d'atome dans le volume utilisé pour la datation (~ 2 M pour les monazites de Madagascar et ~ 5 -10 M pour les monazites d'Antarctique, tableau V-7) est sûrement dû aux paramètres de reconstruction $V = 18$ ou $27,02 \text{ V.nm}^{-1}$. Les volumes pour la datation ont été extraits de pointes reconstruites avec une valeur $V = 18 \text{ V.nm}^{-1}$ pour les pointes d'Antarctique (exceptée 14125) et une valeur $V = 27,02 \text{ V.nm}^{-1}$ pour les pointes de Madagascar (exceptées 3263 et 3273). Le fait est que le volume utilisé pour la datation ne change pas (volume d'une épaisseur de 50 nm), alors que la forme de la pointe est différente selon la valeur de V utilisée. Si on garde un volume constant, d'une épaisseur de 50 nm, il y aura une différence du nombre d'atome total pris en compte. Dans l'application de cette thèse, cela induit que les volumes utilisés pour la datation contiennent moins d'atomes. Cela n'impacte pas l'exactitude de l'âge ou l'efficacité de la correction mais la précision du résultat. En réalité, le choix du volume utilisé pour la datation repose sur un équilibre entre une variation limitée du potentiel appliqué (qui se traduit par le choix d'une hauteur de volume) et une quantité suffisante d'atome pour l'application de la loi de désintégration radioactive.

Tableau V-7: Tableau de données des résultats de nanogéochronologie sur les monazites d'Antarctique et de Madagascar

	Total ions in the volume	$^{232}\text{ThO}^+$ ions	$^{208}\text{Pb}^{2+}$ ions	M/ $\Delta\text{M}10$	2σ	$^{208}\text{Pb}^{2+}/^{232}\text{Th}^{16}\text{O}^+$	2σ	Predicted $^{208}\text{Pb}^{2+}$	2σ	Predicted age	2σ
Antarctique	3228_High_Th_1	11470212	121232	547.47	1.38	0.080	2E-03	0.044	6E-03	863	122
	3228_High_Th_2	10063656	101399	548.12	1.46	0.092	2E-03	0.050	7E-03	990	140
	3228_Low_Th	5045264	32202	529.01	2.05	0.102	4E-03	0.048	9E-03	949	177
	3222_1	9865034	62031	554.93	1.50	0.100	3E-03	0.057	8E-03	1117	160
	3222_2	6025114	34457	536.38	1.85	0.112	4E-03	0.056	1E-02	1100	187
	3231	4570543	41033	555.68	2.21	0.063	3E-03	0.036	6E-03	712	121
	3229	4648383	45465	532.84	2.22	0.097	3E-03	0.047	9E-03	935	164
	3236	10160828	121385	545.59	1.57	0.104	2E-03	0.056	8E-03	1092	153
	3254	12563373	104912	540.93	1.41	0.115	2E-03	0.060	9E-03	1171	170
	3257_Bottom	6120253	89828	548.90	1.94	0.102	2E-03	0.056	8E-03	1099	158
	3257_Top	5033994	69398	533.63	2.14	0.097	3E-03	0.048	8E-03	942	156
	3259_Bottom	5248676	59406	559.70	2.21	0.121	3E-03	0.057	1E-02	1122	189
3259_Top	4222429	42321	547.59	2.19	0.123	4E-03	0.061	1E-02	1188	202	
3260	7652845	64740	558.13	1.71	0.081	3E-03	0.047	7E-03	931	140	
Minz17	14125	1922110	13002	519.16	3.07	0.129	7E-03	0.056	1E-02	1105	256
Madagascar	3263_matrix1	11131960	73041	560.66	1.42	0.088	3E-03	0.088	3E-03	1032	145
	3263_matrix2	4655998	28337	562.71	2.13	0.097	4E-03	0.097	4E-03	1149	182
	3273	10636516	68663	580.73	1.56	0.089	3E-03	0.089	3E-03	1163	163
	14058_matrix1	2555665	10649	521.94	2.85	0.125	8E-03	0.125	8E-03	1097	257
	14058_matrix4	2848582	14589	522.19	2.54	0.107	6E-03	0.107	6E-03	945	216
	14026_matrix1	1130163	4693	509.93	4.02	0.143	1E-02	0.143	1E-02	1123	340
14026_matrix2	1614725	7385	528.05	3.56	0.122	9E-03	0.122	9E-03	1121	267	
14026_matrix4	2260437	11223	536.70	3.04	0.128	8E-03	0.128	8E-03	1257	255	
14026_matrix5	3203994	16614	536.33	2.73	0.107	6E-03	0.107	6E-03	1055	206	
14026_matrix6	3110907	16930	544.95	2.66	0.093	5E-03	0.093	5E-03	980	186	

Par contre, il apparaît important de respecter les conditions d'analyse optimisées pour les mesures isotopiques. En effet 2 pointes réalisées dans des surcroissances des monazites de Madagascar, qui donnent un âge microsonde homogène à environ 500 Ma, ont été analysées à 250 pJ et 200 kHz (au lieu de 200 pJ et 125 kHz, tableau V-2). Le calcul des âges $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ corrigés sur ces pointes devrait donner une date aux alentours de 500 Ma en respect des données de microsonde. Ces pointes ne présentent pas de nano-hétérogénéités en Pb qui pourraient fausser les âges calculés par microsonde. Or, les dates obtenues sur ces pointes sont d'environ 350 ± 110 Ma. La différence entre les dates microsondes et les dates SAT s'explique peut-être par le fait que ces pointes n'ont pas été analysées dans des conditions optimisées, ou en tout cas dans les conditions pour lesquelles la correction a été établie. L'impact des paramètres d'analyse n'est pas réellement démontré mais fortement probable et devrait faire l'objet d'études futures. Dans tous les cas, le protocole de correction établi par Fougrouse et al. (2020) apporte aujourd'hui une grande avancée pour la nanogéochronologie.

3.4. Complémentarité de la microscopie électronique en transmission et de la sonde atomique tomographique

En raison des artefacts de reconstruction possibles avec les analyses de SAT, il est important de coupler son utilisation avec des observations et analyses au MET. Ces deux techniques sont très complémentaires à l'échelle nanométrique (tableau V-8). Le MET apporte des informations sur la structure (e.g. inclusions polyphasées) qui ne sera pas forcément conservée à travers l'analyse SAT (e.g. figure V-15). Comme dit précédemment, il est tout de même délicat d'observer en MET et d'analyser en SAT le même échantillon. Certaines études ont couplé les observations et analyses sur des échantillons similaires par exemple en réalisant des coupes FIB pour le MET et des pointes pour la SAT dans le même cristal (Montalvo et al. 2019; Peterman et al. 2019; Seydoux-Guillaume et al. 2019; Dubosq et al. 2021; Fougrouse et al. 2021b). Ce

couplage est souvent essentiel pour identifier correctement les nano-hétérogénéités chimiques présentes et interpréter leur mécanisme de formation (e.g. Seydoux-Guillaume et al., 2019).

Tableau V-8: Comparaison de certaines caractéristiques du MET et de la SAT

	MET Jeol NeoARM200F Cold FEG	APT LEAP 4000X HR
Vide (Pa)	10^{-5}	10^{-9}
limite de détection (at.%)	0,5	0,01
éléments détectés	limité pour les éléments légers	tous les éléments
résolution en énergie/en masse	0,3 eV	$M/\Delta M_{FWHM} > 400$ (avec réflectron)
résolution spatiale	(à 200 keV) STEM : 0,78 Å ; TEM : 1,9 Å / point, 1,0 Å / ligne	x-y: 0,4 nm, z: 0,02 nm
volume (μm^3)	$0,1 \times 5 \times 10$	$0,1 \times 0,1 \times 0,3$
% de détection	100 (détecteur SDD 1sr sur pièce polaire HR)	36 (avec réflectron)
information obtenue	structure, composition semi-quant.	composition semi-quant. (matériaux naturels), isotopie

Dans cette thèse par exemple, les clusters très riches en Pb ($\pm\text{Ca} \pm\text{Si}$) d'une taille inférieure à 10 nm ont été identifiés au MET dans les monazites d'Antarctique. Les images en haute résolution montrent que la structure cristalline de la monazite n'est pas affectée par la présence de ces domaines. Ce qui signifie que soit 1) ces domaines sont amorphes soit 2) ces domaines ont le même arrangement cristallographique que la monazite. Sur les reconstructions SAT, des nano-domaines riches en Pb d'une taille également inférieure à 10 nm sont visibles. En raison de leur taille, et de leur composition chimique ils ont été interprétés comme correspondant aux clusters identifiés en MET. La sonde atomique a permis de quantifier plus ou moins précisément leur composition. En couplant l'information structurale (obtenue au MET) et l'information chimique (obtenue par SAT) il est possible de proposer un mécanisme de formation à ces structures (voir chapitre VII).

De la même façon, toujours en prenant l'exemple des monazites d'Antarctique, des phases de Pb cristallines sont identifiées en MET et ont des tailles entre 20 – 200 nm. Ces phases de

Pb sont accompagnées de phases silicatées amorphes au MET. En SAT, des nano-domaines riches en Pb de taille > 20 nm sont observés dans certaines pointes. La sonde atomique permet d'accéder à l'information chimique et notamment d'identifier la présence d'éléments tels que Mg, Al ou Fe. Ces éléments sont également observés au MET dans la phase silicatée amorphe des inclusions polyphasées ce qui permet de corréler les observations MET et SAT et d'interpréter qu'il s'agit du même type de nanohétérogénéités. Ces éléments, qui ne peuvent pas entrer dans le réseau cristallin de la monazite, permettent de proposer l'hypothèse qu'ils proviennent d'une source extérieure, probablement un liquide silicaté ayant réagi avec la monazite. La formation de ces phases silicatées amorphes, et des phases de Pb cristallines associées, est donc interprétée comme liée à des interactions fluides-minérale (voir chapitre VII). On voit à travers ces deux exemples l'importance de coupler les observations au MET et à la SAT pour identifier les structures et interpréter leur mécanisme de formation.

Annexes

Annexe V-A : Paramètres de l'instrument et standards utilisés pour les analyses microsonde (quantification, cartographie, datation)

Compositions (% massiques) des standards utilisés :

Nd on NdPO₄ = Nd : 60.30%, P : 12.95%, O : 26.75%
Sm on SmPO₄ = Sm : 61.29%, P : 12.62%, O : 26.08%
Gd on GdPO₄ = Gd : 62.35%, P : 12.28%, O : 25.37%
Ca on Woll = O : 41.15%, Si : 23.98%, Ca : 33.92%, Mn : 0.12%, Fe : 0.83%
La on LaPO₄ = La : 59.39%, P : 13.24%, O : 27.36%
Ce on CePO₄ = Ce : 59.60%, P : 13.17%, O : 27.22%
Pb on PbJMM = O : 31.9%, Al : 10.3%, Si : 13.7%, Ca : 11.7%, Pb : 32.4%
Th on ThO₂ = Th : 87.88%, O : 12.12%
U on UO₂ = U : 88.15%, O : 11.85%
Y on YPO₄ = Y : 48.35%, P : 16.84%, O : 34.81%
Pr on PrPO₄ = Pr : 59.74%, P : 13.13%, O : 27.13%
Dy on DyPO₄ = Dy : 63.11%, P : 12.03%, O : 24.86%
As on Mispickel = S : 19.4%, Fe : 33.8%, As : 46.8%
S on SrSO₄-MAC = Sr : 47.70%, S : 17.45%, O : 34.84%
Mg on MgO = Mg : 59.58%, O : 39.55%, Ca : 0.86%
Fe on Fe₂O₃ = Fe : 69.94%, O : 30.06%

Conditions des spectromètres:

Sp1 TAP (2d= 25.745, K= 0.00218), Sp2 TAP (2d= 25.745, K= 0.00218), Sp3 LLIF (2d= 4.0267, K= 0.000058), Sp4 PET (2d= 8.75, K= 0.000144), Sp5 LPET (2d= 8.75, K= 0.000144)

Paramètres utilisés pour la quantification et les cartographies chimiques réalisées sur les monazites d'Antarctique :

Raies utilisées: Nd Lb, Sm Lb, Gd Lb, Ca Ka, La La, Ce La, Pb Mb, Th Ma, U Mb, Y La, Pr Lb, Dy La, P Ka, Si Ka, As La, S Ka, Mg Ka, Fe Ka

Spectromètres et cristaux utilisés: Sp3 LLIF, Sp3 LLIF, Sp3 LLIF, Sp4 PET, Sp4 PET, Sp4 PET, Sp5 LPET, Sp5 LPET, Sp5 LPET, Sp1 TAP, Sp3 LLIF, Sp3 LLIF, Sp2 TAP, Sp2 TAP, Sp1 TAP, Sp5 LPET, Sp1 TAP, Sp3 LLIF

Chapitre VI. Caractérisation isotopique de l'échelle micro- à nanométrique des monazites discordantes du complexe Archéen de Napier (Antarctique)

Abstract	164
1. Introduction.....	165
2. Methods.....	167
3. Geological context and sample description	169
4. Monazite characterization	171
4.1. Microscale to nanoscale features	172
4.2. Isotopic data and geochronology	175
5. Discussion	179
5.1. Interpretation of microscale age pattern	179
5.2. Origin of discordance revealed at nanoscale	180
5.3. Galena Pb isotopic signatures	183
5.4. Time-integrated model of monazite evolution	184
6. Conclusions and perspectives	187
References	189
Supplementary Materials.....	193

Ce chapitre fait l'objet d'un article soumis et accepté avec modifications pour le journal *Earth and Planetary Science Letters*. L'objectif de cet article est de définir la cause de la perturbation isotopique U–Th–Pb observée dans la monazite. Pour se faire, l'étude se base sur la caractérisation texturale et isotopique la plus complète des monazites, de l'échelle micro- à nanométrique, en couplant des observations au MEB, des analyses isotopiques au LA-ICP-MS et à la SIMS, des analyses chimiques à la microsonde électronique, des observations et analyses au MET et des analyses en SAT. La perturbation est liée à un mécanisme de mobilité du Pb. Cette mobilité à l'échelle nanométrique, mise en évidence dans cette contribution, fournit de nouveaux indices à la communauté pour interpréter les perturbations isotopiques U–Th–Pb observées avec les méthodes d'analyses conventionnelles dans les monazites. A l'échelle micrométrique, les monazites présentent des dates discordantes sans contamination de Pb commun. Le couplage des analyses micro- et nanométriques révèle que le degré de discordance est lié à la rétention de Pb radiogénique (Pb^*) au sein du grain de monazite sous forme de nano-phases porteuses de Pb^* . Les grains les moins discordants contiennent de nombreuses nano-phases de Pb^* tandis que les plus discordants en contiennent peu. En couplant le MET et la SAT, certaines de ces nano-phases ont été identifiées comme étant de la galène (PbS). Les analyses isotopiques de l'échelle micro à l'échelle nanométrique suggèrent que les grains de monazite ont été affectés par deux épisodes de mobilité de Pb^* aboutissant à la formation de nano-réservoirs de Pb^* distincts associés soit à une remise à zéro totale des chronomètres, soit à une remise à zéro localisée dans des nanodomains. La perturbation des chronomètres U–Th–Pb à l'échelle micrométrique reflète le mélange entre différents réservoirs isotopiques à l'échelle nanométrique ; la monazite et les nano-phases porteuses de Pb^* . Ce chapitre démontre l'importance de combiner les analyses à l'échelle micro et nanométrique pour comprendre la perturbation isotopique U–Th–Pb et fournit de nouvelles perspectives pour comprendre et contraindre temporellement la mobilité du Pb^* dans la monazite.

**Partial retention of radiogenic Pb in galena nanocrystals
explains discordance in monazite from Napier Complex
(Antarctica)**

Turuani M.J.^{1*}, Laurent A.T.¹, Seydoux-Guillaume A.-M.¹, Fougrouse D.^{2,3},
Saxey D.³, Reddy S.M.^{2,3}, Harley S.L.⁴, Reynaud S.⁵, Rickard W.D.A.³

¹Univ Lyon, UJM, UCBL, ENSL, CNRS, LGL-TPE, F-42023, Saint Etienne, France

²School of Earth and Planetary Sciences, Curtin University, Perth, Western Australia 6845, Australia

³Geoscience Atom Probe, John de Laeter Centre, Curtin University, Perth, Western Australia 6845, Australia

⁴School of Geosciences, University of Edinburgh, Edinburgh EH9 3FE, UK

⁵Univ Lyon, Université Jean Monnet, CNRS 5516, IOGS, Laboratoire Hubert Curien, F 42000 Saint-Étienne, France

Abstract

The discordance of U–Th–Pb isotopic systems in geochronometers, and how such data are interpreted, are still major issues in the geosciences. To better understand the disturbance of isotopic systems, and how this impacts the derivation of geologically-meaningful ages, previously studied discordant monazite from the ultrahigh temperature paragneiss of the Archean Napier Complex (Antarctica) have been investigated. Monazite grains were characterized from the micro to the nanoscale using an analytical workflow comprising laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS), secondary-ion mass spectrometry (SIMS), electron microprobe (EMP), transmission electron microscopy (TEM) and atom probe tomography (APT). Results reveal that the least discordant monazite, hosted in garnet and rutilated quartz, contain a large number of small Pb-bearing nanominerals ($\varnothing \sim 50$ nm) while the most discordant monazite, hosted in the quartzo-feldspathic matrix, contain a smaller number of Pb-bearing nanominerals bigger in size ($\varnothing \sim 50$ to 500 nm). The degree of the discordance, which was previously correlated with textural position is mechanistically related to the partial retention of radiogenic Pb (Pb^*) in distinct Pb^* -bearing nanominerals (e.g. PbS) within the monazite grains. *In-situ* dating (U–Pb systems with LA-ICP-MS and SIMS), and isotopic information obtained by using APT ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ isotopic signature of galena and $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ ages of the monazite matrix) allow the timing of Pb-disturbance and mobility to be constrained. Results show that monazite grains crystallized at *ca.* 2.44 Ga and were affected by two episodes of Pb^* mobility. The first episode (t_1) at *ca.* 1.05 Ga, led to crystallization of a first generation of Pb^* -bearing nanominerals and a complete resetting of the monazite matrix at the nanoscale. The second episode (t_2) at *ca.* 0.55 Ga was associated with the crystallization of a second generation of Pb^* -bearing nanominerals with a $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ signature indicating a mixing of two Pb^* components: a component from the monazite matrix and remobilized Pb^* from the first generation of Pb^* -bearing nanominerals. This second event is characterized by a more

localized resetting of the monazite matrix at the nanoscale compared to the t_1 event. These results indicate the potential of nanoscale studies of Pb-rich nanominerals within monazite to yield important details of the thermal history of complex metamorphic terranes.

Keywords: U–Th–Pb discordance – monazite – Pb mobility – nanogeochronology- atom probe tomography

1. Introduction

Accessory mineral U–Th–Pb geochronology is widely used in Earth Sciences because the existence of two U–Pb and one Th–Pb decay chains, each with different half-lives, allows direct evaluation of isotopic disturbance and the accuracy of calculated dates. If the dates calculated from the three decay chains differ, then the system under consideration is referred to as discordant. Discordance is common in ancient and polymetamorphic rocks, where it typically indicates Pb mobility or loss, and if not recognized may lead to erroneous conclusions with respect to the geological history (Corfu 2013). In situations where only one event is responsible for Pb mobility, the time of Pb disturbance may be deduced by regression of discordant isotopic data on graphs of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ or $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ vs $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ (Wetherill 1963; Tera and Wasserburg 1972; Allègre et al. 1974). However, multiple episodes of Pb disturbance result in more complex data distributions that may be difficult to identify and reliably interpret (Gebauer and Grünenfelder 1979). This is particularly the case when the scale or mechanism of Pb mobility differs between events. However, assessing the scale of Pb mobility as well as the mechanisms by which Pb is disturbed, is typically difficult. The nanoscale quantification of Pb distribution, coupled with isotopic analysis, has the potential to provide constraints on the causes and scales of Pb mobility to yield a unique insight into the nature of discordance in the U–Th–Pb isotopic systems (Valley et al. 2014; Peterman et al. 2016).

Fine-scale characterization of the location and behaviour of the radiogenic daughter element (Pb^*) in host minerals relies on the correlation of structural observations with isotopic measurements at the nanoscale. Transmission electron microscopy (TEM) has revealed Pb-rich nanominerals in discordant zircon, either as native Pb (Kusiak et al. 2015) or Pb-oxide (Kusiak et al. 2019). Similar features have been reported in discordant monazite (Seydoux-Guillaume et al. 2003) and phase separation of Pb-enriched domains in monazite have been identified through the integration of TEM and atom probe tomography (APT) analyses (Seydoux-Guillaume et al. 2019). The isotopic compositions of such heterogeneities for U–Th–Pb geochronometers such as zircon, monazite and rutile have been quantified using APT (Arcuri et al., 2020; Blum et al., 2018; Fougerouse et al., 2021a, 2021b, 2018; Peterman et al., 2016; Seydoux-Guillaume et al., 2019; Valley et al., 2015, 2014; Verberne et al., 2020). These studies typically use an advanced analytical workflow to constrain the scale of Pb mobility and the timing of isolation of Pb from parental U and Th (Valley et al. 2015; Peterman et al. 2016; Seydoux-Guillaume et al. 2019). This approach, which integrates textural, microstructural, compositional and isotopic analyses from the micro- to the nanoscale yields significant advances on the causes of isotopic discordance and ages variation at the microscale (Peterman et al., 2016; Seydoux-Guillaume et al., 2018a).

Studies on natural zircon have demonstrated that isotopic discordance may be caused by Pb^* mobility associated with the annealing of radiation damage during high temperature metamorphic conditions, resulting in isolated Pb^* reservoirs (Kusiak et al. 2015, 2019; Peterman et al. 2016, 2021; Whitehouse et al. 2017). In contrast, monazite is less sensitive to the thermal history of the host rock since natural monazite remains crystalline thanks to a defect recovery mechanism operating event at moderate temperature ($> 180\text{ }^\circ\text{C}$; Seydoux-Guillaume et al. 2018b). Pb^* mobility in monazite from micro to nanoscale is promoted by fluid-assisted mechanisms, such as a coupled dissolution-precipitation process (Seydoux-Guillaume et al.

2002a; Grand'Homme et al. 2018), and by deformation-assisted mechanisms both in fluid-present (Wawrzenitz et al. 2012) and fluid-absent environments (Erickson et al., 2015; Fougereuse et al., 2021b). As a result, the effects and interplay of such mechanisms, on the formation and nature of nanoscale Pb* heterogeneities as well as their impact on discordance in monazite cannot simply be derived from our knowledge of zircon.

This study re-investigates discordant monazite grains reported by Black et al. (1984) from an Archean polymetamorphic granulite of the Napier Complex, East Antarctica. Multiple advanced micro- to nanoscale analytical techniques are used to provide unique constraints on the development and evolution of discrete Pb* reservoirs within variably-discordant monazite. The integration of isotopic analyses over a range of scales is critically evaluated within the context of a well-constrained metamorphic history to provide unique constraints on the nanoscale mechanisms accommodating two stages of Pb-disturbance.

2. Methods

Microscale imaging of monazite was conducted at 20 keV with field emission gun scanning electron microscopy FEG-SEM Zeiss supra 55vp. The instrument is also equipped with an energy dispersive X-ray (EDX) spectrometer.

Uranium–Th–Pb isotopic analyses by LA– ICP–MS were performed at the Laboratoire Magmas et Volcans (Clermont-Ferrand, France). The laser ablation systems consist of a Resonetics Resolution M-50E system equipped with an ultrashort pulse ATL excimer 193 nm laser coupled to an Agilent 7500 cs ICP–MS. A Laser spot diameter of 9 µm was used with 1 Hz repetition rate and a fluence of 7.5 J/cm². The ²⁰⁴(Pb+Hg) signal was monitored but no common-Pb correction was applied. Analytical procedures and reproducibility are reported in detail in Appendix A. SIMS was undertaken on a CAMECA IMS 7f-Geo hosted at the NERC Ion Micro-Probe Facility, School of Geosciences, Edinburgh University (UK), under conditions

detailed in Appendix A. The technique was specifically employed to search for the presence of any ^{204}Pb (common Pb; Pb_c) because LA-ICP-MS cannot be employed due to the unresolvable isobaric interference between ^{204}Pb (203.9730), and ^{204}Hg (203.9735). With the SIMS technique there is a potential isobaric interference from the molecular species $[\text{}^{232}\text{Th}^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}_2]^{2+}$ (mass 407.9379, $M/z = 203.9690$). This interference can be resolved by correlating $[\text{}^{232}\text{Th}^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}_2]^{2+}$ counts per second (cps) with $^{143}\text{Nd}^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2$ (205.87) in the 5037 monazite sample and comparing this to Moacyr reference material data, which shows that these data follow a linear correlation (more details in Appendix A). SIMS analyses reported a maximum of 0.06 cps associated with ^{204}Pb estimated in Moacyr reference material. As the counts of mass 204 in sample 5037 monazite are less than, or overlap, those for Moacyr (2.8 cps and 3.7 cps respectively; Appendix C), the figure of 0.06 cps for ^{204}Pb is applied as a maximum correction for common Pb on ^{206}Pb , ^{207}Pb and ^{208}Pb in sample 5037 monazite. Age data from SIMS have higher uncertainties than those from LA-ICP-MS as the SIMS methodology was optimized to assess Pb_c and not to obtain high-precision dates. U–Th–Pb EMP dating was conducted using a CAMECA SXFive at the Microcharacterization Center Raimond Castaing, at Toulouse (France). The analytical conditions were 15 keV and 200-300 nA, following the protocol outlined in Laurent et al. (2016), and are detailed along with age reproducibility in Appendix A.

Nanoscale characterization by TEM and scanning transmission electron microscopy (STEM) were performed with a Cs-corrected NeoARM200F Cold FEG TEM operated at 200 keV, owned by the Consortium Lyon Saint-Etienne de Microscopie (FED 4092) and hosted within the Hubert Curien Laboratory, Saint-Etienne (France). APT data were collected using a CAMECA Local Electrode Atom Probe LEAP 4000X HR hosted at the Geoscience Atom Probe Facility at Curtin University, Perth (Australia). APT data were collected using a UV laser ($\lambda = 355$ nm) pulsed at 125 kHz and 30-300 pJ (details in Appendix A). In the APT mass spectra,

peaks at least twice higher than the background level were identified and reconstructed in 3 dimensions. For monazite, voltage evolution reconstructions were utilized with an evaporation field of 27.02 V/nm² and an atomic volume of 0.01245 nm³ (Fougerouse et al., 2021c). TEM samples were prepared using a with a Thermo Fisher Scientific FEI Helios Nanolab 600i focused-ion beam scanning electron microscope (FIB/SEM) hosted by MANUTECH USD platform, at Hubert Curien laboratory, Saint-Etienne (France). A Tescan Lyra3 Ga⁺ FIB-SEM housed at Curtin University was used for preparation on needle-shaped APT specimens. More details on instrument, analytical conditions and data processing are provided in Appendix A.

Isotopic dates from the APT data were calculated using ²⁰⁸Pb/²³²Th ratios measured on ²⁰⁸Pb²⁺ and ²³²ThO²⁺ peaks, following the correction procedures of (Fougerouse et al., 2020; see Appendix A for details). ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb ratios were estimated from APT data on galena inclusions using ²⁰⁷Pb²⁺ and ²⁰⁶Pb²⁺ peaks and following the methodology of Blum et al., (2018) to correct the effect on the thermal peak of ²⁰⁶Pb²⁺ on ²⁰⁷Pb²⁺ peak (see Appendix A for details).

3. Geological context and sample description

The studied monazite grains are from an Archean granulite (sample 5037; Black et al., 1984) collected at Zircon Point in the Napier Complex, East Antarctica (Fig. 1A, B). The granulite is a garnet-rich migmatized paragneiss preserving a well-developed, high-grade, layer-parallel fabric composed of rutilated quartz (Rt-quartz) ribbons, mesoperthitic feldspar, sillimanite and elongated poikiloblastic garnet (Appendix B.1, S₁, S₂; Black et al., 1983, 1984). This mineral paragenesis corresponds to a major late-Archaean ultrahigh temperature (UHT) event (1050 – 1120°C, 7-11 kbar) at *ca.* 2.58 – 2.48 Ga (Harley and Motoyoshi, 2000; Hokada et al., 2004 Kelly and Harley, 2005).

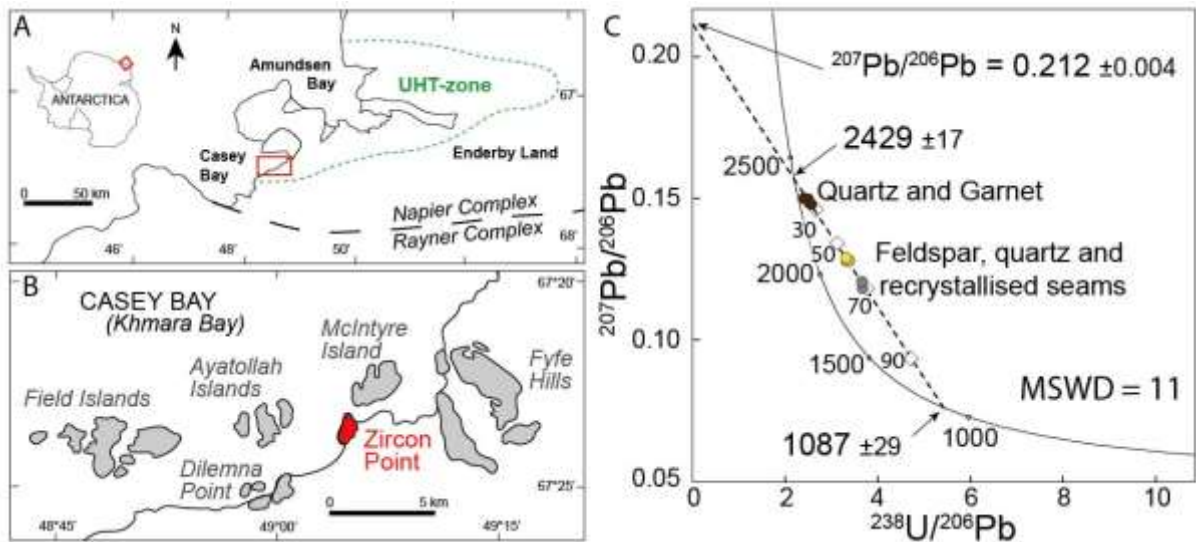


Figure VI-1: Location map of the sampling area ($\sim 67^{\circ}22'30''$ S and $49^{\circ}03'45''$ E) and previous geochronological results. A, B: map location of Zircon Point in the Napier Complex, showing the UHT zone (green dotted line) and the assumed limit between the Napier and the Rayner complex (black dotted line) from Harley et al. (2019). C: Previous U–Pb geochronological result on monazite measured by ID-TIMS (multi grain) from Black et al. (1984). White diamonds along the discordia represent the percentage of Pb loss. Analytical uncertainties are lower than the size of the symbols.

The sample is affected by retrogression involving the development of secondary biotite within fractures in garnet (Appendix B.1, S₃; Black et al. 1983), exsolution of perthitic feldspar and the recrystallization of the quartzo-feldspathic matrix as fine-grained granoblastic aggregates containing rutile-free quartz (Appendix B.1; Black et al., 1983). This retrogressive episode in the southern Napier Complex area, including Zircon Point, corresponds to amphibolite-facies conditions and is associated with localized shearing and pegmatite intrusions. This event overprints the Napier Complex, especially in Casey Bay and is temporally constrained by ID-TIMS U–Pb zircon and monazite discordant fractions from paragneiss at 1073 Ma and 1087 ± 29 Ma (zircon from McIntyre Island; Black et al., 1983, monazite from Zircon Point; Black et al., 1984, Fig. 1B) as well as by a Pb-total age on monazite from a pegmatite at 1094 ± 67 Ma (Zircon Point; Asami et al., 2002). Hence, this lower-grade event has been linked to the Rayner Structural Episode, which took place in the Rayner Complex at amphibolite- to granulite-facies conditions around 1000 – 900 Ma ago (Black et al., 1987; Harley and Hensen, 1990; Harley, 2003; Sheraton et al., 1980). At *ca.* 500-550 Ma, hydrothermal activity is reported in the Napier Complex (Carson et al. 2002b) and intrusion of

pegmatites in the nearby Ayatollah Island (Fig. 1B) is recorded by a Rb–Sr age on a pegmatite at 522 ± 10 (2σ) Ma. These events reflect renewed magmatic and hydrothermal activity at Zircon Point (Black et al. 1983b).

Monazite grains are hosted in garnet, sillimanite, Rt-quartz or along grain boundaries in the S_2 or recrystallized S_3 quartzo-feldspathic matrix. Previous petrographic and isotopic work (isotope dilution thermal ionization mass spectrometry ID-TIMS on multigrain separates) on monazite from sample 5037 identified three optically-distinct colour groups that were correlated with the monazite host mineral and recorded three distinct, discordant isotopic compositions (Fig. 1C; Black et al., 1984). The three groups define a discordant line (mean square weighted deviation - MSWD = 11), with upper and lower intercepts at 2429 ± 17 (2σ) Ma and 1087 ± 29 (2σ) Ma respectively (Fig. 1C). Chemical compositions were reported to be similar for the three monazite groups, and TEM investigations did not show differences in crystallinity (Black et al. 1984). Brown monazite, hosted either in garnet or Rt-quartz, were < 30% discordant whereas clear monazite (yellow and grey), hosted in the quartzo-feldspathic matrix, were found to be at least 50% discordant (Fig. 1C). This unique pattern of discordance was tentatively explained in term of variable Pb loss with the three groups reflecting the differing capacities of their host mineral to shield the monazite crystals from late, post-metamorphic fluids (Black et al., 1984).

4. Monazite characterization

A microscale analytical survey of 35 *in-situ* monazite grains was complemented by nanoscale characterization of a subset of these monazite crystals (Mnz2, Mnz4, Mnz17, Mnz25; Fig.2, Appendix B.2) according to their textural position (host mineral). A single TEM foil was prepared from a monazite grain hosted in both Rt-quartz (Mnz17; Fig. 2A) and garnet (Mnz4; Appendix B.2) and three TEM foils were prepared from a monazite grain located in the quartzo-feldspathic matrix (Mnz25; Fig. 2B). Fourteen needle-shaped atom probe specimens were

prepared from Rt-quartz hosted monazite (Mnz17; Fig. 2A) and quartzo-feldspathic matrix hosted monazite (Mnz25 and Mnz2; Fig. 2B, C). Specimen locations are shown in Fig. 2A, C, F.

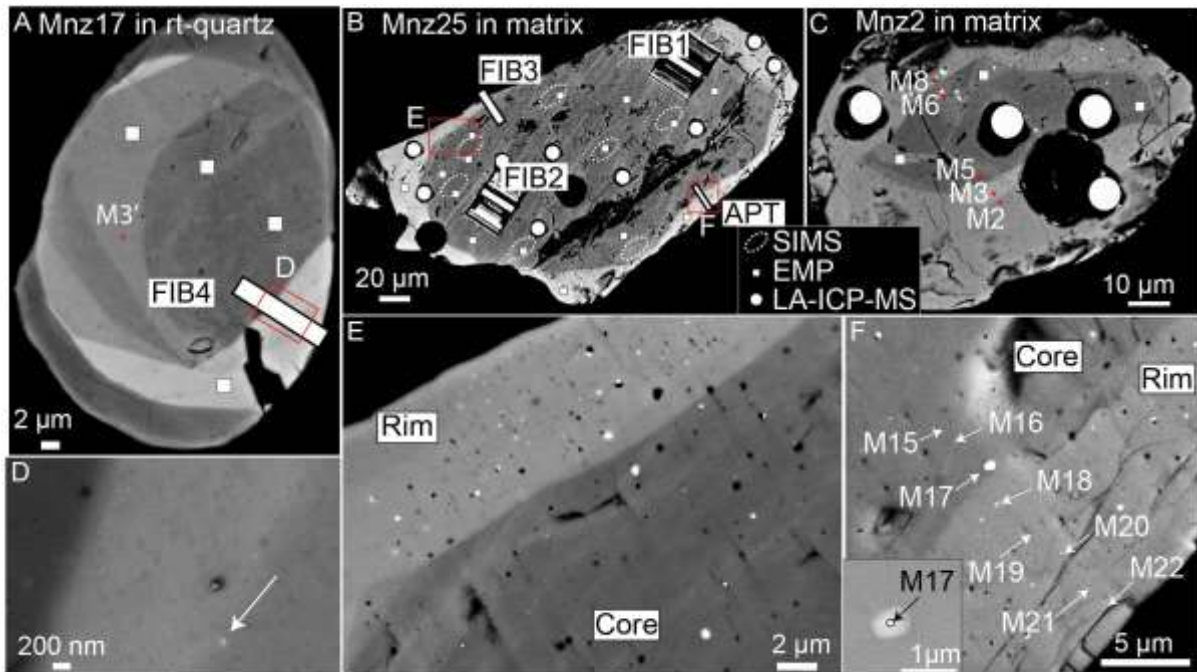


Figure VI-2: Microscale characterization of monazite. A, B, C: High-contrast BSE SEM imaging of grains Mnz17 (A) hosted in Rt-quartz, Mnz25 (B) and Mnz2 (C) hosted in the quartzo-feldspathic matrix showing a core - rim texture along with NE-SW oriented bright (high-BSE contrast) linear features traversing the core of Mnz25 (B). The location of SIMS (white-dashed ellipses), LA-ICP-MS (full white circle) and EMP (white square) analytical spots are shown (A-C). D-F: High-contrast BSE SEM imaging of selected region of interest (red rectangles in A and B) displaying bright (high-BSE contrast) and dark (low-BSE contrast) circular inclusions. Note the smaller size of inclusions in Rt-quartz hosted monazite (D) compared to quartzo-feldspathic matrix hosted monazite (E-F) as well as the core-rim feature in (E) with inclusion-poor core and inclusion-rich rim. The location of TEM-FIB foils (A, B) and APT tips (A, C, F) are also shown with an inset showing the real size of APT site of interest (F).

4.1. Microscale to nanoscale features

Monazite crystals display complex textural features in greyscale back-scattered electron (BSE) images (Fig. 2). These include a core-rim texture, highlighted generally by dark cores (Fig. 2A-C), bright (Th-rich) linear features traversing the core (Fig. 2B, Appendix B.2), zonation (Fig. 2A) or overgrowths (Appendix B.2). These different textures are present in monazite grains from different hosts but are not systematically present in all grains. Monazite

located in the quartzo-feldspathic matrix are range between 50-250 μm in size while monazite in garnet or Rt-quartz are range between 20-80 μm in size. Sub-micrometer ($\text{\O} < 1\mu\text{m}$) dark (low-BSE coefficient) circular spots are present in all monazite grains, as are sub-micrometer ($\text{\O} < 1\mu\text{m}$), bright (high-BSE coefficient) circular spots (Fig. 2D-F, Appendix B.2). Bright spots are larger in monazite hosted in the quartzo-feldspathic matrix than those hosted in Rt-quartz or garnet (Fig. 2D-F). They are also more abundant and larger in the rim of Mnz25 than in the core (Fig. 2E).

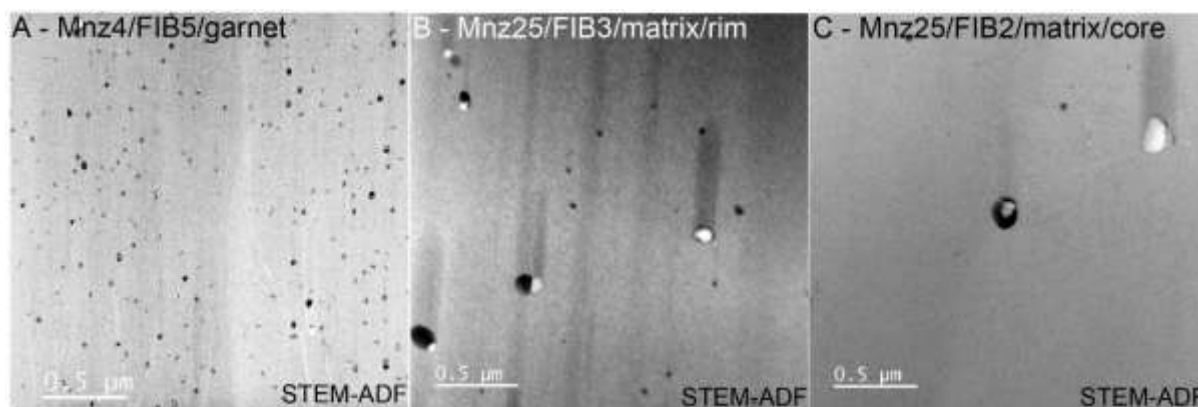


Figure VI-3: Scanning transmission electron microscopy annular dark field images (STEM-ADF) with the same field of view for garnet hosted monazite (A) and quartzo-feldspathic matrix hosted monazite (B, C). Light grey inclusions correspond to distinct crystalline Pb-bearing minerals often polyphased and spatially associated with a dark amorphous Si-rich part. Quartzo-feldspathic matrix hosted monazite display a lower density and larger ($\text{\O} > 50\text{ nm}$) light Pb-bearing minerals compared to garnet hosted monazite. Note that within quartzo-feldspathic matrix hosted monazite Mnz25, the rim (B) display a higher density of Pb-bearing minerals than the core (C). Vertical dark bands in B correspond to artefacts from FIB polishing (curtaining effects).

At the nanoscale the bright spots correspond to distinct crystalline Pb-bearing minerals (lightest nanoscale features on STEM images; Fig. 3) and are often spatially associated with a dark silicate and amorphous material (Fig. 3). Individual Pb-bearing minerals and amorphous silicate material also exist. The distribution and the size of these Pb-bearing minerals varies within the grain (e.g. core versus rim) and with the textural position of the monazite grain. Monazite grains in Rt-quartz and garnet have a large number of Pb-bearing minerals ($\text{\O} < 50\text{ nm}$; Fig. 3A, Appendix B.3) compared to grains within the quartzo-feldspathic matrix ($\text{\O} > 50$

nm; Fig. 3B, C). In monazite grains from the quartzo-feldspathic matrix, Pb-bearing minerals are also more abundant and smaller in the rim ($\varnothing < 100$ nm; Fig. 3B), than in the core ($\varnothing > 100$ nm; Fig. 3C).

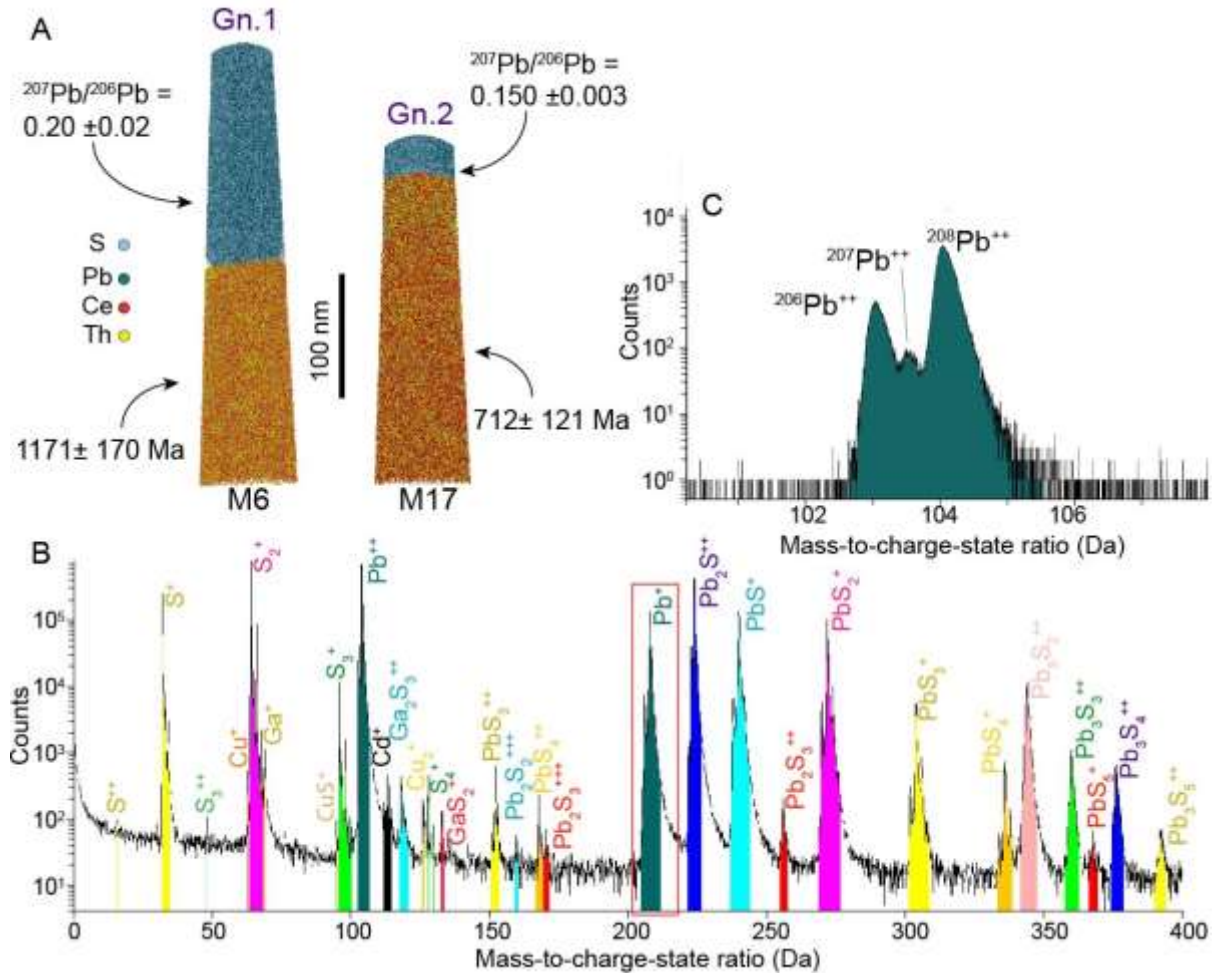


Figure VI-4 : APT reconstructions of M6 (from Mnz2) and M17 (from Mnz25) specimens showing S, Pb, Ce and Th atomic distribution (A). Pb and S are concentrated at the top of the tips and define galena while Pb, Ce and Th are concentrated at the bottom, highlighting the interface with monazite. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios were calculated for each of the galena (errors are 1σ uncertainty) and $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ dates for the monazite (errors are 2σ uncertainty). B: Representative mass spectrum of galena acquired from Gn 1. Peaks are colored by molecular ions and element species. The main peaks are in good agreement with galena peaks from Cappelli and Pérez-Huerta (2020). C: Mass spectrum showing mass peaks and overlaps for Pb^{2+} . Scale bar = 100 nm. Tips locations are shown on Fig. 2C, F.

Two of the largest Pb-bearing minerals ($\varnothing \sim 1 \mu\text{m}$) have been analyzed by APT. These minerals comprise Pb and S, (Fig. 4) and are devoid of U or Th (Fig. 4B). Compositions estimated from the APT data (S = 47.76 ± 0.02 at % and Pb = 52.18 ± 0.02 at % and S = 48.79 ± 0.06 at % and Pb = 50.60 ± 0.06 at %; Appendix B.6) are consistent with the stoichiometry

of galena. Electron diffraction patterns acquired by TEM on a similar Pb-bearing mineral ($\varnothing \sim 500$ nm) are compatible with these minerals being galena (Appendix B.4).

4.2. Isotopic data and geochronology

The corrected $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios obtained with SIMS are on average, 44284 for sample 5037 monazite and 9225 for Moacyr reference material. In each case the amount of common ^{206}Pb ($^{206}\text{Pb}_c$), is significantly less than 1% of total ^{206}Pb (0.038% for sample 5037 and 0.189% for Moacyr). Thus, monazite crystals contain negligible ^{204}Pb indicating that Pb_c can be discounted as a contaminant in the LA-ICP-MS results and as a contributor to the Pb present in the galena grains.

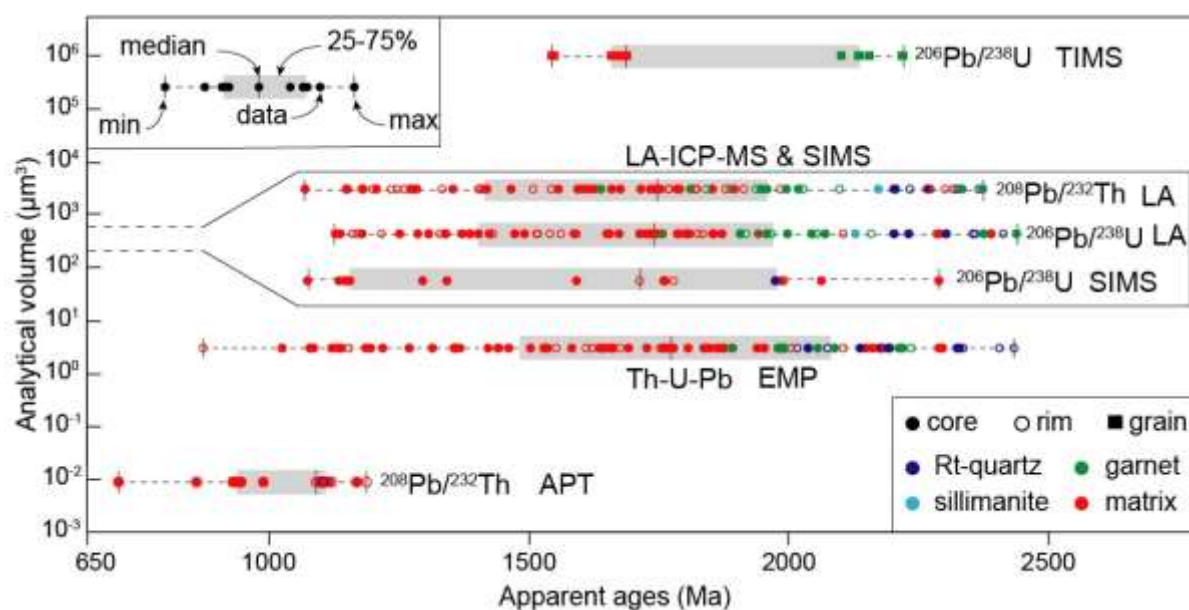


Figure VI-5 : Range of dates depending on the analytical volume. Boxplots of dates discriminated by the analytical volume referring to the technique used (ID-TIMS on multi grain from Black et al., 1984, in-situ LA-ICP-MS $\sim 950 \mu\text{m}^3$, SIMS $\sim 600 \mu\text{m}^3$, EMP $\sim 5 \mu\text{m}^3$ and APT $< 0.008 \text{ nm}^3$ – this study), the analyzed domain (entire grain, core or rim), and the textural position of the analyzed grain (quartzofeldspathic matrix = matrix, Rt-quartz, garnet or sillimanite).

The analytical volume of the different geochronological approaches applied to the monazite grains range over nine orders of magnitude. Dates from LA-ICP-MS (Appendix D), SIMS (Appendix C) and EMP (Appendix E) techniques range between 2435 ± 150 Ma (2σ) Ma and 874 ± 28 Ma (2σ) and are independent of the chosen chronometer ($^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$; Fig.

5, Appendix F). $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ dates from APT data tend towards the lower end of this spectrum, whilst ID-TIMS on multiple grains (Black et al. 1984) tend towards the oldest dates (Fig. 5). Moreover, at the scale of the population, the spread of monazite dates is systematically related to where the monazite is hosted and not to its Th/U ratio nor to the analysis location with respect to core and rim (Fig. 5, Appendix G.1-4).

U–Pb isotopic data gathered *in-situ* by LA-ICP-MS and SIMS are discordant and spread along a discordia line, D_{all} , defined by an upper intercept of 2383 ± 36 Ma (2σ) and a lower intercept of 931 ± 45 Ma (2σ) (MSWD = 4.7; Fig. 6A). U–Pb and Th–Pb systems are also discordant (Appendix G.5). The data from monazite grains hosted in Rt-quartz and garnet plot close to the upper intercept of the discordia line and show less than 50% Pb-loss. These data alone yield an upper and a lower intercept of 2440 ± 39 Ma (2σ) and 1045 ± 132 Ma (2σ) respectively (MSWD = 0.84, discordia D_{IM} ; Fig. 6A, Appendix G.6). In contrast, the monazite grains hosted in the quartzo-feldspathic matrix record up to 90% Pb-loss (Fig. 6A).

LA-ICP-MS and SIMS U–Pb data from monazite grains hosted in the quartzo-feldspathic matrix (Mnz2 and Mnz25; Fig. 3B, C) define two distinct discordia trends when ranged by galena-rich rim or galena-poor core region (Fig. 6B) and also related locally to the Th/U ratio of the analytical spots (Appendix G.7). The discordia D_{LI} from the galena-rich rim region (yellow symbols, MSWD = 2), yields upper and lower intercepts at 2434 ± 181 Ma (2σ) and 1049 ± 248 Ma (2σ) respectively, and intersect the $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ axis at $(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_{\text{DLI}} = 0.21 \pm 0.03$ (2σ). Data from the galena-poor core region (blue symbols) form a discordia D_{FI} (MSWD = 2.6) which intersects the $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ axis at $(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_{\text{DFI}} = 0.16 \pm 0.03$ (2σ) and has upper and lower intercepts with concordia at 2120 ± 207 Ma (2σ) and 631 ± 224 Ma (2σ) respectively. By fixing the upper intercept at 2440 Ma for the sparse galena domain data, the lower intercept is at 861 ± 58 Ma (2σ) (discordia D_{fix} , MSWD = 4).

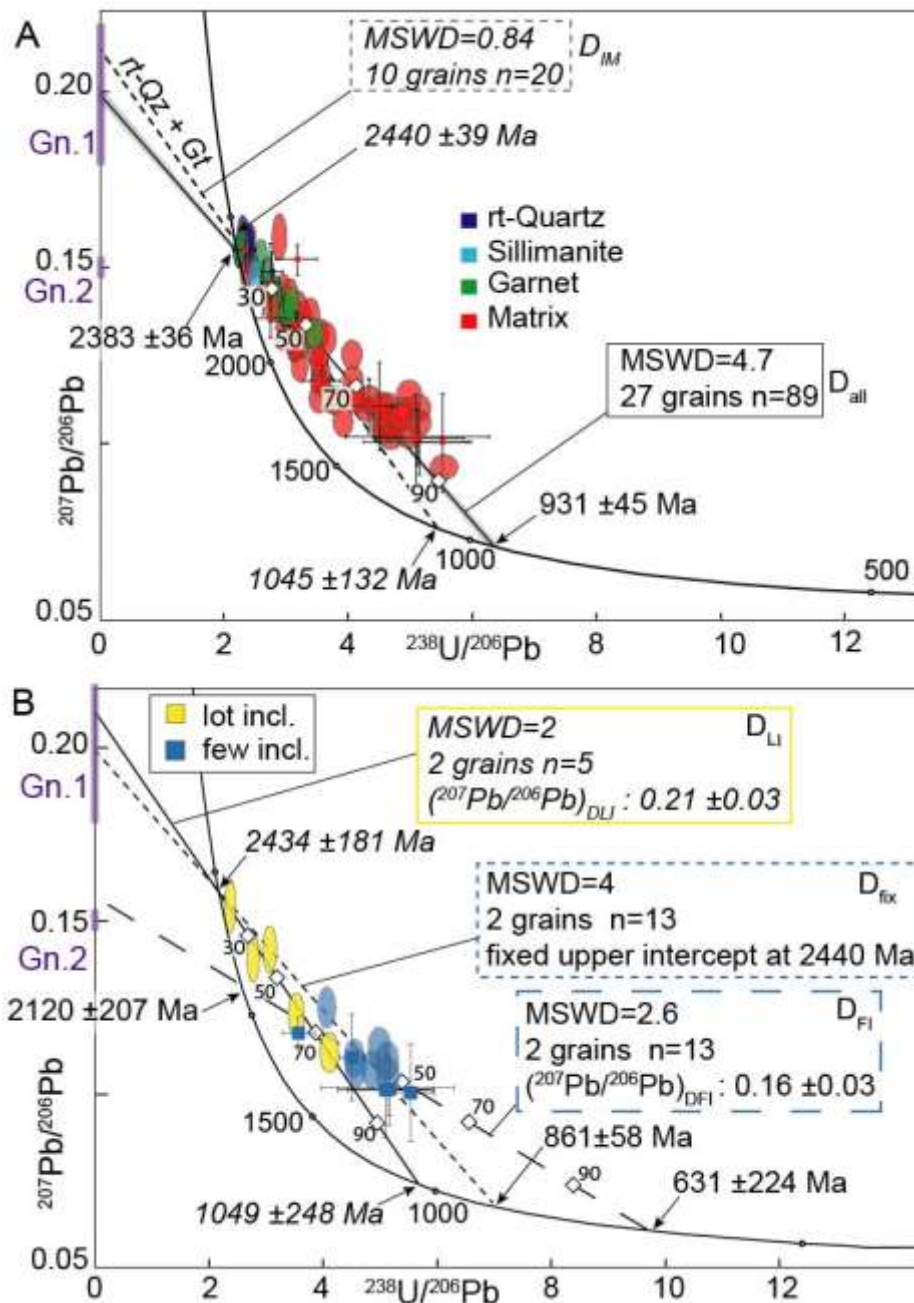


Figure VI-6 : Tera-Wasserburg diagram from LA-ICP-MS (ellipses) and SIMS (crosses) U–Pb data denoting 2σ uncertainties. White diamonds along the discordia lines represent the percentage of Pb loss. A: U–Pb data with the full dataset color-coded by host mineral. The discordia line D_{all} (solid) constructed with all data defines an upper intercept of 2383 ± 36 Ma and a lower intercept of 931 ± 45 Ma ($\text{MSWD} = 4.7$). Discordia constructed with data from included monazite in Rt-quartz and garnet, D_{IM} (dashed) lead to an upper intercept of 2440 ± 39 Ma and a lower intercept of 1045 ± 132 Ma ($\text{MSWD} = 0.84$). B: U–Pb data for selected quartzo-feldspathic matrix hosted monazite grains discriminated by the content of galena in the analyzed area. Discordia D_{LI} (solid) is constructed from the galena-rich rim domain analyses and indicate a $\text{MSWD} = 2$, an upper intercept of 2434 ± 181 Ma and a lower intercept of 1049 ± 248 Ma. The isotopic composition of Pb produced in the 2434–1049 Ma time interval is given by the intercept of the $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ axis at 0.21 ± 0.03 (2σ). Discordia D_{FI} (large dashed) constructed from the galena-poor core domain analyses indicates a $\text{MSWD} = 2.6$, an upper intercept of 2120 ± 207 Ma, a lower intercept of 631 ± 224 Ma and intercepts the $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ axis at 0.16 ± 0.03 (2σ). By fixing the upper intercept (discordia D_{fix} , small dashed) at 2440 Ma, the lower intercept yields a date of 861 ± 58 Ma ($\text{MSWD} = 4$). The purple boxes are the $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios, including the 1σ error, calculated for Gn 1 in M6 and Gn 2 in M17.

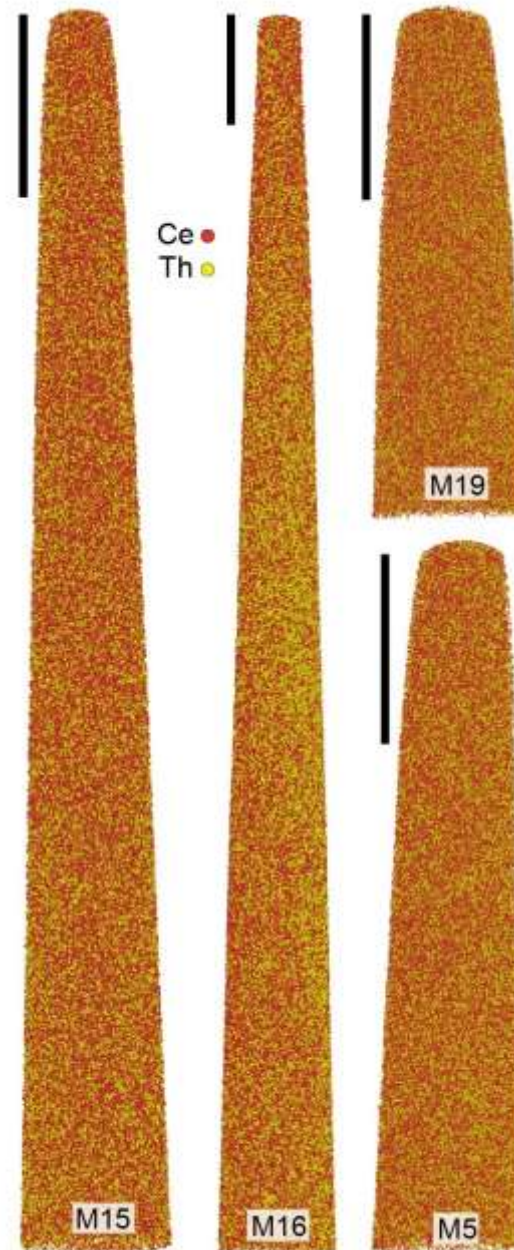


Figure VI-7 : APT reconstructions of quartzo-feldspathic matrix hosted monazite Mnz25 and Mnz2 in core (M16, M15, M5) and rim (M19) showing Ce and Th atomic distribution. One dot represents one atom. Scale bar = 100 nm. Tips locations are shown on Fig. 2C, F.

APT-derived $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ dates from monazite grains hosted in the quartzo-feldspathic matrix (Mnz25 and Mnz2) and the Rt-quartz (Mnz17) are calculated from areas that do not contain galena (Fig. 7, Appendix H, APT mass spectrum Appendix B.5). $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ dates range between $1188 \pm 202 \text{ Ma}$ (2σ) and $712 \pm 121 \text{ Ma}$ (2σ) (Fig. 5, Appendix G.8) and statistically correspond to a single date population (MSWD = 0.72; Appendix G.8-9). Using the complete

dataset, the mean $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ ratio is 0.0518 ± 0.0137 (2σ) corresponding to a date of 1021 ± 263 Ma (2σ). The $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ mean for specimens obtained from the rim of Mnz25 and Mnz2 is 0.0540 ± 0.0107 (2σ) yielding a date of 1063 ± 205 Ma (2σ) (MSWD = 0.34) while the mean $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ for core specimens from the same grains is 0.0497 ± 0.0156 (2σ) corresponding to 979 ± 301 Ma (2σ) (MSWD = 1.04; Appendix G.8).

APT-derived $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios from the two analysed galena (Gn 1 and Gn 2; Fig. 4) are 0.20 ± 0.02 (1σ) and 0.150 ± 0.003 (1σ) respectively. The APT data show no peaks associated with ^{204}Pb (Fig. 4C).

5. Discussion

5.1. Interpretation of microscale age pattern

Isotopic analyses of Pb by SIMS in selected grains did not show any ^{204}Pb component in the time resolved signal, which is interpreted as the absence of significant “common”-Pb in the microscale analyses. Consequently, all the Pb present in monazite and galena is interpreted to be of radiogenic origin and is derived from within the monazite.

Considering the whole dataset ($n = 89$), the discordia D_{all} MSWD (4.7) indicates that the dispersion of the data cannot result from a single population (i.e. a single disturbing event) at 95% confidence level (Wendt and Carl 1991). In contrast, the D_{M} discordia derived from monazite hosted in Rt-quartz and garnet yields an acceptable MSWD of 0.84 compatible with a single disturbing event and is thus the most robust to derive monazite crystallization age (t_0) at 2440 ± 39 Ma (Fig. 6A). This age is identical within errors to previous upper intercept ages calculated with ID-TIMS data on monazite and zircon grains from Casey Bay (Fig. 1C; Black et al., 1984, 1983) and to 2451 ± 15 Ma zircons in equilibrium with garnet from Crosby Nunataks in Amundsen Bay (Fig. 1A; Taylor et al., 2017). Even if *in-situ* isotopic dating on zircon may present slightly older ages than obtained in monazite (e.g. Hokada et al., 2004; Kelly

and Harley, 2005), monazite are truly and fully included in garnet implying garnet growth and/or recrystallization through to that age, extending the timescale of the UHT to HT metamorphism even further. Thus, the monazite age of 2440 ± 39 Ma provides a lower limit for the UHT metamorphism in this part of the Napier Complex. The lower intercept t_1 of the D_{IM} discordia (1045 ± 132 Ma) is within error of the Rayner Complex event and reflects the time of U–Th–Pb chronometer disturbance. This is confirmed by the $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ average age of 1021 ± 263 Ma (2σ) derived by APT analysis of galena-free monazite that points to a complete resetting of the monazite matrix during the Rayner Complex tectonothermal event.

The monazite grains (Mnz25 and Mnz2) hosted in the quartzo-feldspathic matrix show two discordia trends (yellow and blue symbols, Fig. 6B). D_{LI} discordia is defined by the galena-rich rim and is consistent with the D_{IM} discordia. D_{FI} is defined by the galena-poor core, corresponding to areas which have undergone 70 – 90 % Pb^* loss at t_1 , and suggests a younger disturbing event, defined by the lower intercept at $t_2 = 631 \pm 224$ Ma (2σ) (Fig. 6B). This age lies within uncertainty of the timing of pegmatite intrusions within the Napier Complex at Casey Bay at *ca.* 530 Ma (Carson et al., 2002; Black et al., 1983), so may correspond with this hydrothermal activity (t_2).

5.2. Origin of discordance revealed at nanoscale

Black et al. (1984) highlighted that the least discordant monazite fraction was brown in color, whereas the most discordant was clear (grey and yellow). Our microscale data confirm a similar systematic relationship between monazite color and the percentage of Pb-loss. In addition, SEM and TEM investigations revealed that the color relates to the density of galena inclusions, with monazite showing the highest density of galena being brown in color, whilst the clearest monazite grains contain a lower density of galena inclusions (Fig. 3, 5, 6).

Considering the microscale U–Th–Pb data, the dates of monazite hosted in the quartzo-feldspathic matrix, tend toward the lower intercept t_1 (80 % Pb-loss ; Fig. 5) whereas the dates from monazite hosted in Rt-quartz and garnet tend toward the upper intercept (t_0) implying only limited Pb* loss (10-50 %) at the grain scale . This difference is again explained by the large amount of galena, homogeneously distributed considering a micrometric analytical volume, in Rt-quartz hosted monazite compared to monazite hosted in the quartzo-feldspathic matrix (Fig. 3A) Thus, the discordia (D_{IM}) is interpreted as a mixing pattern between galena and monazite host, representing two different reservoirs of Pb* derived from the monazite itself. A similar pattern is observed within individual grains (e.g. Mnz25), where core regions with a smaller number of galena show a higher percentage of Pb-loss than the galena-rich rim (Fig. 6B).

The ability of monazite to retain galena crystals and thereby much of the Pb* is partly related to their textural position; monazite crystals hosted in Rt-quartz and garnet retain more Pb* in the form of galena than monazite crystals hosted in the quartzo-feldspathic matrix (Fig. 3, 5, 6A). High retention of Pb* is associated with a small galena size (< 50 nm), and a more homogenous distribution through the crystal (Fig. 3). This property could be related to fluids access to monazite. Rt-quartz and garnet, which are anhydrous UHT phases, could limit the quantity of fluids which are thus rapidly saturated in Pb, inducing a short-range (re)precipitation of Pb-bearing nanominerals within the grain. In contrast, a larger quantity of fluids might access monazite hosted in quartzo-feldspathic matrix implying a more efficient leaching of Pb* which is then lost from the grain. Shielding of monazite by its host-mineral, also observed at other UHT localities (e.g. Paquette et al., 2004; Madagascar), does not act as the trigger for the development of the Pb-bearing minerals within monazite but is instrumental to their preferential preservation and retention. Further studies will be undertaken to characterize the mineralogical variety of the Pb-bearing nanominerals present in monazite grains.

To summarize, the difference in color is interpreted to relate to the amount and distribution of galena crystals within the different monazite grains, which in turn is related to the percentage of Pb-loss. The inverse correlation between the percentage of Pb-loss and the amount of galena (Fig. 3, 5, 6) reflects partial retention of radiogenic Pb^* at the grain scale through the crystallization of galena. The volume analyzed with micro-scale dating methods (ID-TIMS, LA-ICP-MS, SIMS and EMP) therefore corresponds to a mixing between monazite and galena preserving distinct isotopic composition. The retention of galena is promoted by monazite shielding in (anhydrous) UHT phases like garnet and Rt-quartz.

The largest Pb-bearing nanominerals observed in this study have been identified as galena (PbS). Crystallization of galena requires Pb but also S which may be derived either from an external source such as metamorphic fluids or from the monazite itself. Sulphur incorporation in the monazite lattice occurs mostly through the clino-anhydrite substitution $Ca^{2+} + S^{6+} = REE^{3+} + P^{5+}$ (Chakhmouradian and Mitchell 1999), although other studies suggest more complex substitutions involving S^{2-} and S^{4+} (Broom-Fendley et al. 2020). The presence of S-rich monazite in metamorphic rocks is well-documented, including in UHT granulite (Laurent et al., 2016). Under low-grade metamorphic conditions (greenschist facies), S incorporation in monazite is typically associated with high common Pb content and ore precipitation in the host rock (Suzuki and Kato 2008; Pršek et al. 2010; Krenn et al. 2011). Under high-grade conditions, S-rich monazite reflects Fe-sulphide breakdown under oxidizing conditions and have been reported to contain negligible common Pb (Laurent et al., 2016). Since common Pb is negligible in monazite and galena from the present study, sulfur could be derived from the monazite itself rather than from an external source. The presence of sulfur in high-grade monazite could thus contribute heavily to the preservation of Pb^* as galena nanocrystals.

5.3. Galena Pb isotopic signatures

Historically, discordance issues have been resolved by lowering the analytical volume until homogenous Pb* isotope reservoirs can be analyzed separately (i.e. galena and monazite matrix). As there is no U or Th in the galena, their measured $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios have not evolved since their growth. As SIMS results support that common-Pb contamination of the monazite is negligible, the $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio of the galena records the Pb* composition of the monazite when the galena crystallised. Since the monazite crystallisation age is known, then the $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ of galena can be used to estimate the time of Pb* isolation from U and Th in the host monazite, which corresponds to the time of galena growth. The evolution of the Pb isotopic ratio of the monazite is constrained by the geological history highlighted in the previous sections and thus bounded by the *ca.* 2440 Ma (t_0), 1045 Ma (t_1), and 550 Ma (t_2) geological events (Fig. 8C). This assumption is confirmed by the scatter of microbeam analyses that fall in a triangle bounded by *ca.* 2.44 Ga, 1.05 Ga and 0.55 Ga in the Tera-Wasserburg plot (Fig. 6).

The $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio measured in Gn 1 is best explained by Pb* isolation at 1045 Ma from a monazite that crystallized at 2440 Ma, which would correspond to a theoretical $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ of 0.2108 identical within uncertainty to the measured ratio of 0.20 ± 0.02 (1σ) in Gn 1 (Fig. 8A, C). The isolation time of Pb₁* (i.e. Pb* formed by radioactive decay within monazite between 2440 and 1045 Ma) at *ca.* 1045 Ma is supported by the $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ date of 1171 ± 170 Ma (Appendix G.8) obtained by APT from the host monazite adjacent to Gn 1 in specimen M6 (Fig. 4A). Thus, we interpret that the isolation of Pb₁* and the crystallization of galena Gn 1 occurred at $t_1 = 1045$ Ma.

Galena Gn 2 has a significantly different $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio of 0.150 ± 0.003 (1σ) that cannot be explained by a single Pb* isolation event since the present-day $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio of a monazite that crystallized at 2440 Ma would be 0.1585 (Fig. 8A). The possibility for Gn 2 to result from a mixing of two Pb* components is thus explored using the well-known t_0 , t_1 and t_2 events. This

scenario involves a first Pb^* component (Pb_1^*) produced by U and Th decay between t_0 and t_1 with a theoretical $^{207}Pb/^{206}Pb$ isotopic signature of 0.2108, and a second Pb^* component (Pb_2^*) produced by U and Th decay between t_1 and t_2 with a theoretical $^{207}Pb/^{206}Pb$ isotopic signature of 0.0901. At 550 Ma, the $^{207}Pb/^{206}Pb$ ratio of 0.150 recorded by Gn 2 is then obtained by a mixture of 53% Pb_2^* and 47% Pb_1^* , in a grain which underwent 70% Pb_1^* loss at t_1 with 30% remaining captured by the galena (Fig. 8B, C). This 70% Pb_1^* loss fits the microscale U–Th–Pb data for monazite grain 25 domains with a low density of inclusions (Fig. 6B). The $^{208}Pb/^{232}Th$ date of 712 ± 121 Ma (2σ) (Appendix G.8) obtained by APT from the host monazite adjacent to Gn 2 in specimen M17 (Fig. 4A) supports the formation of Gn 2 at t_2 , a younger event than t_1 . This preferred scenario is not unique since: (1) microscale data suggests variable Pb_1^* loss at t_1 , ranging from 10 to 90 % (Fig. 6) and (2) variable proportions of Pb_1^* and Pb_2^* could be mobilized and mixed at t_2 , corresponding to a theoretical range of $^{207}Pb/^{206}Pb$ isotopic compositions between 0.0901 – 0.1806 for the galena (Fig. 8C). This observation cautions about the interpretation of $^{207}Pb/^{206}Pb$ ratios in Pb-rich nanominerals in term of ages.

5.4. Time-integrated model of monazite evolution

The theoretical evolution of U–Pb and Pb–Pb ratios in a monazite that crystallized at *ca.* 2440 Ma have been modelled and the results are displayed in Tera-Wasserburg diagrams along with snapshots of Pb distribution in the monazite crystal over time (Fig. 8D). After monazite crystallization at t_0 , U and Th decay in monazite produce Pb_1^* (red spots, Fig. 8D). The APT average $^{208}Pb/^{232}Th$ age of 1021 ± 263 Ma (2σ) indicates that the monazite matrix becomes completely reset at the nanoscale. This resetting event corresponds to the amphibolite-facies Rayner event at *ca.* 1045 Ma. This metamorphic event is recorded in our rock sample 5037 by garnet retrogression into biotite and by recrystallization of (UHT) Rt-quartz in rutile-free, low-Ti quartz ribbons. Clear evidence of fluid-rock interaction and plastic deformation thus exists in the rock sample 5037 at *ca.* 1045 Ma. Lead mobility in monazite has been shown to be

enhanced both by fluid present conditions (Seydoux-Guillaume et al. 2002a) and deformation (Erickson et al., 2015; Fougereuse et al., 2021b) or a combination of both (Wawrzenitz et al. 2012).

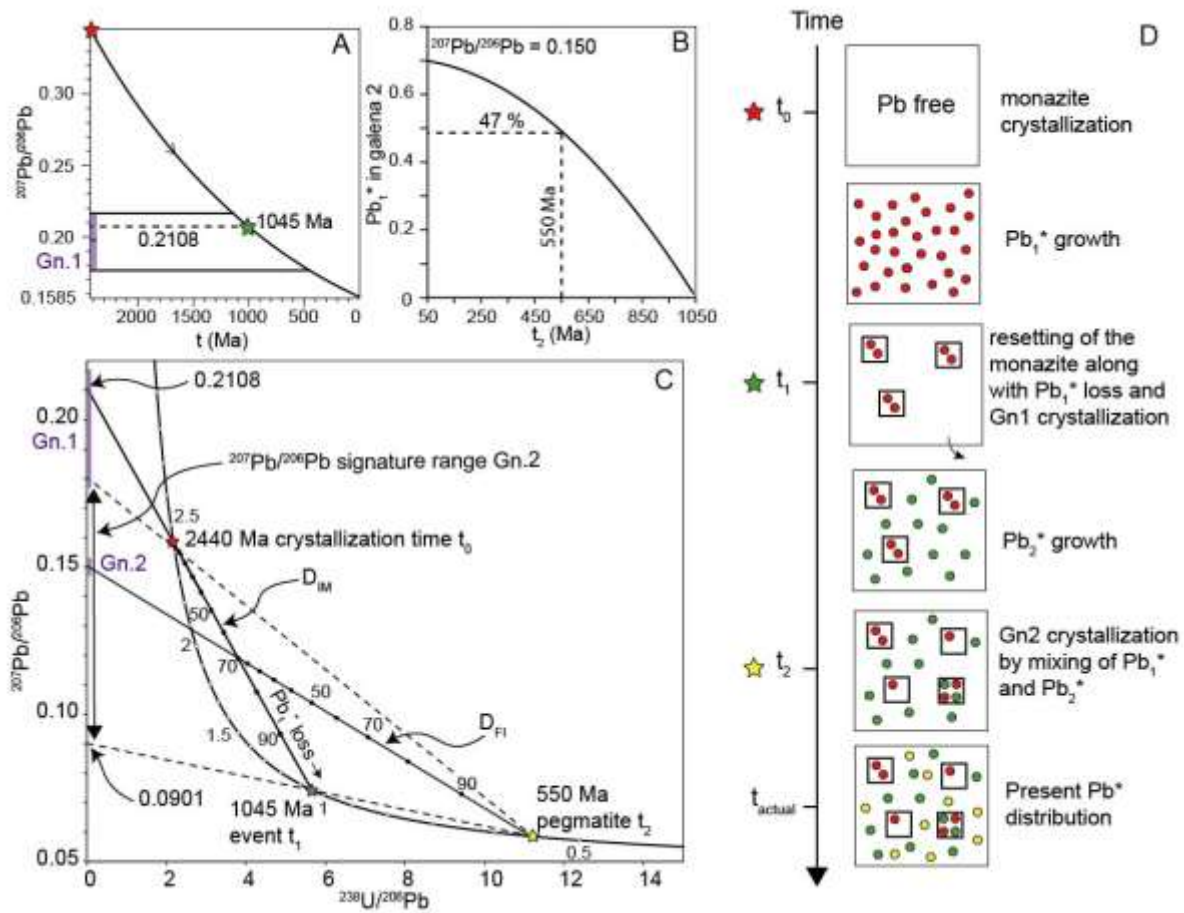


Figure VI-8 : A: Theoretical $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ evolution in a monazite crystallized at 2440 Ma and showing the theoretical value of an isolated reservoir (i.e. galena) formed at 1045 Ma correlating with $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ of Gn 1 within error limits (purple box). B: Theoretical Pb_1^* component proportion required to form a $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ signature of 0.150 considering a $\text{Pb}_1^* + \text{Pb}_2^*$ mixing over time in the studied monazite. C: Theoretical evolution of $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio in a Tera-Wasserburg diagram for a monazite which crystallizes at 2440 Ma (t_0) and undergoes two events of Pb^* mobility at 1045 Ma (t_1) and 550 Ma (t_2). D: Schematic Pb^* mobility in monazite; t_0 monazite crystallization free of Pb^* , t_0 to t_1 Pb_1^* growth (red spots), at t_1 $x\%$ of Pb_1^* loss at the grain scale along with resetting of monazite matrix and $1-x\%$ of Pb_1^* isolation as galena. Then t_1 to t_2 Pb_2^* growth in monazite matrix (green spots). At t_2 Pb^* mixing and isolation as galena in variable proportion of Pb_1^* and Pb_2^* and t_{actual} theoretical state of the monazite grain.

In presence of reactive metamorphic fluids, experimental studies demonstrate that the resetting of monazite U–Pb and Th–Pb chronometers at the nanoscale could arise through pseudomorphic replacement with the formation of a new monazite free of Pb^* only recognizable

at the nanoscale (Grand'Homme et al. 2016, 2018). Whilst the APT age of 1021 ± 263 Ma (2σ) suggests that the monazite matrix is completely reset at t_1 , we cannot completely exclude that subordinate nanodomains of monazite crystallized at 2440 Ma may still be present after t_1 , accounting for the dispersion and large uncertainties of the monazite matrix dates measured by APT (Appendix G.9). Compared to these experimental studies, the replacement process in this natural example is coupled with Pb-bearing nanominerals (galena) crystallization. This contrast could reflect differences in experimental versus natural rock reaction kinetics or fluid/mineral ratios, or fluid compositions. Indeed, nanopores filled with SiO_2 are frequently observed in experimental studies because a NaOH fluid saturated in Si is used. In natural monazite, the local fluid saturation in Pb might be achieved by relatively low fluid/monazite ratio typical of dry rocks like UHT granulite and a high Pb^* concentration typical of old Th-rich monazite.

Following the t_1 event, Pb_2^* forms from the further decay of U and Th in the monazite (green spots, Fig. 8D). At *ca.* 550 Ma (t_2), a hydrothermal event associated with pegmatite formation triggers the crystallization of a second generation of galena (Gn 2) composed by the mixing of $\text{Pb}_1^* + \text{Pb}_2^*$. The Pb_2^* component is derived from the monazite matrix at t_2 and correspond to Pb^* growth between t_1 and t_2 . Mobilization of Pb_2^* to form Gn 2 is more cryptic as it is not related to an extensive resetting of the Th–Pb chronometer in the monazite matrix compared to the first generation of galena. The monazite matrix adjacent to Gn 2 yields the youngest Th–Pb date of 712 ± 121 Ma (2σ), which sits between t_1 and t_2 . Consequently, Pb migration at t_2 occurred at a smaller scale than at t_1 and might not be completely resolved at the current scale of investigation. This is confirmed by the microscale observation that in contrast to t_1 event, the effect of the t_2 event is insufficient to cause significant Pb^* loss at the grain scale (Fig. 6). The galena 2 therefore rather witnesses intra-grain and short-range redistribution of Pb, involving a Pb_2^* and a Pb_1^* component that could be derived from either the first galena (Gn 1) or from monazite matrix in case of old nanodomains have been preserved in the matrix at t_1 .

6. Conclusions and perspectives

This study explores the isotopic disturbance of the U–Th–Pb systems in monazite from a UHT Archean granulite using multiple methods for characterization and dating from the micro- (LA-ICP-MS, SIMS, EMP) to the nanoscale (TEM, APT). At the microscale the dates are discordant and spread along a discordia between *ca.* 2440 and *ca.* 1045 Ma. Our observations reveal that the least discordant monazite grains are brown in color because they contain a high density of small (~ 50 nm) Pb-bearing nanominerals homogeneously distributed in the grain whereas the most discordant and optically clear monazite grains contain larger (50- 500 nm) but sparser Pb-bearing nanominerals, some of them being identified as galena (PbS) on the basis of TEM and APT observations. The discordia observed with conventional *in-situ* methods at the microscale thus reflects a mixing within the analytical volume of matrix monazite and galena. The percentage of Pb-loss is in turn linked to monazite textural position as initially observed by Black et al. (1984). Monazite shielded in UHT phases like garnet or Rt-quartz show a low percentage of Pb-loss and a high density of galena inclusions. In contrast monazite hosted in the re-equilibrated quartzo-feldspathic matrix show a high percentage of Pb-loss and lower density of galena inclusions. The retention of Pb* in galena is promoted by monazite shielding in (anhydrous) UHT phases like garnet and Rt-quartz.

The Pb isotopic compositions of the galena grains are variable but imply an *in-situ* radiogenic origin with no participation of common Pb. The $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios of the galena, when considered in combination with the $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ ages of the monazite matrix (excluding galena) measured with APT, and the constrains given by regional geology, indicate two episodes of Pb* mobility. This study suggests that monazite crystallized at *ca.* 2440 Ma and was affected at *ca.* 1045 Ma by variable Pb*-loss at the grain scale, characterized at the nanoscale by a resetting of the monazite matrix through pseudomorphic replacement associated with Pb* retention as galena Gn 1 in variable proportions. A second episode of Pb* mobility is recorded

by the crystallization of a second generation of galena Gn 2 and is likely related to a younger event at *ca.* 550 Ma. Pb^* in Gn 2 galena corresponds to a mixing of Pb_1^* and Pb_2^* likely reworked from the pre-existing Gn 1 (Pb_1^*) and monazite matrix (Pb_2^*) with much more localized effect on the resetting of the monazite matrix as no date of 550 Ma was found by APT.

Combining a multi-scale characterization, this study demonstrates the importance of nanoscale structural, chemical and isotopic observations to understand microscale age disturbances by providing a new perspective on the origin of the discordance in monazite. Indeed, the retention of Pb^* in the form of Pb-bearing nanominerals within monazite grain could be a phenomenon that is, if not prevalent, at least shared by monazite crystals when certain conditions are met. These conditions may include an ancient and long-lived geological history (Archean – Proterozoic) resulting in high Pb^* content, a monazite composition having a sufficient S content to form galena and the presence of reactive fluids. However other Pb-bearing nanominerals might crystallize if S is unavailable. For example, Pb-bearing nanominerals have been found in discordant Archean UHT monazite from Madagascar (Seydoux-Guillaume et al. 2003; Paquette et al. 2004). Hence, discordance in monazite is explained by the partial loss of Pb^* through a coupled dissolution-precipitation process and the retention of the remaining Pb^* within monazite as Pb^* -bearing nanominerals (e.g. galena). In combination with a good understanding of the regional framework and the thermal events in an area, the identification of Pb^* -bearing nanominerals can be used to understand the complexities of Pb^* migration processes in minerals. The presence of numerous Pb^* -bearing nanominerals within monazite grains therefore presents new opportunities for geochronologists to decipher the thermal history of complex metamorphic terrains.

References

- Allègre, C.J., Albarède, F., Grünenfelder, M., Köppel, V., 1974. $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ - $^{235}\text{U}/^{207}\text{Pb}$ - $^{232}\text{Th}/^{208}\text{Pb}$ Zircon Geochronology in Alpine and Non-Alpine Environment. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 43, 194.
- Arcuri, G.A., Moser, D.E., Reinhard, D.A., Langelier, B., Larson, D.J., 2020. Impact-triggered nanoscale Pb clustering and Pb loss domains in Archean zircon. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 175, 1–13. <https://doi.org/10.1007/s00410-020-01698-w>
- Asami, M., Suzuki, K., Grew, E.S., 2002. Chemical Th-U-total Pb dating by electron microprobe analysis of monazite, xenotime and zircon from the Archean Napier complex, East Antarctica: Evidence for ultra-high-temperature metamorphism at 2400 Ma. *Precambrian Research* 114, 249–275. [https://doi.org/10.1016/S0301-9268\(01\)00228-5](https://doi.org/10.1016/S0301-9268(01)00228-5)
- Black, L.P., Fitzgerald, J.D., Harley, S.L., 1984. Pb isotopic composition, colour, and microstructure of monazites from a polymetamorphic rock in Antarctica. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 85, 141–148.
- Black, L.P., Harley, S.L., Sun, S.S., McCulloch, M.T., 1987. The Rayner Complex of East Antarctica: complex isotopic systematics within a Proterozoic mobile belt. *Journal of Metamorphic Geology* 5, 1–26. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.1987.tb00366.x>
- Black, L.P., James, P.R., Harley, S.L., 1983. Geochronology and geological evolution of metamorphic rocks in the Field Islands area, East Antarctica. *Journal of Metamorphic Geology* 1, 277–303. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.1983.tb00276.x>
- Blum, T.B., Reinhard, D.A., Chen, Y., Prosa, T.J., Larson, D.J., Valley, J.W., 2018. Uncertainty and sensitivity analysis for spatial and spectral processing of Pb isotopes in zircon by atom probe tomography. *Geophysical Monograph Series* 232, 327–350. <https://doi.org/10.1002/9781119227250.ch16>
- Broom-Fendley, S., Smith, M.P., Andrade, M.B., Ray, S., Banks, D.A., Loye, E., Atencio, D., Pickles, J.R., Wall, F., 2020. Sulfur-bearing monazite-(Ce) from the Eureka carbonatite, Namibia: oxidation state, substitution mechanism, and formation conditions. *Mineralogical Magazine* 84, 35–48. <https://doi.org/10.1180/mgm.2019.79>
- Cappelli, C., Pérez-Huerta, A., 2020. Effect of crystallographic orientation on atom probe tomography geochemical data? *Micron* 137, 102910. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2020.102910>
- Carson, C.J., Ague, J.J., Grove, M., Coath, C.D., Harrison, T.M., 2002. U–Pb isotopic behaviour of zircon during upper-amphibolite facies fluid infiltration in the Napier Complex, East Antarctica. *Earth and Planetary Science Letters* 199, 287–310. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(02\)00565-4](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(02)00565-4)
- Chakhmouradian, A.R., Mitchell, R.H., 1999. Niobian ilmenite, hydroxylapatite and sulfatian alternative hosts for incompatible in calcite elements. *Canadian Mineralogist* 37, 1177–1189.
- Corfu, F., 2013. A century of U–Pb geochronology: The long quest towards concordance. *Bulletin of the Geological Society of America* 125, 33–47. <https://doi.org/10.1130/B30698.1>
- Erickson, T.M., Pearce, M.A., Taylor, R.J.M., Timms, N.E., Clark, C., Reddy, S.M., Buick, I.S., 2015. Deformed monazite yields high-temperature tectonic ages. *Geology* 43, 383–386. <https://doi.org/10.1130/G36533.1>
- Fougerouse, D., Cavosie, A.J., Erickson, T., Reddy, S.M., Cox, M.A., Saxey, D.W., Rickard, W.D.A., Wingate, M.T.D., 2021a. A new method for dating impact events – Thermal dependency on nanoscale Pb mobility in monazite shock twins. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 314, 381–396. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.08.025>
- Fougerouse, D., Kirkland, C., Saxey, D., Seydoux-Guillaume, A.M., Rowles, M.R., Rickard, W.D.A., Reddy, S.M., 2020. Nanoscale isotopic dating of monazite. *Geostandards and Geoanalytical Research* in press. <https://doi.org/10.1111/ggr.12340>
- Fougerouse, D., Reddy, S.M., Saxey, D.W., Erickson, T., Kirkland, C.L., Rickard, W.D.A., Seydoux-Guillaume, A.M., Clark, C., Buick, I.S., 2018. Nanoscale distribution of Pb in monazite revealed by atom probe microscopy. *Chemical Geology* 479, 251–258. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.01.020>
- Fougerouse, D., Reddy, S.M., Seydoux-Guillaume, A., Kirkland, C.L., Erickson, T.M., Saxey, D.W., Rickard, W.D.A., Jacob, D., Clark, C., 2021b. Mechanical twinning of monazite expels radiogenic lead. *Geology* 49, 417–421. <https://doi.org/https://doi.org/10.1130/G48400.1>
- Fougerouse, D., Saxey, D., Rickard, W., Reddy, S., Verberne, R., 2021c. Standardizing Spatial Reconstruction Parameters for the Atom Probe Analysis of Common Minerals. *Microscopy and Microanalysis* 1–10. <https://doi.org/10.1017/S1431927621013714>
- Gebauer, D., Grünenfelder, M., 1979. U–Th–Pb Dating of Minerals, in: Jäger, E., Hunziker, J.C. (Eds.), *Lectures in Isotopic Geology*. Berlin Heidelberg New York, pp. 105–131. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-67161-6>
- Grand’Homme, A., Janots, E., Seydoux-Guillaume, A.M., Guillaume, D., Bosse, V., Magnin, V., 2016. Partial resetting of the U–Th–Pb systems in experimentally altered monazite: Nanoscale evidence of incomplete replacement. *Geology* 44, 4–7. <https://doi.org/10.1130/G37770.1>

- Grand'Homme, A., Janots, E., Seydoux-Guillaume, A.M., Guillaume, D., Magnin, V., Hövelmann, J., Höschen, C., Boiron, M.C., 2018. Mass transport and fractionation during monazite alteration by anisotropic replacement. *Chemical Geology* 484, 51–68. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.10.008>
- Harley, L., Hensen, B.J., 1990. Archean and Proterozoic high grade terranes of East Antarctica (40–80°E): a case study of diversity in granulite facies metamorphism. In: Ashworth, J. R. & Brown, M. (eds) *High-temperature Metamorphism and Crustal Anatexis*. Unwin Hyman, London, 320–370
- Harley, S.L., 2003. Archean-Cambrian crustal development of East Antarctica: metamorphic characteristics and tectonic implications. Geological Society, London, Special Publications 206, 203–230. <https://doi.org/10.1144/gsl.sp.2003.206.01.11>
- Harley, S.L., Kelly, N.M., Kusiak, M.A., 2019. Ancient Antarctica : The Archean of the East Antarctic Shield. *Earth's Oldest Rocks* 865–897.
- Harley, S.L., Motoyoshi, Y., 2000. Al zoning in orthopyroxene in a sapphirine quartzite: Evidence for >1120 °C UHT metamorphism in the Napier Complex, Antarctica, and implications for the entropy of sapphirine. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 138, 293–307. <https://doi.org/10.1007/s004100050564>
- Hokada, T., Misawa, K., Yokoyama, K., Shiraiishi, K., Yamaguchi, A., 2004. SHRIMP and electron microprobe chronology of UHT metamorphism in the Napier Complex, East Antarctica: Implications for zircon growth at >1,000 °C. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 147, 1–20. <https://doi.org/10.1007/s00410-003-0550-2>
- Kelly, N.M., Harley, S.L., 2005. An integrated microtextural and chemical approach to zircon geochronology: Refining the Archean history of the Napier Complex, east Antarctica. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 149, 57–84. <https://doi.org/10.1007/s00410-004-0635-6>
- Krenn, E., Putz, H., Finger, F., Paar, W.H., 2011. Sulfur-rich monazite with high common Pb in ore-bearing schists from the Schellgaden mining district (Tauern Window, Eastern Alps). *Mineralogy and Petrology* 102, 51–62. <https://doi.org/10.1007/s00710-011-0170-x>
- Kusiak, M.A., Dunkley, D.J., Wirth, R., Whitehouse, M.J., Wilde, S.A., Marquardt, K., 2015. Metallic lead nanospheres discovered in ancient zircons. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112, 4958–4963. <https://doi.org/10.1073/pnas.1415264112>
- Kusiak, M.A., Kovaleva, E., Wirth, R., Klötzli, U., Dunkley, D.J., Yi, K., Lee, S., 2019. Lead oxide nanospheres in seismically deformed zircon grains. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.07.026>
- Laurent, A.T., Seydoux-Guillaume, A.M., Duchene, S., Bingen, B., Bosse, V., Datas, L., 2016. Sulphate incorporation in monazite lattice and dating the cycle of sulphur in metamorphic belts. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 171. <https://doi.org/10.1007/s00410-016-1301-5>
- Paquette, J.L., Goncalves, P., Devouard, B., Nicollet, C., 2004. Micro-drilling ID-TIMS U–Pb dating of single monazites: A new method to unravel complex poly-metamorphic evolutions. Application to the UHT granulites of Andriamena (North-Central Madagascar). *Contributions to Mineralogy and Petrology* 147, 110–122. <https://doi.org/10.1007/s00410-003-0549-8>
- Peterman, E.M., Reddy, S.M., Saxey, D.W., Fougereuse, D., Quadir, M.Z., Jercinovic, M.J., 2021. Trace-element segregation to dislocation loops in experimentally heated zircon. *American Mineralogist* 106, 1971–1979. <https://doi.org/10.2138/am-2021-7654>
- Peterman, E.M., Reddy, S.M., Saxey, D.W., Snoeyenbos, D.R., Rickard, W.D.A., Fougereuse, D., Kylander-Clark, A.R.C., 2016. Nanogeochronology of discordant zircon measured by atom probe microscopy of Pb-enriched dislocation loops. *Science Advances* 2. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1601318>
- Pršek, J., Ondrejka, M., Bačík, P., Budzyń, B., Uher, P., 2010. Metamorphic-hydrothermal ree minerals in the Bacúch magnetite deposit, western carpathians, Slovakia: (Sr,S)-Rich monazite-(Ce) and Nd-dominant hingganite. *Canadian Mineralogist* 48, 81–94. <https://doi.org/10.3749/canmin.48.1.81>
- Seydoux-Guillaume, A.M., Fougereuse, D., Laurent, A.T., Gardés, E., Reddy, S.M., Saxey, D.W., 2019. Nanoscale resetting of the Th/Pb system in an isotopically-closed monazite grain: A combined atom probe and transmission electron microscopy study. *Geoscience Frontiers*. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.09.004>
- Seydoux-Guillaume, A.M., Goncalves, P., Wirth, R., Deutsch, A., 2003. Transmission electron microscope study of polyphase and discordant monazites: Site-specific specimen preparation using the focused ion beam technique. *Geology* 31, 973–976. <https://doi.org/10.1130/G19582.1>
- Seydoux-Guillaume, A.M., Paquette, J.L., Wiedenbeck, M., Montel, J.M., Heinrich, W., 2002. Experimental resetting of the U–Th–Pb systems in monazite. *Chemical Geology* 191, 165–181. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00155-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00155-9)
- Seydoux-Guillaume, A.M., Bingen, B., Bosse, V., Janots, E., Laurent, A.T., 2018a. Transmission Electron Microscope Imaging Sharpens Geochronological Interpretation of Zircon and Monazite. *Microstructural Geochronology* 1360, 1357–1360.

Seydoux-Guillaume, A.M., Deschanel, X., Baumier, C., Neumeier, S., Weber, W.J., Peugot, S., 2018b. Why natural monazite never becomes amorphous: Experimental evidence for alpha self-healing. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 103(5), 824-827.

Suzuki, K., Kato, T., 2008. CHIME dating of monazite, xenotime, zircon and polycrase: Protocol, pitfalls and chemical criterion of possibly discordant age data. *Gondwana Research* 14, 569–586. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2008.01.005>

Taylor, R.J.M., Clark, C., Harley, S.L., Kylander-Clark, A.R.C., Hacker, B.R., Kinny, P.D., 2017. Interpreting granulite facies events through rare earth element partitioning arrays. *Journal of Metamorphic Geology* 35, 759–775. <https://doi.org/10.1111/jmg.12254>

Tera, F., Wasserburg, G.J., 1972. U–Th–Pb systematics in three Appolo 14 basalts and the problem of initial Pb in lunar rocks. *Earth and Planetary Science Letters* 14, 281–304.

Valley, J.W., Cavosie, A.J., Ushikubo, T., Reinhard, D.A., Lawrence, D.F., Larson, D.J., Clifton, P.H., Kelly, T.F., Wilde, S.A., Moser, D.E., Spicuzza, M.J., 2014. Hadean age for a post-magma-ocean zircon confirmed by atom-probe tomography. *Nature Geoscience* 7, 219–223. <https://doi.org/10.1038/ngeo2075>

Valley, J.W., Reinhard, D.A., Ushikubo, T., Snoeyenbos, D.R., Larson, D.J., Strickland, A., Cavosie, A.J., Kelly, T.F., Lawrence, D.F., 2015. Nano- and micro-geochronology in Hadean and Archean zircons by atom-probe tomography and SIMS: New tools for old minerals. *American Mineralogist* 100, 1355–1377. <https://doi.org/10.2138/am-2015-5134>

Verberne, R., Reddy, S.M., Saxey, D.W., Fougereuse, D., Rickard, W.D.A., Plavsa, D., Agangi, A., Kylander-Clark, A.R.C., 2020. The geochemical and geochronological implications of nanoscale trace-element clusters in rutile. *Geology* XX, 1–5. <https://doi.org/10.1130/g48017.1>

Wawrzenitz, N., Krohe, A., Rhede, D., Romer, R.L., 2012. Dating rock deformation with monazite: The impact of dissolution precipitation creep. *Lithos* 134–135, 52–74. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2011.11.025>

Wendt, I., Carl, C., 1991. The statistical distribution of the mean squared weighted deviation. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section* 86, 275–285. [https://doi.org/10.1016/0168-9622\(91\)90010-T](https://doi.org/10.1016/0168-9622(91)90010-T)

Wetherill, G.W., 1963. Discordant Uranium-Lead Ages II Discordant ages resulting from diffusion of Lead and Uranium. *Journal of Geophysical Research* 68, 2957–2965.

Whitehouse, M.J., Kusiak, M.A., Wirth, R., Ravindra Kumar, G.R., 2017. Metallic Pb nanospheres in ultra-high temperature metamorphosed zircon from southern India. *Mineralogy and Petrology* 111, 467–474. <https://doi.org/10.1007/s00710-017-0523-1>

Supplementary Materials

Appendix VI-A: Details on the methods, including sample preparation, analytical conditions, calibration and data processing

1. EMP conditions:

Quantitative analysis of monazite composition was collected with a Cameca SX-Five electron microprobe (EMP) hosted at the Raimond Castaing micro-characterization centre (Toulouse). The EMP was operated with a focused beam at standard operating conditions of 15 kV and 20 nA using a TAP–LLIF–PET–LPET configuration. The following X-rays and mineral standards were used: Y L α on YPO₄, Th M α on synthetic ThO₂, S K α on BaSO₄, Si K α and Ca K α on Wollastonite, P K α and REE (Ce L α , La L α , Pr L β , Nd L β , Sm L β , Gd L β , Dy L α) on Pb-free (REE)PO₄, Pb M β on an in-house Pb₂P₂O₇ and U M β on synthetic UO₂. A selected 95% confidence level in analytical errors for point analyses, calculated following the formula of Ancy et al. (1977), are as follows: 0.08 wt% for SO₂, 0.06 wt% for CaO, 0.7 wt% for ThO₂, and 0.25 wt% for both SiO₂ and Y₂O₃.

The U–Th–Pb EMP dating was carried out on the same Cameca SX-FIVE EMP with an accelerating voltage of 15 kV and 200-300 nA probe current following the procedure outlined in Laurent et al. (2016) except for the use of the Pb M β line over Pb M α . Lead was measured on a LPET crystal using the Pb M β on an inhouse Pb₂P₂O₇ standard (exponential fitted background: –1050; +4400). Pb M β was preferentially used because monazite grains in sample 5037 contain a high amount of PbO (~1 wt. %) and to avoid interferences of Y L γ _{2,3}, and Th M ζ _{1,2} on Pb M α . Thorium was measured on a PET crystal using the Th M α line with synthetic ThO₂ as a standard (linear background: –1300; +1300). Uranium was measured on a LPET crystal using U M β with synthetic UO₂ as a standard (linear background: –950; +800). Additionally, Y and Si were measured simultaneously on two TAP crystals using Y L α and Si K α lines. Counting time for each element was 240 s on peak and 120 s on background. To

monitor any drift in the measured peak and background intensities during analysis, the counting time was divided into 6 cycles of peak/background acquisition. The Chi2 test was then applied to each analysis point (6 cycles), so that inconsistent counting cycles were not taken into account when summing the total counts for each element. Interference of Th $M\gamma_1$ on U $M\beta$ was quantified using pure ThO₂ reference material. Consequently, the measured values were corrected as follows: $U_{corr} = U_{meas.} - 96.6 \text{ ppm/wt. \% Th}$. Uncertainties for Pb, U, and Th are estimated for each analysis, and then the age is calculated with the 95% confidence interval estimated by propagation of errors using Monte-Carlo simulation (Montel et al., 1996). The age and associated confidence interval were calculated with the R-package NileDam (Montel et al., 1996; Seydoux-Guillaume et al., 2012; Villa-Vialaneix et al., 2013). Repeated analysis of the Moacyr reference monazite (208Pb/232Th age of $506 \pm 1 \text{ Ma}$; Mahan et al., 2010) and Manangoutry reference monazite ($555 \pm 2 \text{ Ma}$ ID-TIMS; Paquette and Tiepolo, 2007) during the session was used to control the reproducibility and accuracy of the correction applied. Twenty-six analyses gave an age of $517 \pm 12 \text{ Ma}$ for Moacyr and thirty-two analyses gave a mean age of $552 \pm 14 \text{ Ma}$ for Manangoutry in good agreement with the published ages.

2. LA-ICP-MS conditions:

Uranium–Th–Pb isotopic analyses were performed by LA– ICP–MS hosted at the Laboratoire Magmas et Volcans (Clermont-Ferrand, France). The laser ablation systems consist of a Resonetics Resolution M-50E system equipped with an ultrashort pulse ATL excimer 193 nm laser coupled to an Agilent 7500 cs ICP–MS. Detailed analytical procedures are reported in Paquette and Tiepolo (2007) and Didier et al. (2015). A Laser spot diameter of 9 μm was used with 1 Hz repetition rate and a fluence of 7.5 J/cm². The ²⁰⁴(Pb+Hg) signal was monitored but no common-Pb correction was applied. Raw data were corrected for U–Pb and Th–Pb fractionation during laser ablation and instrumental mass discrimination by standard bracketing with the Trebilcock reference material ($293 \pm 2 \text{ Ma}$; Tomascak et al., 1996). Repeated analysis

of the C83- 32 monazite (2681 ± 2 Ma; Corfu, 1988) and Moacyr monazite ($^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age of 511 ± 0.4 Ma; Gasquet et al., 2010) during the run was used to monitor accuracy and reproducibility of the applied correction. Eleven analyses of the C83-32 monazite yielded an age of 2678 ± 29 (2σ) Ma and 20 analyses of the Moacyr monazite yielded an $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age of 500 ± 13 (2σ) Ma in good agreement with published data. Data reduction was carried out using the Glitter software package (Van Aetherbergh 2001).

3. SIMS conditions:

SIMS analyses were conducted on the CAMECA IMS 7f-Geo at the Ion Microprobe Facility, School of GeoSciences, University of Edinburgh. The analysis routing followed the procedures of Fletcher et al. (2010), adapted here appropriately for capabilities the 7f-Geo and Hyperion primary beam source. The SIMS analysis conditions were:

- Primary Beam: 5.9 nA
- Contrast Aperture: 150
- Field Aperture: $\times 400$
- Entrance slit: $15.1 \mu\text{m}$
- Energy slit: 10.0 keV
- Exit slit: 5347 (MRP)
- Primary Beam Mass Filter Aperture: 1000
- Last Primary Aperture 4: 400
- Max Area: 100
- Primary Beam Species: O_2^-
- Sputter time: 120 s
- Raster size: $15 \mu\text{m}$
- Scans: 6

A $\sim 15 \mu\text{m}$ spot size was used for analyses, with an O_2^- primary beam intensity of 5.9 nA. Measurements were carried out in sets of six scans through thirteen mass stations (202 to 270 amu). The mass resolution was set at 5347 at the exit slit to the secondary column.

Masses for calculating isotopic ages were measured at ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{232}Th , ^{254}UO , $^{264}\text{ThO}_2$, and $^{270}\text{UO}_2$. Measured $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ratios were corrected for instrumental drift using the

measured correlation between $^{206}\text{Pb}/^{254}\text{UO}$ and $^{254}\text{UO}/^{270}\text{UO}_2$ obtained on the Moacyr reference material during the analysis session.

Molecular masses at 202, 203, 203.9, 205.9 and 245 were also measured to enable estimation of LREE contents (La, Ce, Pr, Nd) and Y and the molecular interferences arising. The species measured were $^{139}\text{La}^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2$ (mass 201.8699), $^{140}\text{Ce}^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2$ (mass 202.8690), $^{141}\text{Pr}^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2$ (mass 203.8706), $^{143}\text{Nd}^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2$ (mass 205.8734) and $^{89}\text{Y}^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}_2$ (mass 244.8062). The mass position for 204.5 was measured to confirm background.

The mass 204 was also measured. Potential single ion species at this position include ^{204}Pb itself (203.9730), and ^{204}Hg (203.9735), the species which causes an unresolvable isobaric interference in ICPMS analyses. This is why SIMS, for which no Hg contamination is present, has been employed in this study to resolve whether any ^{204}Pb is present in the monazite. In monazite there is potentially a small but irresolvable isobaric interference from the molecular species $[\text{}^{232}\text{Th}^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}_2]^{2+}$ (mass 407.9379, $M/z = 203.9690$). The counts per second (cps) expected for this multiply charged species would be expected to correlate with the cps obtained for the singly-charged REE molecular species $^{143}\text{Nd}^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2$ (205.87) and, perhaps, the near-isobar $^{141}\text{Pr}^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2$ (203.87). This was found to be the case for the Moacyr reference material, in which cps at mass 204 (3.3 to 4.2) were linearly correlated with cps obtained both on the NdPO_2 and PrPO_2 species (290 to 400). Mass 204 cps for 5037 monazites (2.0 to 4.1) broadly follow this correlation, particularly when those analyses with Th cps similar to Moacyr are selected.

In summary, the cps measured at mass 204 can be attributed to a complex molecular species, $[\text{}^{232}\text{Th}^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}_2]^{2+}$, that is isobaric with ^{204}Pb . As the average cps rates determined at mass 204 are 3.7 and 2.8 cps for Moacyr and 5037 monazite respectively, the 5037 monazite can contain no more ^{204}Pb than Moacyr, and if anything contain less.

Based on the evidence that the total cps at mass 204 are dominated by cps from the molecular isobar $[^{232}\text{Th}^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}_2]^{2+}$ but allowing may also include some cps from ^{204}Pb we have estimated the maximum possible cps associated with ^{204}Pb in Moacyr reference material that are compatible with it being concordant at c. 505 Ma ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.5747$). The maximum cps associated with ^{204}Pb based on this approach, 0.06, are trivial and consistent with the correlation noted above. As mass 204 cps in 5037 monazites (2.8) are less than or overlap those for Moacyr (3.7), the figure of 0.06 cps for ^{204}Pb is applied as a *maximum* correction for common Pb on ^{206}Pb , ^{207}Pb and ^{208}Pb in 5037 monazites also. The $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ calculated using this approach is, on average, 44284 for 5037 monazites and 9225 for Moacyr. In each case the amount of common ^{206}Pb , $^{206}\text{Pb}^c$, is significantly less than 1% of total ^{206}Pb (0.038% for 5037 and 0.189% for Moacyr).

The essential conclusion from the SIMS analyses and the treatment of the data as described above is that the 5037 monazites contain negligible to no ^{204}Pb and hence show no evidence for the incorporation of common Pb in their lattices or nano-inclusions. In further support of this conclusion, we note that the most discordant, disturbed and lowest ‘age’ monazite, Mnz25, has precisely the same cps of mass 204 as the least disturbed, ‘oldest’, inclusion richer monazites (and are less than or equal to 204 cps in Moacyr); there is no correlation between cps at mass 204 and the $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios of the grains.

Data processing and visualization was carried out on R using Isoplot (Vermeesch 2018) package for SIMS and LA-ICP-MS. Lead-loss percentage in Tera-Wasserburg diagrams is calculated with reference to a theoretical discordia from 2400 to 900 Ma.

4. FIB preparation for TEM-foils and APT-tips:

A protective coating of platinum was deposited on the area of interest and then a thick carbon coating to protect and avoid the abrasion of the area. Ion beam is generated at 30kV and

10nA to cut out the foil (dimensions of 15 μ m-length, 10 μ m-high, 1 μ m-thick). TEM foil was lift-out, deposited on a Cu semi grid, thinned with ions beam until \sim 100nm, and then “cleaned up” at low voltage (2kV) to remove the amorphous part and obtain a sample 50-60nm-thick, transparency to electron beam.

Detailed process for the lift-out of APT samples and targeting methods are described in Thompson et al. (2007) and Rickard et al. (2020). The Ga⁺ beam was generated at 30keV for the lift-out and a beam at 2kV was used for the final polishing to remove the surface layer affected by the high-energy Ga⁺ beam.

1. TEM conditions:

The instrument used is fitted with a cold-field emission gun and equipped with the latest generation spherical aberration corrector on the condenser lenses. It is also equipped with a wide angle an Energy Dispersive X-ray (EDX) spectrometer SDD CENTURIO-X from JEOL, two Scanning Transmission Electron Microscope (STEM) detectors (JEOL and Gatan Annular Dark and Bright Field), and an Electron Energy-Loss Spectrometer EELS (Gatan GIF Quantum ER).

2. Atom Probe Tomography

2.1. Atom Probe conditions:

Atom Probe analyses were conducted set to a base specimen temperature of 60 K and evaporation rate of 0.01 atoms/pulse. Field evaporation was controlled by a UV laser ($\lambda=355$ nm) pulsed at 100-125 kHz with a pulse energy of 300 pJ for monazite analyses and 30 pJ for galena analyses. An evaporation field of 27.02 V/nm² and an atomic volume of 0.01245 nm³ were used for atom probe data reconstruction (Fougerouse et al. 2021c). Complete details are given in the following table.

Table following recommendations of Blum et al., (2018) showing details on instrumentation, software, acquisition conditions, acquisition results and reconstruction parameters

Monazite grain	Mnz25										Mnz2					Mnz17
	3222 M15	3228 M16	3229 M22	3231 M17	3233 M18	3234 M20	3236 M19	3241 M21	3252 M8	3254 M6	3257 M3	3259 M2	3260 M5	14125 M3'		
Specimen	LEAP 4000X HR															
Instrument Model																
Instrument Setting																
Laser Wavelength (nm)	355	355	355	355	355	355	355	355	355	355	355	355	355	355		
Laser Pulse Energy (pJ)	300	300	300	30 in galena to 300 in monazite	50	35	300	300	50	300	300	300	300	300		
Pulse Frequency (kHz)	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125		
Evaporation Control	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate		
Target Detection Rate (%)	1	1	1	1	1	1	0.5	1	1	1	1	1	1	1		
Nominal Flight Path (mm)	382	382	382	382	382	382	382	382	382	382	382	382	382	382		
Set Point Temperature (K)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60		
Sample Temperature (K)	69.1	69.1	69.2	69.1	69.2	69.2	69.1	69.1	69.2	69.1	69.2	69.1	69.1	69.2		
Chamber Pressure (Torr)	2.70E-11	2.70E-11	2.40E-11	2.50E-11	2.60E-11	2.70E-11	2.90E-11	2.80E-11	2.50E-11	2.80E-11	2.90E-11	2.80E-11	2.60E-11	4.70E-11		

Table (continuation)

Monazite grain	Mnz25												Mnz2			Mnz17
	3222 M15	3228 M16	3229 M22	3231 M17	3233 M18	3234 M20	3236 M19	3241 M21	3252 M8	3254 M6	3257 M3	3259 M2	3260 M5	Mnz17		
Specimen	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46		
RootServer Version	18.46.428	18.46.428	18.46.428	18.46.428	18.46.428	18.46.428	18.46.428	18.46.428	18.46.428	18.46.428	18.46.428	18.46.428	18.46.428	18.46.428		
CAMECAROOT version	Ivms 3.8.2	Ivms 3.8.2	Ivms 3.8.2	Ivms 3.8.2	Ivms 3.8.2	Ivms 3.8.2	Ivms 3.8.2	Ivms 3.8.2	Ivms 3.8.2	Ivms 3.8.2	Ivms 3.8.2	Ivms 3.8.2	Ivms 3.8.2	Ivms 3.8.2		
Analysis Software	47,280,054	124,906,881	10,260,944	19,711,207	3,583,784	7,575,046	24,838,568	29,947,028	13,705,665	35,071,065	18,836,949	11,918,407	31,541,881	11,917,168		
Total Ions	67.1	67.2	65.5	65.6	63.2	60.1	64.8	67.5	59.4	63.4	66.6	67.9	68.1	68		
Single (%)	32.4	32.5	33.8	33.7	35.9	39	34.7	32	40.3	35.5	32.9	31.4	31.4	31.5		
Multiple (%)	0.5	0.4	0.7	0.7	0.9	1	0.4	0.5	0.4	1.1	0.5	0.7	0.4	0.5		
Partial (%)	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16		
Vol./bowl corr. Peak (Da)	1109.8	1126.5	1063.3	1092.0	1035.1	1036.2	1102.9	1106.0	1091.4	1082.1	1090.0	1115.1	1080.0	1051.5		
M/ΔM for 16O2+	526.1	530.1	504.9	524.1	507.7	499.0	521.1	533.2	551.6	508.6	519.5	538.5	522.1	494.2		
Time-independent background (ppm/ins)	15.1	15.5	14.3	26.6	50.1	63.1	13.4	12.2	18.1	19.1	13.7	13.9	12.5	13.1		

Data Summary

Table (continuation)

Monazite grain	Mnz25										Mnz2					Mnz17
	3222 M15	3228 M16	3229 M22	3231 M17	3233 M18	3234 M20	3236 M19	3241 M21	3252 M8	3254 M6	3257 M3	3259 M2	3260 M5	14125 M3'		
Specimen																
Reconstructed																
Final specimen state	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured		
Pre-post-analysis imaging	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA		
Radius evolution	"Voltage"	"Voltage"	"Voltage"	"Slant Angle"	"Voltage"	"Voltage"	"Voltage"	"Voltage"	"Voltage"	"Slant Angle"	"Voltage"	"Voltage"	"Voltage"	"Voltage"		
Field factor (k)	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3		
Image compression factor	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65		
Assumed E-field (V/nm)	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02		
Detector efficiency	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36		
Avg. atomic volume nm3	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245		

2.2. Atom Probe calibration:

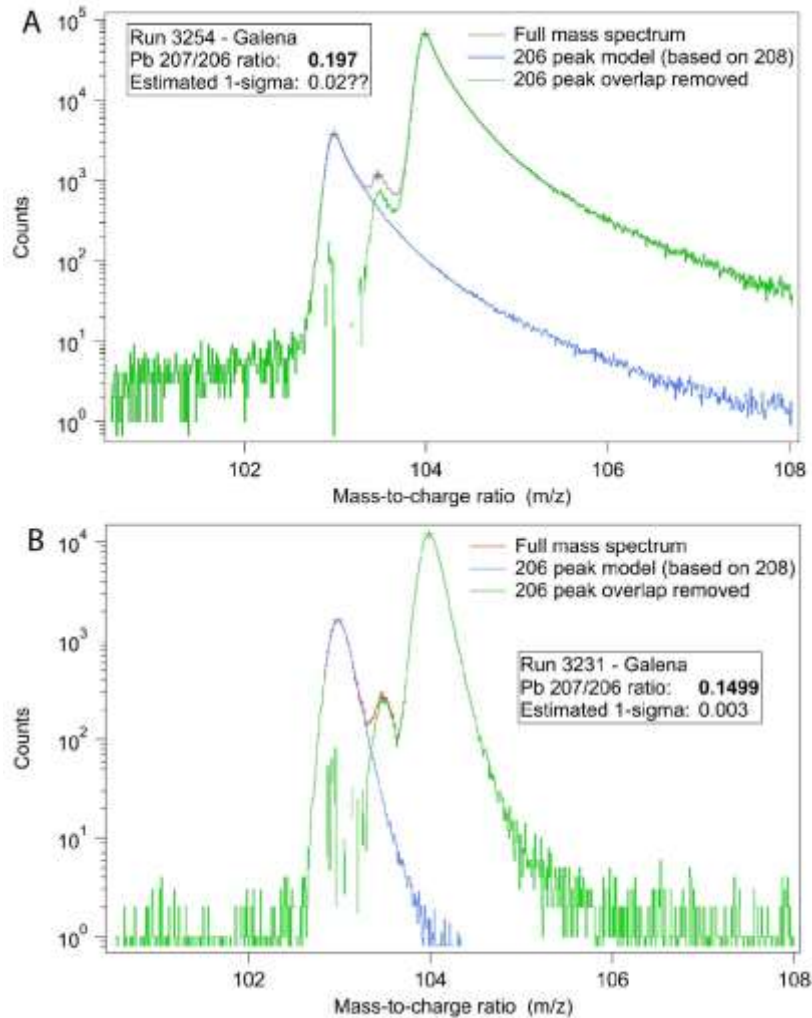
The mass/charge spectra was calibrated using the following peaks $O^+ = 16$ Da, $Ca^{2+} = 20$ Da, $O_2^+ = 31.99$ Da, $Ce^{3+} = 46.6$ Da, $PO_2^+ = 62.964$ Da, $Ce^{2+} = 70$ Da, $PO_3^+ = 78.952$ Da, $CePO_3^{2+} = 109.4345$ Da, $ThO^+ = 124.017$ Da, $CeO^+ = 155.905$ Da and $Th_2PO_6^+ = 194.979$ Da. Both atomic and molecular ions, with charge states of 1+ to 3+ were identified in the time-of-flight spectrometry mass/charge spectra. Pb was identified at $^{206}Pb^+$, $^{206}Pb^{++}$, $^{208}Pb^+$ and $^{208}Pb^{++}$ in monazite, no ^{204}Pb peak was observed above the analysis background. $^{207}Pb^+$ peak is in overlap with $ThPO_3^{+++}$ peak and $^{207}Pb^{++}$ is always in the background.

2.3. Atom Probe corrections for $^{208}Pb/^{232}Th$ ratio:

$^{208}Pb/^{232}Th$ ratio is used to calculated ages with Atom Probe, following the instructions of Fougere et al. (2020). To avoid the interference with the $REEP_5O_5^{+++}$ peak, quantification of ^{232}Th is obtained on the ThO^{++} peak on a 0.1 Da narrow range, located in the center of the peak. The same range of 0.1 Da is used to quantify the ^{208}Pb on the $^{208}Pb^{++}$. A first background correction is applied. Background is measured at 100 Da for $^{208}Pb^{++}$ and 130 Da for ThO^{++} on “peak-free” area and subtracted from the cps. Uncertainties are calculated from counting statistic and its correction. A second correction of the peak shape is realized using the full-width at one-tenth of the maximum peak height of O_2^{++} peak ($M/\Delta M_{10}$ with M the position of the maximum peak intensity and ΔM_{10} the full-width at tenth-maximum). Data was imported in the software Topas as mass vs intensity and the O_2^{++} peak (31.99 Da) is fitted with a split Pearson VII peak shape and a constant background. The O_2 $M/\Delta M_{10}$ is calculated at 95% confidence (2σ) and used to estimate a fractioning coefficient for the peak shape. The $^{208}Pb/^{232}Th$ ratio is corrected using this coefficient.

2.4. $^{207}Pb/^{206}Pb$ peak modeling:

Peak modelisation of the thermal tail of $^{206}\text{Pb}^{++}$ to remove the overlap on the $^{207}\text{Pb}^{++}$ peak for inclusion 1 (A) and inclusion 2 (B).



Additional references

Van Aetherbergh, E., 2001, Data reduction software for LA-ICP-MS.: Laser Ablation-ICP-mass spectrometry in the earth sciences: principles and applications, p. 239–243.

Blum, T.B., Reinhard, D.A., Chen, Y., Prosa, T.J., Larson, D.J., and Valley, J.W., 2018, Uncertainty and sensitivity analysis for spatial and spectral processing of Pb isotopes in zircon by atom probe tomography: Geophysical Monograph Series, v. 232, p. 327–350, doi:10.1002/9781119227250.ch16.

Corfu, F., 1988, Differential response of U–Pb systems in coexisting accessory minerals, Winnipeg River Subprovince, Canadian Shield: implications for Archean crustal growth and stabilization: Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 98, p. 312–325, doi:10.1007/BF00375182.

Didier, A., Bosse, V., Bouloton, J., Mostefaoui, S., Viala, M., Paquette, J.L., Devidal, J.L., and Duhamel, R., 2015, NanoSIMS mapping and LA-ICP-MS chemical and U–Th–Pb data in monazite from a xenolith enclosed in andesite (Central Slovakia Volcanic Field): Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 170, doi:10.1016/j.medcli.2016.10.018.

Fletcher, I.R., McNaughton, N.J., Davis, W.J., and Rasmussen, B., 2010, Matrix effects and calibration limitations in ion probe U–Pb and Th–Pb dating of monazite: Chemical Geology, v. 270, p. 31–44, doi:10.1016/j.chemgeo.2009.11.003.

Fougerouse, D., Kirkland, C., Saxey, D., Seydoux-Guillaume, A.M., Rowles, M.R., Rickard, W.D.A., and Reddy, S.M., 2020, Nanoscale isotopic dating of monazite: Geostandards and Geoanalytical Research, v. in press, doi:10.1111/ggr.12340.

Fougerouse, D., Saxey, D., Rickard, W., Reddy, S., and Verberne, R., 2021, Standardizing Spatial Reconstruction Parameters for the Atom Probe Analysis of Common Minerals.: Microscopy and Microanalysis, p. 1–10, doi:10.1017/S1431927621013714.

Gasquet, D., Bertrand, J., Paquette, J., Lehmann, J., Ratzov, G., De Ascensão Guedes, R., Tiepolo, M., Boullier, A., Scaillet, S., and Nomade, S., 2010, Miocene to Messinian deformation and hydrothermalism in the Lauzière Massif (French Western Alps): New U–Th–Pb and Argon ages.: Bulletin de la Societe Geologique de France, v. 181, p. 227–241.

Laurent, A.T., Seydoux-Guillaume, A.M., Duchene, S., Bingen, B., Bosse, V., and Datas, L., 2016, Sulphate incorporation in monazite lattice and dating the cycle of sulphur in metamorphic belts: Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 171, doi:10.1007/s00410-016-1301-5.

Mahan, K.H., Wernicke, B.P., and Jercinovic, M.J., 2010, Th-U-total Pb geochronology of authigenic monazite in the Adelaide rift complex, South Australia, and implications for the age of the type Sturtian and Marinoan glacial deposits: Earth and Planetary Science Letters, v. 289, p. 76–86, doi:10.1016/j.epsl.2009.10.031.

Montel, J.M., Foret, S., Veschambre, M., Nicollet, C., and Provost, A., 1996, Electron microprobe dating of monazite: Chemical Geology, v. 131, p. 37–53, doi:10.1016/0009-2541(96)00024-1.

Paquette, J.L., and Tiepolo, M., 2007, High resolution (5 μm) U–Th–Pb isotope dating of monazite with excimer laser ablation (ELA)-ICPMS: Chemical Geology, v. 240, p. 222–237, doi:10.1016/j.chemgeo.2007.02.014.

Rickard, W.D.A., Reddy, S.M., Saxey, D.W., Fougerouse, D., Timms, N.E., Daly, L., Peterman, E., Cavosie, A.J., and Jourdan, F., 2020, Novel Applications of FIB-SEM-Based ToF-SIMS in Atom Probe Tomography Workflows: Microscopy and Microanalysis, p. 1–8, doi:10.1017/S1431927620000136.

Seydoux-Guillaume, A.M., Montel, J.M., Bingen, B., Bosse, V., de Parseval, P., Paquette, J.L., Janots, E., and Wirth, R., 2012, Low-temperature alteration of monazite: Fluid mediated coupled dissolution-precipitation, irradiation damage, and disturbance of the U–Pb and Th–Pb chronometers: Chemical Geology, v. 330–331, p. 140–158, doi:10.1016/j.chemgeo.2012.07.031.

Thompson, K., Lawrence, D., Larson, D.J., Olson, J.D., Kelly, T.F., and Gorman, B., 2007, In situ site-specific specimen preparation for atom probe tomography: Ultramicroscopy, v. 107, p. 131–139, doi:10.1016/j.ultramic.2006.06.008.

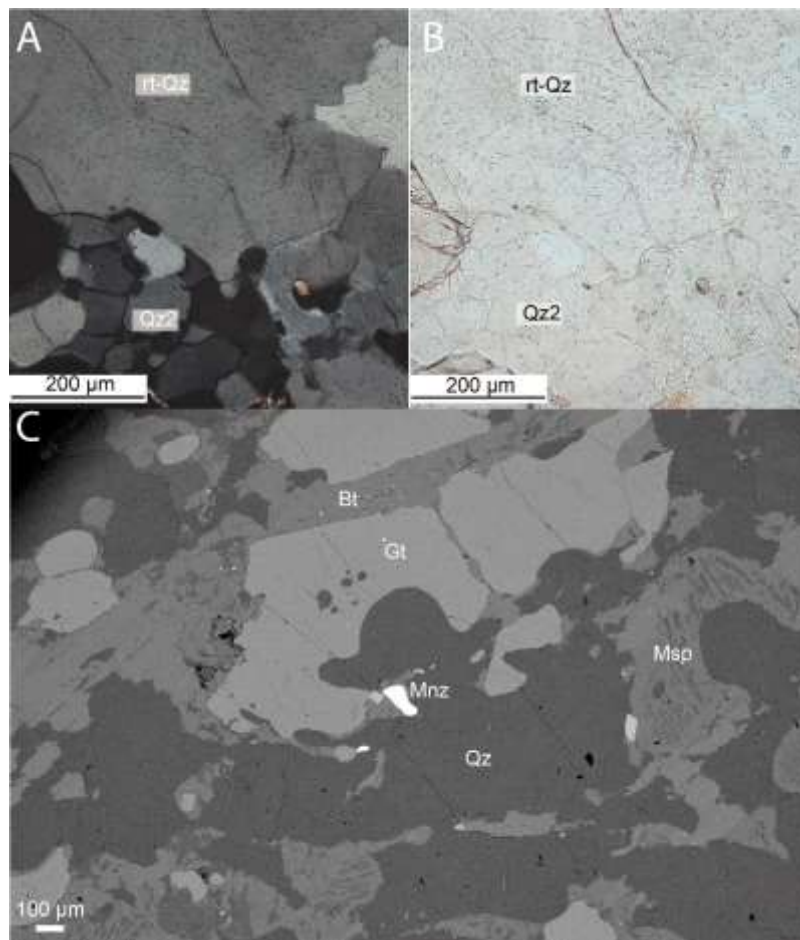
Tomascak, P.B., Krogstad, E.J., and Walker, R.J., 1996, U–Pb Monazite Geochronology of Granitic Rocks from Maine : Implications for Late Paleozoic Tectonics in the Northern Appalachians: The Journal of Geology, v. 104, p. 185–195.

Vermeesch, P., 2018, IsoplotR: A free and open toolbox for geochronology: Geoscience Frontiers, v. 9, p. 1479–1493, doi:10.1016/j.gsf.2018.04.001.

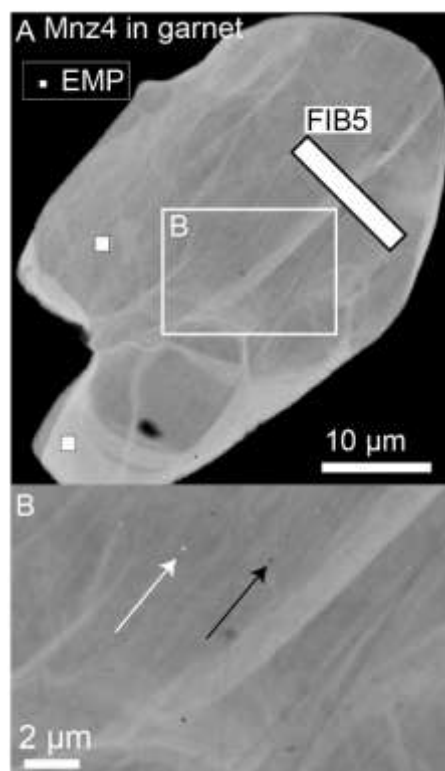
Villa-Vialaneix, N., Montel, J.-M., and Seydoux-Guillaume, A.-M., 2013, NiLeDAM: Monazite Datation for the NiLeDAM Team. R Package Version 0.1: <http://niledam.r-forge.r-project.org>, Accessed 12th Jun 2018,.

Appendix VI-B: Complementary observations of microscale to nanoscale features including optical microscopy, scanning electron imaging, transmission electron microscopy and atom probe mass spectrum of monazite

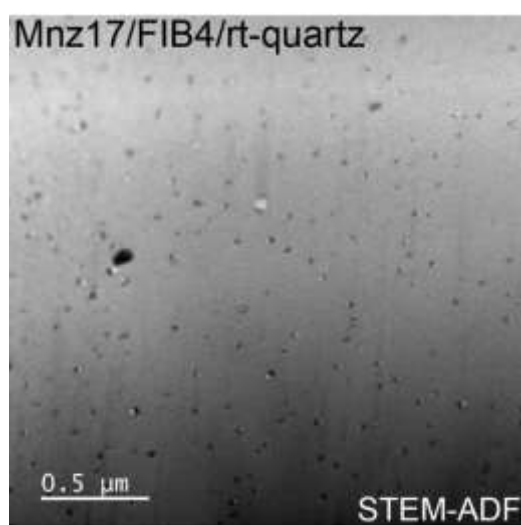
Appendix B.1 5037 paragenesis. A, B: Optical microscope photographs of rutiled-quartz (Rt-quartz) and the recrystallized quartz (Qz2) as aggregates. C: High-contrast BSE SEM imaging of the sample showing S2 paragenesis consist in ternary feldspaths (Msp), Rt-quartz (rt-Qz), garnet (Gt) and the breakdown of garnet in biotite (Bt) during S3. Mnz = monazite.



Appendix B.2 High-contrast back scattered electron (BSE) scanning electron microscopy (SEM) imaging of grain Mnz4 hosted in a garnet (A) showing linear features traversing the core and brighter overgrowths. TEM-FIB foils location (FIB5) is shown as electron microprobe (EMP, white square) analytical spots (A). Sub-micrometer bright (high-BSE contrast, white arrow) and dark (low-BSE contrast, black arrow) circular inclusions are visible (B).

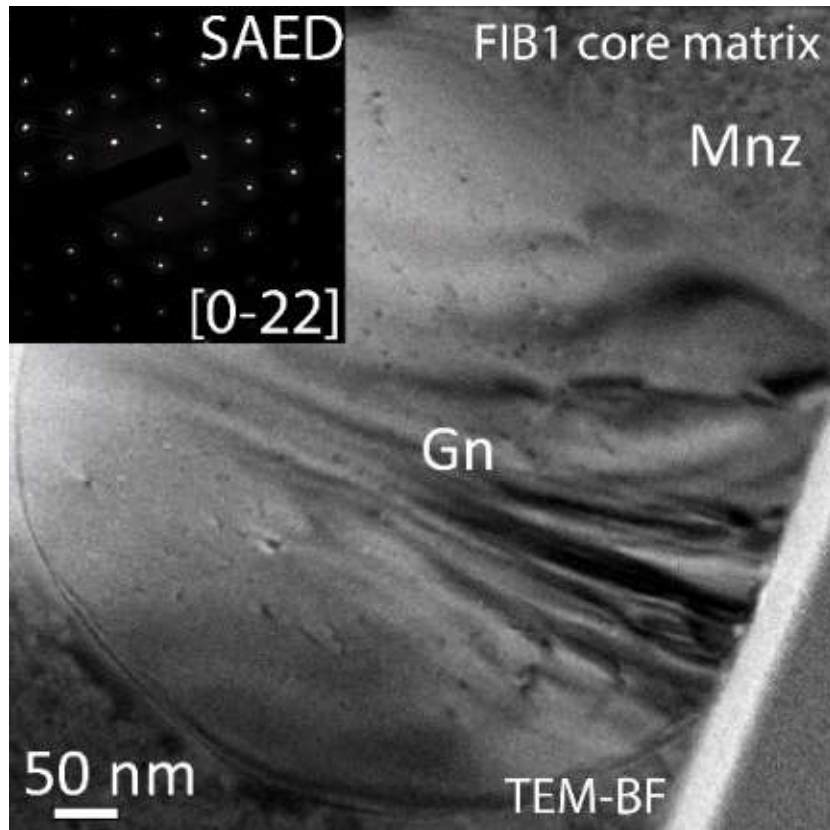


Appendix B.3 Scanning transmission electron microscopy in dark field mode (STEM-DF) of FIB4 in Mnz17 hosted in Rt-quartz showing a high density of bright and dark inclusions. Light grey inclusions correspond to distinct crystalline Pb-bearing minerals while dark ones correspond to amorphous Si-bearing phases. These two crystalline and amorphous features are often associated to form polyphased structures. Dark lines are artifacts.

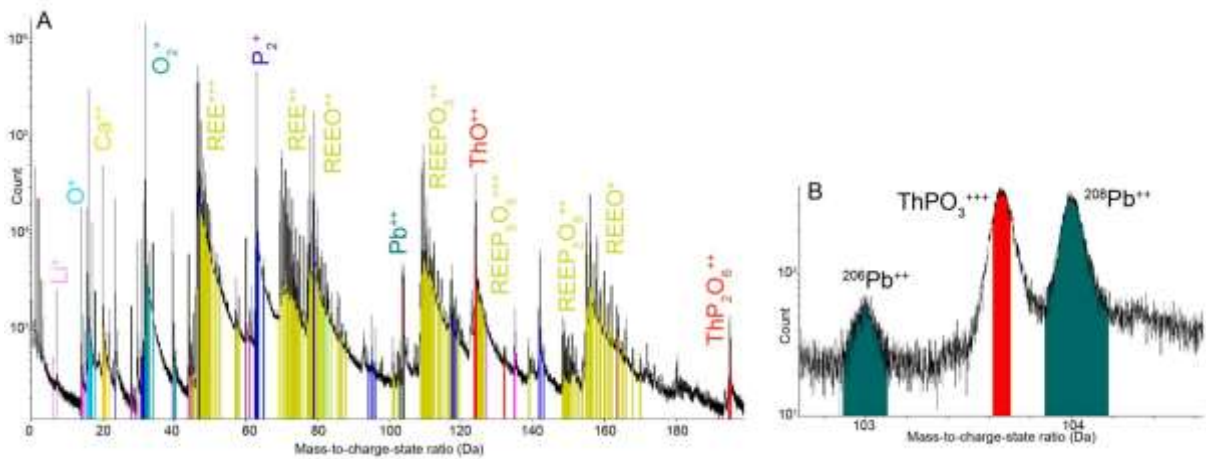


Appendix B.4 Transmission electron microscopy in bright field mode (TEM-BF) of a Pb-bearing nano-phase ($\varnothing = 500$ nm). Bragg diffraction contrast reflect the crystallinity and the

selected area electron diffraction (SAED) pattern (inset) allows the determination of the $d(hkl)$ spacings as 3.46 Å, 2.94 Å and 1.79 Å which agree with the (111), (200) and (311) d -spacings of galena (PbS; 3.4273, 2.9681 and 1.7898 Å respectively; Wyckoff 1963).



Appendix B.5 A: Typical mass spectrum of a monazite with reference peaks indexed. B: Details of Pb^{++} in monazite M15 showing the overlap between ThPO_3^{+++} and $^{207}\text{Pb}^{++}$.



Appendix B.6 Atom probe galena compositions in at. %

M6 R80 3254 galena composition

Ion Type	Decomposed Fraction (at. %)	Decomposed Fraction (sigma)
S	0.477580822	2.13E-04
Pb	0.521829627	2.25E-04
Cu	1.07E-04	2.62E-06
Cd	3.87E-05	1.57E-06
Ga	4.19E-04	5.18E-06

M17 R80 3231 galena composition

Ion Type	Decomposed Fraction (at. %)	Decomposed Fraction (sigma)
S	0.48785477	5.88E-04
Pb	0.505990225	6.02E-04
Ag	1.03E-04	6.99E-06
Cu	0.003113233	3.86E-05
Li	5.35E-05	5.04E-06
Ne	8.51E-05	6.36E-06
Fe	9.51E-05	6.73E-06
Ni	3.22E-05	3.91E-06
Sc	2.95E-05	3.75E-06
Ga	0.002052259	3.13E-05
Se	2.88E-04	1.17E-05
Br	1.08E-04	7.16E-06
Bi	7.70E-05	6.05E-06

Additional references:

Wyckoff, R.W.G., 1963. Crystal Structures, 2nd ed. Interscience, New York.

Appendix VI-C: U-Th-Pb SIMS dataset

Table of SIMS raw data for common lead estimation

Analyses	204Pb cps	1σ	206Pb cps	1σ	207Pb cps	1σ	208Pb cps	1σ
<i>Moacir</i>	3.6	0.7	598	28	35	2	11,392	586
Mnz14.1	2.2	0.3	4,572	321	662	57	105,247	5,935
Mnz14.2	2.0	0.2	2,623	183	409	26	75,493	5,389
<i>Moacir.2</i>	3.7	0.4	556	30	33	2	10,622	651
Mnz12.1	3.7	0.6	3,832	256	513	34	105,814	8,121
Mnz12.2	2.9	0.7	1,988	138	265	21	48,487	3,954
Mnz12.3	2.6	0.3	2,078	243	283	38	53,958	4,749
<i>Moacir</i>	3.3	0.4	475	42	28	3	9,004	751
Mnz13.1	3.8	0.9	1,718	86	191	7	52,163	3,587
Mnz13.2	2.3	0.5	1,378	152	211	23	37,424	4,860
Mnz13.3	3.3	0.5	834	89	122	9	30,194	5,562
Mnz13.4	2.0	0.8	2,653	426	389	73	59,126	11,476
<i>Moacir</i>	3.8	0.5	526	30	31	2	10,048	648
Mnz16.1	4.1	1.0	4,941	91	737	19	50,797	3,943
<i>Moacir</i>	3.6	0.8	598	37	35	3	11,295	783
Mnz25.1	3.5	0.8	5,675	499	669	62	27,024	3,366
Mnz25.2	3.0	1.0	2,371	280	263	22	11,409	1,221
Mnz25.3	2.8	0.3	2,486	344	253	28	17,433	1,414
Mnz25.4	2.5	0.3	1,508	85	157	10	11,859	909
Mnz25.5	2.3	0.5	1,603	175	164	18	14,334	1,453
Mnz25-6	2.5	0.6	3,087	341	312	40	16,924	1,382
Mnz25-7	2.2	0.3	1,823	190	183	22	15,287	1,934
<i>Moacir.6</i>	4.2	0.5	569	35	34	2	10,793	832

Table of SIMS raw data for isotopic dating

analyses	U238/Pb206	2σ	Pb207/Pb206	2σ
<i>Moacir</i>	<i>12.125</i>	<i>0.543</i>	<i>0.0573</i>	<i>0.005</i>
Mnz14.1	2.649	0.067	0.1447	0.006
Mnz14.2	2.345	0.158	0.1557	0.005
<i>Moacir.2</i>	<i>12.289</i>	<i>0.282</i>	<i>0.0578</i>	<i>0.003</i>
Mnz12.1	3.147	0.150	0.1336	0.004
Mnz12.2	3.186	0.100	0.1329	0.004
Mnz12.3	2.770	0.219	0.136	0.005
<i>Moacir</i>	<i>12.158</i>	<i>0.768</i>	<i>0.0563</i>	<i>0.003</i>
Mnz13.1	4.316	0.378	0.1106	0.006
Mnz13.2	3.181	0.277	0.1527	0.004
Mnz13.3	3.283	1.187	0.1455	0.041
Mnz13.4	2.765	0.117	0.1463	0.009
<i>Moacir</i>	<i>12.206</i>	<i>0.394</i>	<i>0.0581</i>	<i>0.003</i>
Mnz16.1	2.789	0.138	0.149	0.005
<i>Moacir</i>	<i>12.173</i>	<i>0.375</i>	<i>0.0573</i>	<i>0.004</i>
Mnz25.1	3.572	0.242	0.1178	0.004
Mnz25.2	4.487	0.164	0.1107	0.010
Mnz25.3	5.141	0.594	0.1013	0.008
Mnz25.4	5.193	0.801	0.1039	0.018
Mnz25.5	5.109	0.949	0.1018	0.007
Mnz25-6	5.088	0.684	0.1008	0.011
Mnz25-7	5.509	0.370	0.1002	0.012
<i>Moacir.6</i>	<i>12.250</i>	<i>0.399</i>	<i>0.0577</i>	<i>0.003</i>

0.06 cps 204Pb correction on all 5037 and Moacir analyses

Appendix VI-D: U–Th–Pb LA-ICP-MS dataset

analyses	textural position	analyses location	Pb207/Pb206	$I\sigma$	Pb206/U238	$I\sigma$	Pb207/U235	$I\sigma$	Pb208/Th232	$I\sigma$
5037-27-1	matrix	core	0.1190	0.0030	0.2809	0.0049	4.6074	0.1188	0.0767	0.0013
5037-27-2	matrix	core	0.1327	0.0042	0.3204	0.0061	5.8629	0.1859	0.0854	0.0014
5037-27-3	matrix	core	0.1287	0.0032	0.3194	0.0056	5.6688	0.1467	0.0863	0.0014
5037-26-1	garnet	core	0.1571	0.0029	0.4364	0.0071	9.4529	0.1901	0.1247	0.0021
5037-26-2	garnet	core	0.1542	0.0028	0.4450	0.0073	9.4588	0.1904	0.1282	0.0021
5037-22-1	garnet	rim	0.1382	0.0026	0.3404	0.0056	6.4858	0.1343	0.1009	0.0017
5037-22-2	garnet	rim	0.1385	0.0026	0.3506	0.0058	6.6928	0.1387	0.0996	0.0016
5037-22-3	garnet	core	0.1310	0.0026	0.2897	0.0048	5.2336	0.1109	0.0908	0.0015
5037-22-4	garnet	rim	0.1372	0.0027	0.3307	0.0054	6.2533	0.1310	0.1023	0.0017
5037-17-1	matrix	core	0.1180	0.0023	0.2456	0.0040	3.9933	0.0830	0.0756	0.0013
5037-17-2	matrix	core	0.1252	0.0024	0.2867	0.0047	4.9475	0.1025	0.0885	0.0015
5037-17-3	matrix	rim	0.1308	0.0026	0.2812	0.0046	5.0717	0.1077	0.0719	0.0012
5037-17-4	matrix	rim	0.1431	0.0029	0.3384	0.0056	6.6722	0.1438	0.0792	0.0013
5037-17-5	matrix	core	0.1310	0.0025	0.3118	0.0051	5.6280	0.1168	0.0933	0.0015
5037-24-1	matrix	rim	0.1216	0.0025	0.3106	0.0051	5.2045	0.1124	0.0909	0.0015
5037-24-2	matrix	core	0.1126	0.0024	0.2843	0.0047	4.4125	0.0984	0.0818	0.0014
5037-25-1	matrix	rim	0.1120	0.0023	0.2639	0.0043	4.0732	0.0894	0.0780	0.0013
5037-25-2	matrix	rim	0.1126	0.0023	0.2703	0.0044	4.1946	0.0911	0.0804	0.0013
5037-28-1	garnet	core	0.1428	0.0029	0.3630	0.0059	7.1428	0.1525	0.1078	0.0018
5037-28-2	garnet	core	0.1426	0.0028	0.3528	0.0057	6.9348	0.1476	0.1039	0.0017
5037A-26-1	quartz	core	0.1500	0.0028	0.4083	0.0068	8.4405	0.1719	0.1152	0.0019
5037A-26-2	quartz	core	0.1510	0.0028	0.4075	0.0068	8.4839	0.1721	0.1167	0.0020
5037A-26-3	quartz	rim	0.1541	0.0029	0.4437	0.0074	9.4283	0.1925	0.1269	0.0021
5037A-30-1	matrix	rim	0.1281	0.0024	0.3087	0.0051	5.4531	0.1131	0.0924	0.0016
5037A-30-2	matrix	rim	0.1272	0.0024	0.3158	0.0052	5.5368	0.1150	0.0892	0.0015
5037A-30-3	matrix	core	0.1094	0.0021	0.2337	0.0039	3.5228	0.0734	0.0703	0.0012
5037A-30-4	matrix	core	0.1031	0.0021	0.2184	0.0036	3.1054	0.0671	0.0686	0.0012
5037A-30-5	matrix	rim	0.1171	0.0023	0.2823	0.0047	4.5565	0.0956	0.0819	0.0014
5037A-32-1	matrix	core	0.1047	0.0020	0.2193	0.0036	3.1660	0.0668	0.0669	0.0011
5037A-32-2	matrix	rim	0.1135	0.0022	0.2440	0.0040	3.8174	0.0811	0.0719	0.0012
5037A-31-1	garnet	core	0.1425	0.0027	0.3551	0.0058	6.9759	0.1419	0.1017	0.0017
5037A-31-2	garnet	core	0.1447	0.0027	0.3679	0.0060	7.3392	0.1491	0.1065	0.0018

Appendix VI-D (continuation)

5037A-21-1	matrix	rim	0.1018	0.0021	0.2135	0.0036	2.9974	0.0671	0.0596	0.0010
5037A-21-2	matrix	rim	0.1046	0.0021	0.2114	0.0035	3.0471	0.0667	0.0591	0.0010
5037A-21-3	matrix	core	0.1021	0.0021	0.2013	0.0033	2.8322	0.0624	0.0573	0.0010
5037A-27-1	quartz	rim	0.1576	0.0029	0.4141	0.0068	8.9981	0.1825	0.1236	0.0021
5037A-15-1	matrix	core	0.1481	0.0028	0.4231	0.0070	8.6357	0.1796	0.1200	0.0020
5037A-15-2	matrix	core	0.1363	0.0027	0.3330	0.0055	6.2544	0.1310	0.0971	0.0016
5037A-15-3	matrix	rim	0.1361	0.0026	0.3270	0.0054	6.1327	0.1283	0.0892	0.0015
5037A-15-4	matrix	core	0.1303	0.0025	0.3421	0.0056	6.1457	0.1281	0.1009	0.0017
5037A-20-1	matrix	core	0.1550	0.0029	0.4328	0.0070	9.2487	0.1884	0.1256	0.0021
5037A-20-2	matrix	rim	0.1584	0.0031	0.4290	0.0070	9.3691	0.1963	0.1197	0.0020
5037A-4-1	quartz	core	0.1569	0.0030	0.4219	0.0068	9.1276	0.1858	0.1208	0.0020
5037A-4-2	quartz	rim	0.1598	0.0031	0.4343	0.0071	9.5703	0.1985	0.1239	0.0021
5037A-2-1	matrix	core	0.1139	0.0024	0.2009	0.0033	3.1533	0.0674	0.0711	0.0012
5037A-2-2	matrix	core	0.1250	0.0025	0.2465	0.0040	4.2481	0.0891	0.0926	0.0015
5037A-2-3	matrix	rim	0.1420	0.0028	0.3265	0.0053	6.3912	0.1342	0.0960	0.0016
5037A-2-4	matrix	rim	0.1546	0.0031	0.4215	0.0069	8.9818	0.1925	0.1099	0.0018
5037A-25-1	matrix	rim	0.1393	0.0028	0.3604	0.0059	6.9202	0.1464	0.0951	0.0016
5037A-25-3	matrix	rim	0.1314	0.0026	0.3160	0.0051	5.7220	0.1197	0.0945	0.0016
5037A-25-4	matrix	rim	0.1124	0.0024	0.2434	0.0040	3.7693	0.0834	0.0679	0.0011
5037A-25-5	matrix	rim	0.1230	0.0026	0.2832	0.0046	4.8031	0.1073	0.0734	0.0012
5037A-25-6	matrix	core	0.1098	0.0023	0.1954	0.0032	2.9580	0.0645	0.0657	0.0011
5037A-25-7	matrix	core	0.1077	0.0023	0.2189	0.0036	3.2490	0.0722	0.0600	0.0010
5037A-25-8	matrix	core	0.1105	0.0022	0.2204	0.0036	3.3574	0.0717	0.0719	0.0012
5037A-25-9	matrix	core	0.1073	0.0022	0.2060	0.0033	3.0478	0.0661	0.0639	0.0011
5037A-25-10	matrix	core	0.1056	0.0022	0.1951	0.0032	2.8395	0.0611	0.0686	0.0011
5037A-6-1	sillimanite	core	0.1474	0.0030	0.4012	0.0065	8.1495	0.1722	0.1111	0.0019
5037A-24-1	matrix	core	0.0930	0.0020	0.1805	0.0029	2.3146	0.0514	0.0579	0.0010
5037A-24-2	matrix	core	0.1059	0.0024	0.2553	0.0042	3.7269	0.0858	0.0730	0.0012
5037A-23-1	matrix	rim	0.1100	0.0024	0.2159	0.0035	3.2723	0.0733	0.0669	0.0011
5037A-23-2	matrix	rim	0.1120	0.0024	0.2299	0.0037	3.5496	0.0788	0.0702	0.0012
5037A-29-1	garnet	rim	0.1527	0.0030	0.3848	0.0061	8.0996	0.1693	0.1127	0.0019
5037-17b-1	matrix	core	0.1316	0.0026	0.2968	0.0048	5.3851	0.1155	0.0896	0.0015
5037-17b-2	matrix	core	0.1319	0.0026	0.3089	0.0050	5.6139	0.1202	0.0903	0.0015
5037-17b-3	matrix	rim	0.1089	0.0022	0.2048	0.0033	3.0755	0.0672	0.0620	0.0010
5037-17b-4	matrix	core	0.1296	0.0026	0.2734	0.0044	4.8839	0.1056	0.0851	0.0014
5037-17b-5	matrix	core	0.1381	0.0028	0.3114	0.0050	5.9274	0.1284	0.0936	0.0015
5037-17b-6	matrix	core	0.1362	0.0028	0.2937	0.0047	5.5139	0.1204	0.0898	0.0015
5037-17b-7	matrix	core	0.1355	0.0028	0.3049	0.0049	5.6968	0.1248	0.0962	0.0016
5037-17b-8	matrix	core	0.1316	0.0027	0.3124	0.0050	5.6685	0.1248	0.0934	0.0015
5037-17b-10	matrix	rim	0.1586	0.0036	0.3457	0.0057	7.5555	0.1784	0.0779	0.0013
5037-9-1	garnet	core	0.1388	0.0031	0.3243	0.0053	6.2024	0.1430	0.0990	0.0016
5037-9-2	garnet	rim	0.1466	0.0033	0.3701	0.0060	7.4804	0.1749	0.1070	0.0018

Appendix VI-E: U–Th–Pb EMP dataset

analyses	textural position	analyses location	Ucorr (%wt)	1σ	Th (%wt)	1σ	Pb (%wt)	1σ	age	1σ
5037-Mnz4-1	garnet	core	0.268	0.028	9.566	0.534	1.097	0.048	2,220	72
5037-Mnz4-2	garnet	rim	0.186	0.026	13.733	0.762	1.507	0.060	2,237	70
5037-Mnz2-3	quartz	rim	0.144	0.024	5.274	0.300	0.561	0.032	2,075	78
5037-Mnz9-1	quartz	core	0.434	0.028	5.936	0.336	0.833	0.040	2,330	69
5037-Mnz9-2	quartz	rim	0.265	0.026	8.522	0.478	1.093	0.048	2,435	75
5037-Mnz1-2	matrix	core	0.183	0.026	9.090	0.508	0.499	0.030	1,132	45
5037-Mnz1-3	matrix	core	0.221	0.028	15.115	0.836	1.351	0.056	1,838	59
5037A-Mnz17-1	quartz	rim	0.304	0.028	8.949	0.500	1.108	0.048	2,337	73
5037A-Mnz17-2	quartz	core	0.343	0.028	6.520	0.368	0.855	0.040	2,324	70
5037A-Mnz17-3	quartz	core	0.261	0.026	6.560	0.370	0.767	0.038	2,177	72
5037A-Mnz17-4	quartz	rim	0.267	0.026	7.522	0.422	0.870	0.040	2,184	68
5037A-Mnz16-1	quartz	rim	0.277	0.028	12.268	0.682	1.506	0.060	2,406	73
5037A-Mnz16-2	quartz	core	0.218	0.026	7.778	0.436	0.874	0.042	2,178	69
5037A-Mnz16-3	quartz	core	0.275	0.026	6.695	0.378	0.714	0.036	1,992	67
5037A-Mnz16-4	quartz	core	0.255	0.026	6.749	0.380	0.709	0.036	1,985	65
5037A-Mnz16-5	quartz	core	0.169	0.026	7.178	0.404	0.718	0.036	1,984	65
5037A-Mnz16-6	quartz	rim	0.226	0.028	12.460	0.692	1.244	0.052	2,016	63
5037A-Mnz13-1	matrix	rim	0.111	0.024	5.265	0.300	0.437	0.030	1,677	72
5037A-Mnz13-2	matrix	core	0.193	0.028	20.665	1.140	1.332	0.054	1,369	45
5037A-Mnz13-3	matrix	core	0.197	0.026	13.807	0.766	1.016	0.046	1,529	51
5037A-Mnz13-4	matrix	core	0.199	0.028	14.974	0.830	1.361	0.056	1,875	62
5037A-Mnz13-5	matrix	core	0.175	0.026	13.260	0.736	1.491	0.060	2,291	70
5037A-Mnz13-6	matrix	rim	0.103	0.024	5.498	0.312	0.546	0.032	2,002	78
5037A-Mnz13-7	matrix	rim	0.206	0.026	12.259	0.682	1.320	0.054	2,174	67
5037A-Mnz12-1	matrix	rim	0.243	0.028	16.398	0.908	1.563	0.062	1,952	63
5037A-Mnz12-2	matrix	rim	0.231	0.028	20.926	1.154	2.334	0.086	2,292	68
5037A-Mnz12-3	matrix	core	0.186	0.026	13.036	0.724	1.143	0.050	1,807	58
5037A-Mnz12-4	matrix	core	0.196	0.026	12.426	0.690	1.023	0.046	1,693	56
5037A-Mnz12-5	matrix	core	0.223	0.028	12.465	0.692	1.135	0.048	1,850	57
5037A-Mnz12-6	matrix	core	0.186	0.026	12.513	0.694	1.075	0.048	1,769	60
5037A-Mnz12-7	matrix	core	0.219	0.028	12.837	0.712	1.118	0.048	1,779	56
5037A-Mnz12-8	matrix	core	0.209	0.026	12.684	0.704	1.217	0.052	1,953	61
5037A-Mnz12-9	matrix	core	0.187	0.026	11.744	0.652	1.006	0.044	1,758	57
5037A-Mnz12-10	matrix	core	0.197	0.026	11.993	0.666	0.836	0.040	1,442	49
5037A-Mnz12-11	matrix	core	0.198	0.028	13.989	0.776	1.483	0.060	2,162	68
5037A-Mnz12-12	matrix	core	0.188	0.026	13.299	0.738	1.402	0.058	2,151	68
5037A-Mnz12-13	matrix	rim	0.173	0.028	17.829	0.986	1.808	0.070	2,106	66
5037-Mz22-dat1	garnet	core	0.166	0.026	12.239	0.600	1.187	0.048	1,992	58
5037-Mz22-dat2	garnet	core	0.178	0.026	12.030	0.590	1.164	0.048	1,980	60
5037-Mz17b-dat1	matrix	rim	0.304	0.028	11.332	0.556	1.274	0.050	2,188	60
5037-Mz17b-dat2	matrix	rim	0.250	0.028	12.964	0.634	1.198	0.048	1,867	54
5037-Mz17b-dat3	matrix	core	0.609	0.030	5.822	0.292	0.697	0.034	1,863	52
5037-Mz17b-dat4	matrix	core	0.568	0.032	5.595	0.282	0.584	0.032	1,657	50
5037-Mz17b-dat5	matrix	core	0.604	0.030	5.822	0.292	0.476	0.028	1,314	43
5037-Mz17b-dat6	matrix	core	0.605	0.030	5.719	0.288	0.543	0.030	1,503	46
5037-Mz17b-dat7	matrix	core	0.594	0.030	5.473	0.276	0.674	0.034	1,893	55
5037-Mz17-dat1	matrix	core	0.397	0.028	7.028	0.350	0.647	0.034	1,661	54
5037-Mz17-dat2	matrix	rim	0.204	0.028	13.248	0.648	1.041	0.044	1,622	49
5037-Mz17-dat3	matrix	core	0.460	0.028	6.512	0.326	0.504	0.032	1,357	48
5037-Mz17-dat4	matrix	core	0.486	0.030	6.359	0.320	0.541	0.032	1,461	51

Appendix VI-E (continuation)

5037-Mz17-dat5	matrix	core	0.472	0.030	6.708	0.334	1.113	0.046	2,717	67
5037-Mz17-dat6	matrix	core	0.471	0.030	6.522	0.326	0.508	0.030	1,360	48
5037-Mz17-dat7	matrix	rim	0.243	0.028	9.189	0.456	0.716	0.036	1,553	50
5037-Mz24-dat1	matrix	core	0.194	0.028	13.197	0.646	1.181	0.048	1,840	54
5037-Mz9-dat1	garnet	core	0.271	0.028	11.624	0.570	1.207	0.048	2,056	57
5037-Mz26-dat1	garnet	core	0.857	0.034	7.809	0.388	1.149	0.046	2,212	54
5037A-Mz25-1	matrix	core	0.250	0.015	5.741	0.099	0.325	0.013	1,087	23
5037A-Mz25-2	matrix	core	0.331	0.013	6.569	0.112	0.399	0.014	1,140	21
5037A-Mz25-3	matrix	core	0.392	0.014	5.509	0.096	0.605	0.016	1,877	26
5037A-Mz25-4	matrix	core	0.378	0.013	4.750	0.084	0.625	0.017	2,161	30
5037A-Mz25-5	matrix	core	0.366	0.013	5.605	0.097	0.487	0.015	1,535	25
5037A-Mz25-6	matrix	core	0.407	0.014	4.736	0.084	0.646	0.017	2,195	30
5037A-Mz25-7	matrix	core	0.300	0.013	6.079	0.105	0.464	0.014	1,421	22
5037A-Mz25-8	matrix	core	0.364	0.013	5.505	0.096	0.421	0.016	1,359	26
5037A-Mz25-9	matrix	core	0.252	0.013	5.644	0.098	0.302	0.014	1,026	24
5037A-Mz25-10	matrix	core	0.239	0.013	6.393	0.109	0.353	0.014	1,080	22
5037A-Mz25-11	matrix	core	0.277	0.013	6.944	0.118	0.426	0.015	1,187	23
5037A-Mz25-12	matrix	rim	0.214	0.013	12.938	0.211	0.994	0.021	1,582	19
5037A-Mz25-13	matrix	core	0.355	0.013	5.632	0.098	0.359	0.013	1,153	21
5037A-Mz25-14	matrix	rim	0.232	0.013	12.829	0.209	0.536	0.015	874	14
5037A-Mz25-15	matrix	rim	0.193	0.013	13.277	0.216	1.129	0.023	1,754	21
5037A-Mz23-16	matrix	core	0.199	0.013	9.316	0.155	0.579	0.016	1,271	20
5037A-Mz29-1	garnet	core	0.587	0.015	7.659	0.129	0.862	0.019	1,892	23
5037A-Mz2-1	matrix	core	0.200	0.013	9.983	0.165	0.592	0.016	1,220	18
5037A-Mz2-2	matrix	core	0.250	0.013	10.044	0.166	0.809	0.019	1,610	22
5037A-Mz2-3	matrix	core	0.232	0.013	11.106	0.183	0.898	0.020	1,637	21
5037A-Mz4-1	quartz	core	0.558	0.014	5.206	0.091	0.754	0.018	2,195	28
5037A-Mz20-1	matrix	core	0.336	0.014	9.899	0.164	1.204	0.024	2,298	27
5037A-Mz21-1	matrix	core	0.195	0.013	13.186	0.215	0.703	0.017	1,120	15
5037A-Mz21-2	matrix	core	0.181	0.013	13.669	0.223	0.776	0.018	1,196	16
5037A-Mz15-2	matrix	core	0.204	0.013	12.268	0.201	1.169	0.024	1,939	23
5037A-Mz15-3	matrix	core	0.208	0.013	12.274	0.201	0.984	0.021	1,645	21
5037A-Mz15-4	matrix	core	0.205	0.013	12.097	0.198	0.981	0.021	1,663	21
5037A-Mz15-5	matrix	core	0.196	0.013	12.215	0.200	1.051	0.022	1,764	21
5037A-Mz15-6	matrix	core	0.216	0.013	12.507	0.204	1.002	0.021	1,642	21
5037A-Mz15-7	matrix	core	0.195	0.013	12.823	0.209	1.076	0.022	1,728	22
5037A-Mz15-8	matrix	rim	0.236	0.014	13.797	0.225	1.196	0.024	1,771	21
5037A-Mz15-9	matrix	core	0.201	0.013	12.526	0.205	0.932	0.020	1,536	20
5037A-Mz15-10	matrix	core	0.205	0.013	12.779	0.209	0.948	0.021	1,532	20
5037A-Mz30-1	matrix	rim	0.256	0.014	13.797	0.225	1.196	0.024	1,762	21
5037A-Mz30-2	matrix	core	0.231	0.013	11.282	0.185	0.753	0.018	1,365	18
5037A-Mz30-3	matrix	core	0.239	0.013	8.020	0.135	0.584	0.016	1,441	22
5037A-Mz30-4	matrix	rim	0.250	0.014	13.352	0.218	0.822	0.019	1,270	17
5037A-Mz26-1	quartz	core	0.487	0.014	7.141	0.121	0.850	0.019	2,037	25
5037A-Mz26-2	quartz	core	0.454	0.014	7.124	0.121	0.883	0.020	2,139	26
5037A-Mz32-1	matrix	core	0.226	0.013	10.241	0.169	0.540	0.015	1,082	16
5037A-Mz31-1	garnet	core	0.408	0.014	3.867	0.071	0.527	0.015	2,089	31

Appendix VI-F: U–Th–Pb data plotted on figure 5

Sample	Chronometer	Method	Age (Ma)	error (2 σ)	Analyse	location	domain
1	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	SIMS68	2065	88	Mnz14.1	matrix	core
2	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	SIMS68	2290	255	Mnz14.2	matrix	core
3	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	SIMS68	1779	145	Mnz12.1	matrix	rim
4	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	SIMS68	1760	95	Mnz12.2	matrix	core
5	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	SIMS68	1987	265	Mnz12.3	matrix	core
6	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	SIMS68	1343	208	Mnz13.1	matrix	core
7	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	SIMS68	1762	263	Mnz13.2	matrix	core
8	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	SIMS68	1714	1069	Mnz13.3	matrix	rim
9	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	SIMS68	1990	143	Mnz13.4	matrix	rim
10	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	SIMS68	1976	165	Mnz16.1	quartz	core
11	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	SIMS68	1591	187	Mnz25.1	matrix	core
12	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	SIMS68	1297	84	Mnz25.2	matrix	core
13	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	SIMS68	1146	238	Mnz25.3	matrix	core
14	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	SIMS68	1135	315	Mnz25.4	matrix	core
15	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	SIMS68	1153	384	Mnz25.5	matrix	core
16	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	SIMS68	1157	279	Mnz25-6	matrix	core
17	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	SIMS68	1075	130	Mnz25-7	matrix	core
18	U-Th-Pb	EMP	2220	71	5037-Mnz4-1	garnet	core
19	U-Th-Pb	EMP	2237	69	5037-Mnz4-2	garnet	rim
20	U-Th-Pb	EMP	2075	75	5037-Mnz2-3	quartz	rim
21	U-Th-Pb	EMP	2330	71	5037-Mnz9-1	quartz	core
22	U-Th-Pb	EMP	2435	73	5037-Mnz9-2	quartz	rim
23	U-Th-Pb	EMP	1132	44	5037-Mnz1-2	matrix	core
24	U-Th-Pb	EMP	1838	57	5037-Mnz1-3	matrix	core
25	U-Th-Pb	EMP	2337	71	5037A-Mnz17-1	quartz	rim
26	U-Th-Pb	EMP	2324	69	5037A-Mnz17-2	quartz	core
27	U-Th-Pb	EMP	2177	72	5037A-Mnz17-3	quartz	core
28	U-Th-Pb	EMP	2184	67	5037A-Mnz17-4	quartz	rim
29	U-Th-Pb	EMP	2406	69	5037A-Mnz16-1	quartz	rim
30	U-Th-Pb	EMP	2178	70	5037A-Mnz16-2	quartz	core
31	U-Th-Pb	EMP	1992	66	5037A-Mnz16-3	quartz	core
32	U-Th-Pb	EMP	1985	66	5037A-Mnz16-4	quartz	core
33	U-Th-Pb	EMP	1984	67	5037A-Mnz16-5	quartz	core
34	U-Th-Pb	EMP	2016	62	5037A-Mnz16-6	quartz	rim
35	U-Th-Pb	EMP	1677	68	5037A-Mnz13-1	matrix	rim
36	U-Th-Pb	EMP	1369	44	5037A-Mnz13-2	matrix	core
37	U-Th-Pb	EMP	1529	49	5037A-Mnz13-3	matrix	core
38	U-Th-Pb	EMP	1875	61	5037A-Mnz13-4	matrix	core
39	U-Th-Pb	EMP	2291	71	5037A-Mnz13-5	matrix	core
40	U-Th-Pb	EMP	2002	77	5037A-Mnz13-6	matrix	rim
41	U-Th-Pb	EMP	2174	66	5037A-Mnz13-7	matrix	rim
42	U-Th-Pb	EMP	1952	61	5037A-Mnz12-1	matrix	rim
43	U-Th-Pb	EMP	2292	68	5037A-Mnz12-2	matrix	rim
44	U-Th-Pb	EMP	1807	58	5037A-Mnz12-3	matrix	core
45	U-Th-Pb	EMP	1693	52	5037A-Mnz12-4	matrix	core
46	U-Th-Pb	EMP	1850	59	5037A-Mnz12-5	matrix	core
47	U-Th-Pb	EMP	1769	59	5037A-Mnz12-6	matrix	core

Appendix VI-F (continuation)

48	U-Th-Pb	EMP	1779	57	5037A-Mnz12-7	matrix	core
49	U-Th-Pb	EMP	1953	64	5037A-Mnz12-8	matrix	core
50	U-Th-Pb	EMP	1758	57	5037A-Mnz12-9	matrix	core
51	U-Th-Pb	EMP	1442	49	5037A-Mnz12-10	matrix	core
52	U-Th-Pb	EMP	2162	65	5037A-Mnz12-11	matrix	core
53	U-Th-Pb	EMP	2151	68	5037A-Mnz12-12	matrix	core
54	U-Th-Pb	EMP	2106	65	5037A-Mnz12-13	matrix	rim
55	U-Th-Pb	EMP	1992	59	5037-Mz22-dat1	garnet	core
56	U-Th-Pb	EMP	1980	56	5037-Mz22-dat2	garnet	core
57	U-Th-Pb	EMP	2188	61	5037-Mz17b-dat1	matrix	rim
58	U-Th-Pb	EMP	1867	54	5037-Mz17b-dat2	matrix	rim
59	U-Th-Pb	EMP	1863	50	5037-Mz17b-dat3	matrix	core
60	U-Th-Pb	EMP	1657	53	5037-Mz17b-dat4	matrix	core
61	U-Th-Pb	EMP	1314	45	5037-Mz17b-dat5	matrix	core
62	U-Th-Pb	EMP	1503	47	5037-Mz17b-dat6	matrix	core
63	U-Th-Pb	EMP	1893	54	5037-Mz17b-dat7	matrix	core
64	U-Th-Pb	EMP	1661	51	5037-Mz17-dat1	matrix	core
65	U-Th-Pb	EMP	1622	50	5037-Mz17-dat2	matrix	rim
66	U-Th-Pb	EMP	1357	47	5037-Mz17-dat3	matrix	core
67	U-Th-Pb	EMP	1461	49	5037-Mz17-dat4	matrix	core
68	U-Th-Pb	EMP	1360	48	5037-Mz17-dat6	matrix	core
69	U-Th-Pb	EMP	1553	49	5037-Mz17-dat7	matrix	rim
70	U-Th-Pb	EMP	1840	51	5037-Mz24-dat1	matrix	core
71	U-Th-Pb	EMP	2056	57	5037-Mz9-dat1	garnet	core
72	U-Th-Pb	EMP	2212	50	5037-Mz26-dat1	garnet	core
73	U-Th-Pb	EMP	1087	22	5037A-Mz25-1	matrix	core
74	U-Th-Pb	EMP	1140	21	5037A-Mz25-2	matrix	core
75	U-Th-Pb	EMP	1877	25	5037A-Mz25-3	matrix	core
76	U-Th-Pb	EMP	2161	30	5037A-Mz25-4	matrix	core
77	U-Th-Pb	EMP	1535	23	5037A-Mz25-5	matrix	core
78	U-Th-Pb	EMP	2195	30	5037A-Mz25-6	matrix	core
79	U-Th-Pb	EMP	1421	23	5037A-Mz25-7	matrix	core
80	U-Th-Pb	EMP	1359	26	5037A-Mz25-8	matrix	core
81	U-Th-Pb	EMP	1026	24	5037A-Mz25-9	matrix	core
82	U-Th-Pb	EMP	1080	22	5037A-Mz25-10	matrix	core
83	U-Th-Pb	EMP	1187	22	5037A-Mz25-11	matrix	core
84	U-Th-Pb	EMP	1582	20	5037A-Mz25-12	matrix	core
85	U-Th-Pb	EMP	1153	22	5037A-Mz25-13	matrix	rim
86	U-Th-Pb	EMP	874	14	5037A-Mz25-14	matrix	rim
87	U-Th-Pb	EMP	1754	21	5037A-Mz25-15	matrix	rim
88	U-Th-Pb	EMP	1271	19	5037A-Mz23-16	matrix	core
89	U-Th-Pb	EMP	1892	23	5037A-Mz29-1	garnet	core
90	U-Th-Pb	EMP	1220	18	5037A-Mz2-1	matrix	core
91	U-Th-Pb	EMP	1610	22	5037A-Mz2-2	matrix	rim
92	U-Th-Pb	EMP	1637	21	5037A-Mz2-3	matrix	core
93	U-Th-Pb	EMP	2195	27	5037A-Mz4-1	quartz	core
94	U-Th-Pb	EMP	2298	27	5037A-Mz20-1	matrix	core
95	U-Th-Pb	EMP	1120	15	5037A-Mz21-1	matrix	core
96	U-Th-Pb	EMP	1196	16	5037A-Mz21-2	matrix	core
97	U-Th-Pb	EMP	1939	23	5037A-Mz15-2	matrix	core
98	U-Th-Pb	EMP	1645	21	5037A-Mz15-3	matrix	core
99	U-Th-Pb	EMP	1663	21	5037A-Mz15-4	matrix	core

Appendix VI-F (continuation)

100	U-Th-Pb	EMP	1764	21	5037A-Mz15-5	matrix	core
101	U-Th-Pb	EMP	1642	21	5037A-Mz15-6	matrix	core
102	U-Th-Pb	EMP	1728	21	5037A-Mz15-7	matrix	core
103	U-Th-Pb	EMP	1771	21	5037A-Mz15-8	matrix	rim
104	U-Th-Pb	EMP	1536	20	5037A-Mz15-9	matrix	core
105	U-Th-Pb	EMP	1532	20	5037A-Mz15-10	matrix	core
106	U-Th-Pb	EMP	1762	21	5037A-Mz30-1	matrix	rim
107	U-Th-Pb	EMP	1365	18	5037A-Mz30-2	matrix	core
108	U-Th-Pb	EMP	1441	22	5037A-Mz30-3	matrix	core
109	U-Th-Pb	EMP	1270	17	5037A-Mz30-4	matrix	rim
110	U-Th-Pb	EMP	2037	24	5037A-Mz26-1	quartz	core
111	U-Th-Pb	EMP	2139	27	5037A-Mz26-2	quartz	core
112	U-Th-Pb	EMP	1082	17	5037A-Mz32-1	matrix	core
113	U-Th-Pb	EMP	2089	30	5037A-Mz31-1	garnet	core
114	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	APT82	863	122	Mnz25	matrix	core
115	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	APT82	990	140	Mnz25	matrix	core
116	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	APT82	949	177	Mnz25	matrix	core
117	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	APT82	1117	160	Mnz25	matrix	core
118	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	APT82	1100	187	Mnz25	matrix	core
119	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	APT82	712	121	Mnz25	matrix	core
120	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	APT82	935	164	Mnz25	matrix	rim
121	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	APT82	1092	153	Mnz25	matrix	rim
122	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	APT82	1171	170	Mnz2	matrix	core
123	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	APT82	1099	158	Mnz2	matrix	rim
124	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	APT82	942	156	Mnz2	matrix	rim
125	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	APT82	1122	189	Mnz2	matrix	rim
126	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	APT82	1188	202	Mnz2	matrix	rim
127	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	APT82	931	140	Mnz2	matrix	core
128	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	APT82	1105	256	Mnz17	quartz	rim
129	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1676	95	5037-17b-1	matrix	core
130	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1735	98	5037-17b-2	matrix	core
131	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1201	71	5037-17b-3	matrix	rim
132	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1558	89	5037-17b-4	matrix	core
133	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1747	99	5037-17b-5	matrix	core
134	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1660	95	5037-17b-6	matrix	core
135	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1716	97	5037-17b-7	matrix	core
136	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1753	99	5037-17b-8	matrix	core
137	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1914	109	5037-17b-10	matrix	rim
138	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1811	102	5037-9--1	garnet	core
139	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	2030	113	5037-9--2	garnet	rim
140	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	2207	124	5037A-26-1	quartz	core
141	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	2203	124	5037A-26-2	quartz	core
142	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	2367	131	5037A-26-3	quartz	rim
143	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1734	101	5037A-30-1	matrix	rim
144	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1769	103	5037A-30-2	matrix	rim

Appendix VI-F (continuation)

145	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1354	81	5037A-30-3	matrix	core
146	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1274	77	5037A-30-4	matrix	core
147	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1603	94	5037A-30-5	matrix	rim
148	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1278	77	5037A-32-1	matrix	core
149	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1408	84	5037A-32-2	matrix	rim
150	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1959	111	5037A-31-1	garnet	core
151	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	2019	114	5037A-31-2	garnet	core
152	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1248	76	5037A-21-1	matrix	rim
153	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1236	75	5037A-21-2	matrix	rim
154	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1182	72	5037A-21-3	matrix	core
155	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	2233	123	5037A-27-4	quartz	rim
156	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	2275	126	5037A-15-1	matrix	core
157	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1853	106	5037A-15-2	matrix	core
158	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1824	104	5037A-15-3	matrix	rim
159	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1897	108	5037A-15-4	matrix	core
160	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	2318	127	5037A-20-1	matrix	core
161	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	2301	127	5037A-20-2	matrix	rim
162	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	2269	124	5037A-4-1	quartz	core
163	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	2325	127	5037A-4-2	quartz	rim
164	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1180	70	5037A-2-1	matrix	core
165	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1420	83	5037A-2-2	matrix	core
166	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1821	103	5037A-2-3	matrix	rim
167	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	2267	125	5037A-2-4	matrix	rim
168	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1984	111	5037A-25-1	matrix	rim
169	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1770	100	5037A-25-3	matrix	rim
170	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1404	82	5037A-25-4	matrix	rim
171	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1608	93	5037A-25-5	matrix	rim
172	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1151	69	5037A-25-6	matrix	core
173	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1276	75	5037A-25-7	matrix	core
174	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1284	75	5037A-25-8	matrix	core
175	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1208	71	5037A-25-9	matrix	core
176	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1149	68	5037A-25-10	matrix	core
177	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	2174	119	5037A-6-1	sillimanite	core
178	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1070	64	5037A-24-1	matrix	core
179	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1466	86	5037A-24-2	matrix	core
180	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1260	74	5037A-23-1	matrix	rim
181	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1334	78	5037A-23-2	matrix	rim
182	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	2099	114	5037A-29-1	garnet	rim
183	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1596	99	5037-27-1	matrix	core
184	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1792	119	5037-27-2	matrix	core
185	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1787	110	5037-27-3	matrix	core
186	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	2335	128	5037-26-1	garnet	core
187	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	2373	130	5037-26-2	garnet	core

Appendix VI-F (continuation)

188	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1888	108	5037-22-1	garnet	rim
189	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1937	110	5037-22-2	garnet	rim
190	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1640	96	5037-22-3	garnet	core
191	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1842	105	5037-22-4	garnet	rim
192	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1416	83	5037-17-1	matrix	core
193	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1625	94	5037-17-2	matrix	core
194	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1598	93	5037-17-3	matrix	rim
195	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1879	108	5037-17-4	matrix	rim
196	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1750	100	5037-17-5	matrix	core
197	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1744	101	5037-24-1	matrix	rim
198	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1613	95	5037-24-2	matrix	core
199	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1510	89	5037-25-1	matrix	rim
200	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1543	90	5037-25-2	matrix	rim
201	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1996	112	5037-28-1	garnet	core
202	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Laser68	1948	110	5037-28-2	garnet	core
203	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1734	110	5037-17b-1	matrix	core
204	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1747	110	5037-17b-2	matrix	core
205	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1216	78	5037-17b-3	matrix	rim
206	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1651	105	5037-17b-4	matrix	core
207	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1809	114	5037-17b-5	matrix	core
208	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1738	110	5037-17b-6	matrix	core
209	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1857	117	5037-17b-7	matrix	core
210	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1805	114	5037-17b-8	matrix	core
211	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1516	96	5037-17b-10	matrix	rim
212	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1909	120	5037-9--1	garnet	core
213	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	2055	129	5037-9--2	garnet	rim
214	$^{206}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	2204	142	5037A-26-1	quartz	core
215	$^{206}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	2231	143	5037A-26-2	quartz	core
216	$^{206}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	2415	154	5037A-26-3	quartz	rim
217	$^{206}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1787	116	5037A-30-1	matrix	rim
218	$^{206}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1726	112	5037A-30-2	matrix	rim
219	$^{206}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1373	90	5037A-30-3	matrix	core
220	$^{206}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1340	88	5037A-30-4	matrix	core
221	$^{206}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1591	103	5037A-30-5	matrix	rim
222	$^{206}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1309	86	5037A-32-1	matrix	core
223	$^{206}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1404	92	5037A-32-2	matrix	rim
224	$^{206}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1958	126	5037A-31-1	garnet	core
225	$^{206}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	2045	131	5037A-31-2	garnet	core
226	$^{206}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1170	77	5037A-21-1	matrix	rim
227	$^{206}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1161	76	5037A-21-2	matrix	rim
228	$^{206}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1127	74	5037A-21-3	matrix	core
229	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	2356	150	5037A-27-4	quartz	rim
230	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	2291	146	5037A-15-1	matrix	core

Appendix VI-F (continuation)

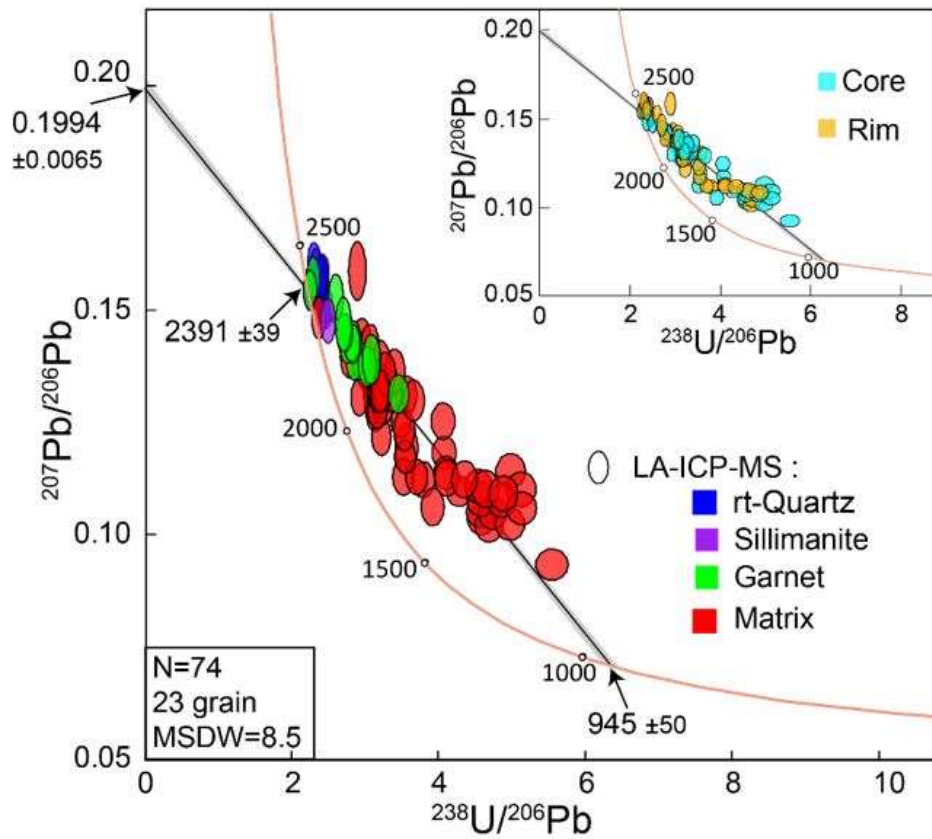
231	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1872	120	5037A-15-2	matrix	core
232	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1727	111	5037A-15-3	matrix	rim
233	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1943	125	5037A-15-4	matrix	core
234	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	2391	152	5037A-20-1	matrix	core
235	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	2285	145	5037A-20-2	matrix	rim
236	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	2304	146	5037A-4-1	quartz	core
237	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	2361	150	5037A-4-2	quartz	rim
238	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1388	90	5037A-2-1	matrix	core
239	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1790	115	5037A-2-2	matrix	core
240	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1854	119	5037A-2-3	matrix	rim
241	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	2107	134	5037A-2-4	matrix	rim
242	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1836	118	5037A-25-1	matrix	rim
243	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1826	117	5037A-25-3	matrix	rim
244	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1328	86	5037A-25-4	matrix	rim
245	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1432	92	5037A-25-5	matrix	rim
246	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1287	83	5037A-25-6	matrix	core
247	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1178	77	5037A-25-7	matrix	core
248	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1402	91	5037A-25-8	matrix	core
249	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1252	81	5037A-25-9	matrix	core
250	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1341	87	5037A-25-10	matrix	core
251	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	2130	135	5037A-6-1	sillimanite	core
252	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1138	74	5037A-24-1	matrix	core
253	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1425	92	5037A-24-2	matrix	core
254	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1308	85	5037A-23-1	matrix	rim
255	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1371	88	5037A-23-2	matrix	rim
256	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	2158	137	5037A-29-1	garnet	rim
257	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1493	96	5037-27-1	matrix	core
258	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1656	108	5037-27-2	matrix	core
259	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1674	107	5037-27-3	matrix	core
260	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	2376	149	5037-26-1	garnet	core
261	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	2438	152	5037-26-2	garnet	core
262	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1942	123	5037-22-1	garnet	rim
263	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1918	122	5037-22-2	garnet	rim
264	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1756	112	5037-22-3	garnet	core
265	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1969	124	5037-22-4	garnet	rim
266	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1473	95	5037-17-1	matrix	core
267	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1714	109	5037-17-2	matrix	core
268	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1403	90	5037-17-3	matrix	rim
269	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1541	99	5037-17-4	matrix	rim
270	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1803	115	5037-17-5	matrix	core
271	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1759	112	5037-24-1	matrix	rim
272	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1588	102	5037-24-2	matrix	core
273	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1517	98	5037-25-1	matrix	rim

Appendix VI-F (continuation)

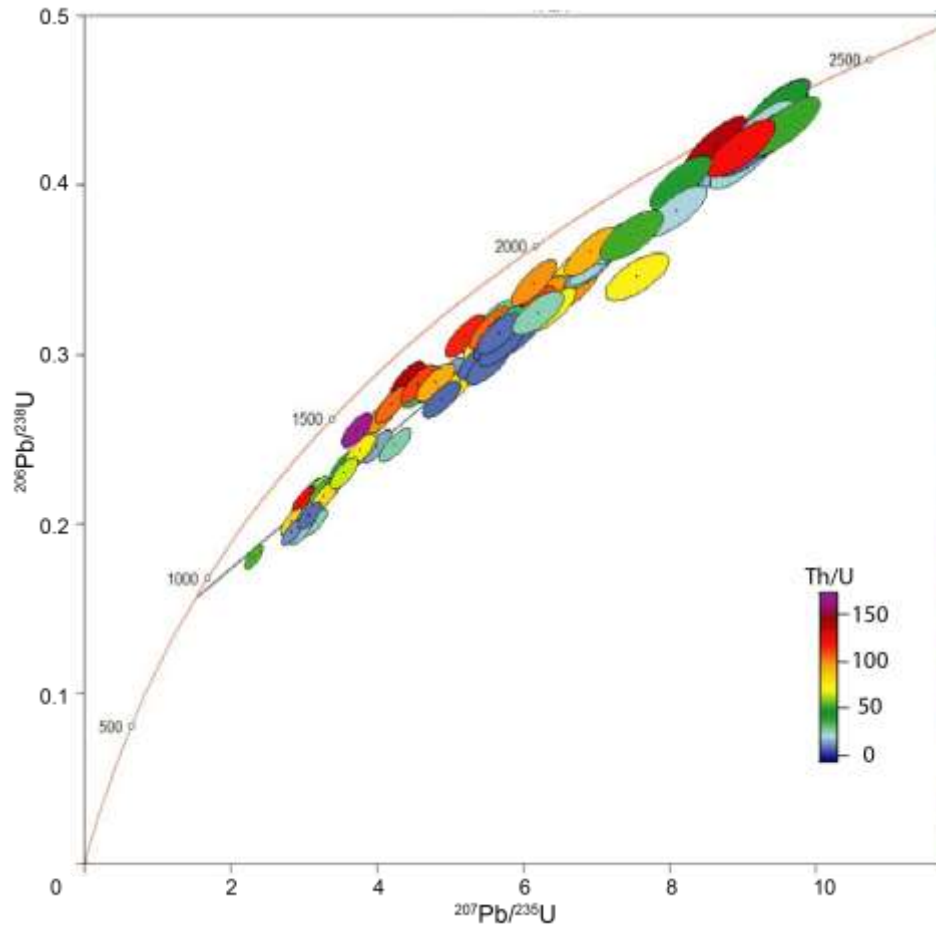
274	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1562	100	5037-25-2	matrix	rim
275	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	2070	131	5037-28-1	garnet	core
276	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	Laser82	1998	127	5037-28-2	garnet	core
277	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	TIMS68	1689	21	TIMS1	postD3	grain
278	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	TIMS68	1685	21	TIMS2	postD3	grain
279	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	TIMS68	1673	21	TIMS3	postD3	grain
280	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	TIMS68	1658	20	TIMS4	postD3	grain
281	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	TIMS68	1550	19	TIMS5	postD3	grain
282	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	TIMS68	1545	19	TIMS6	postD3	grain
283	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	TIMS68	2220	26	TIMS7	GtQz	grain
284	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	TIMS68	2157	26	TIMS8	GtQz	grain
285	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	TIMS68	2102	25	TIMS9	GtQz	grain
286	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	TIMS68	2136	25	TIMS10	GtQz	grain

Appendix VI-G: Complementary figures of U–Th–Pb geochronology

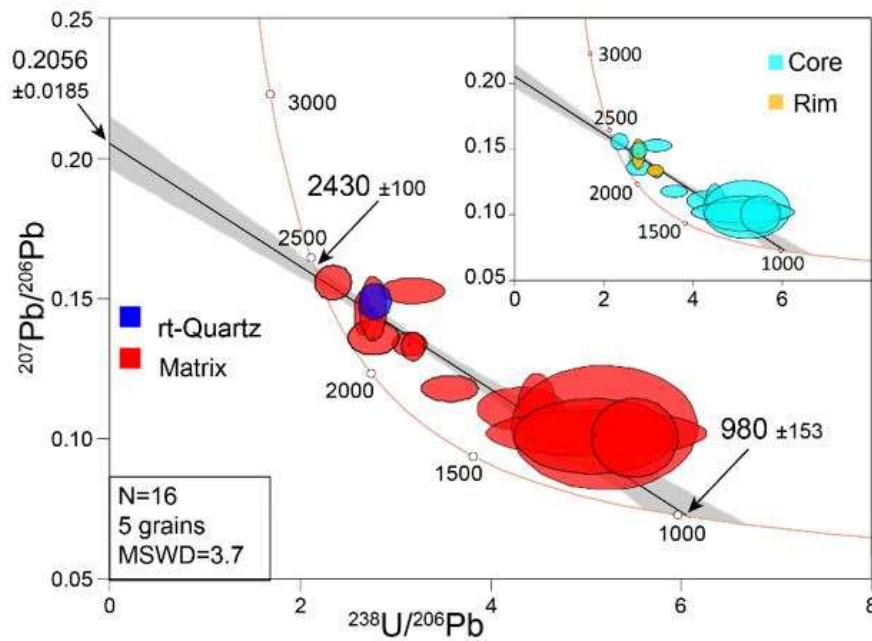
Appendix G.1 Tera-Wasserburg diagram of the LA-ICP-MS data discriminate by the textural position of monazite or by the analyzed domain (core or rim) in the grain (inset)



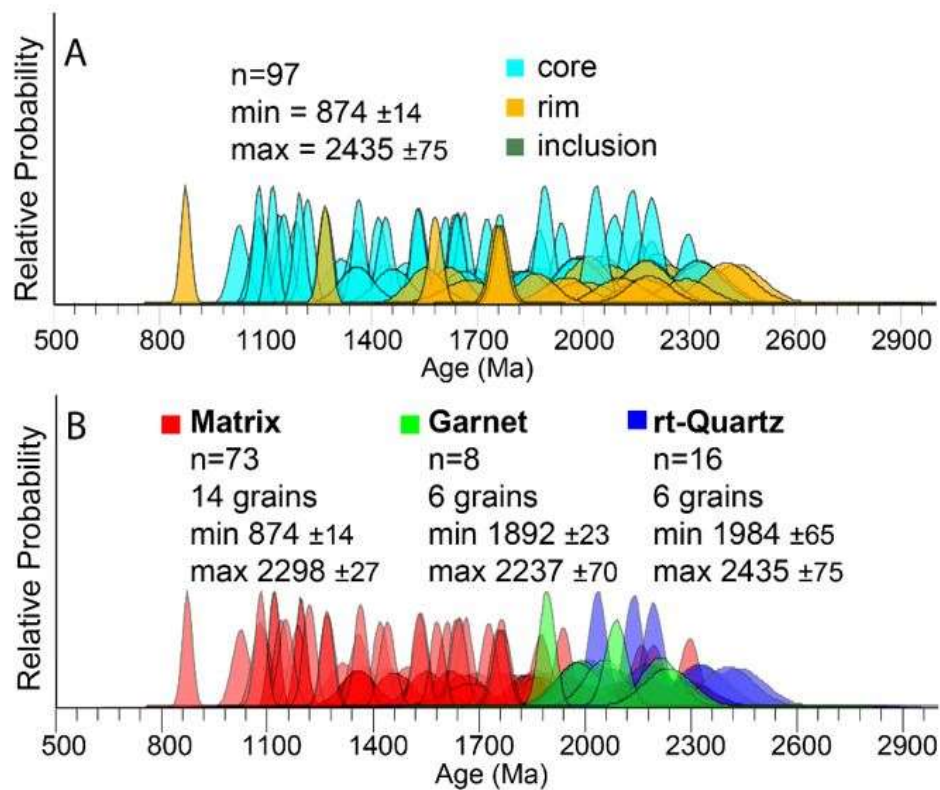
Appendix G.2 Concordia diagram of the LA-ICP-MS data discriminate by the Th/U ratio calculated from LA-ICP-MS analyses



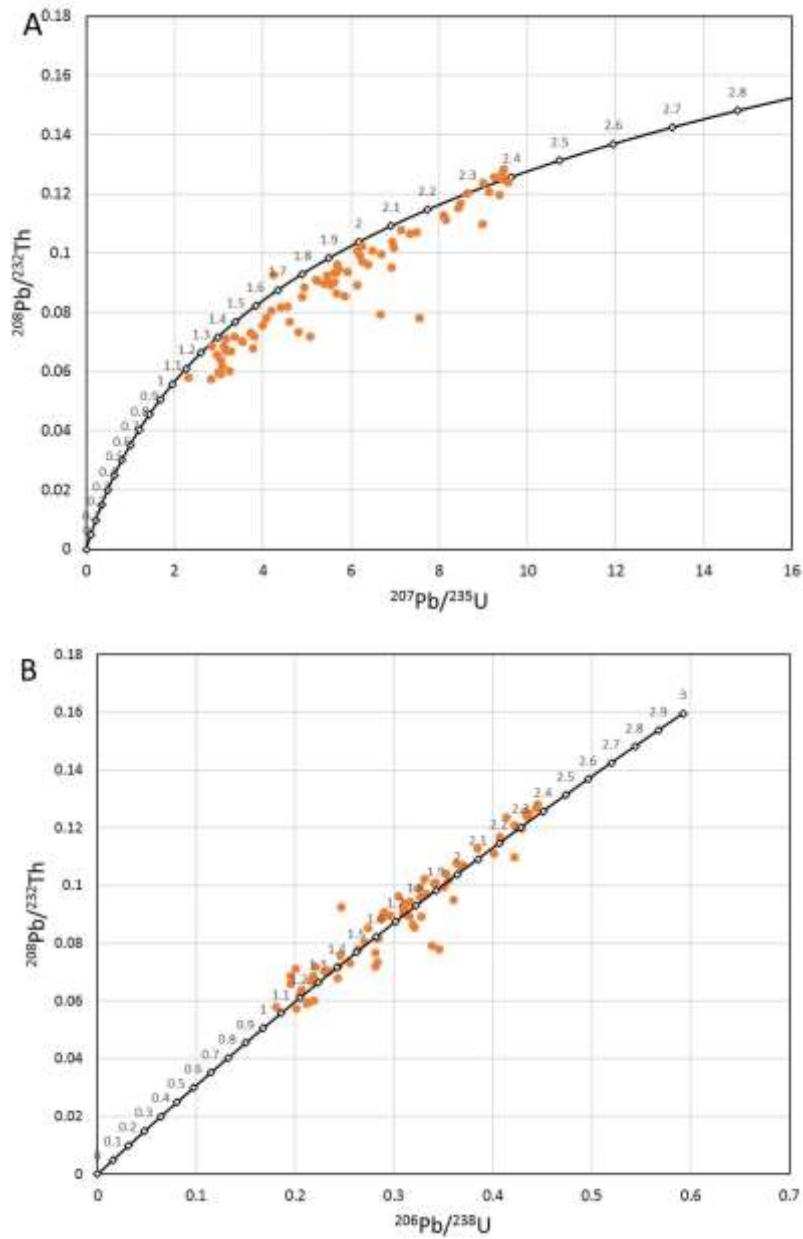
Appendix G.3 Tera-Wasserburg diagram of the SIMS data discriminated by the textural position of monazite and by the core rim domain (inset)



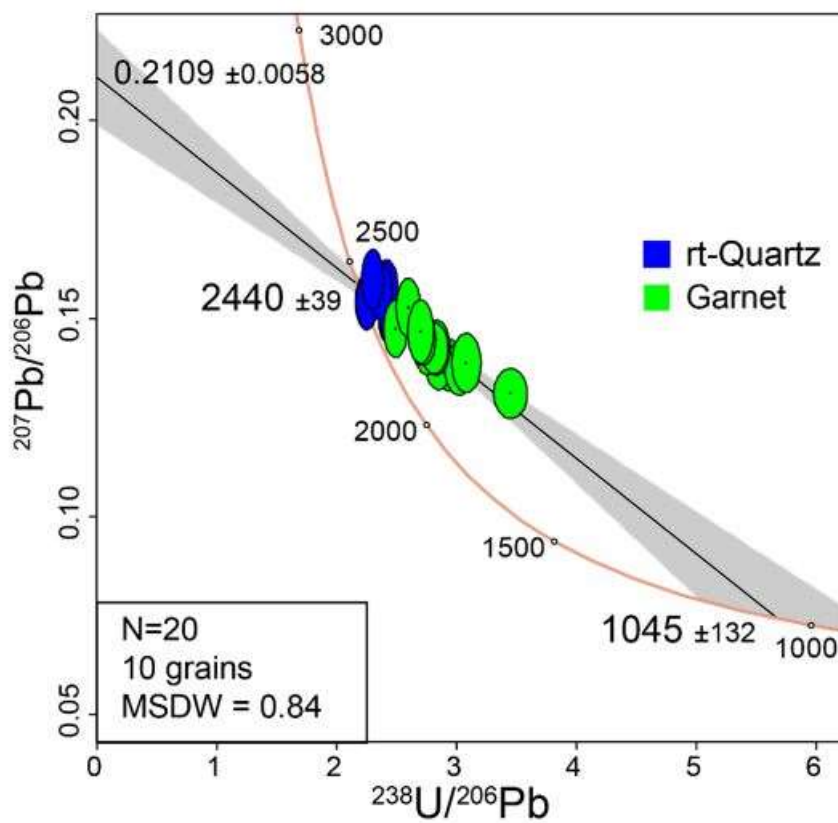
Appendix G.4 U–Th–Pb chemical dating of monazite showing the spreading of dates either colored by the location of analyzes (core or rim, A) or by the textural position of monazite (B)



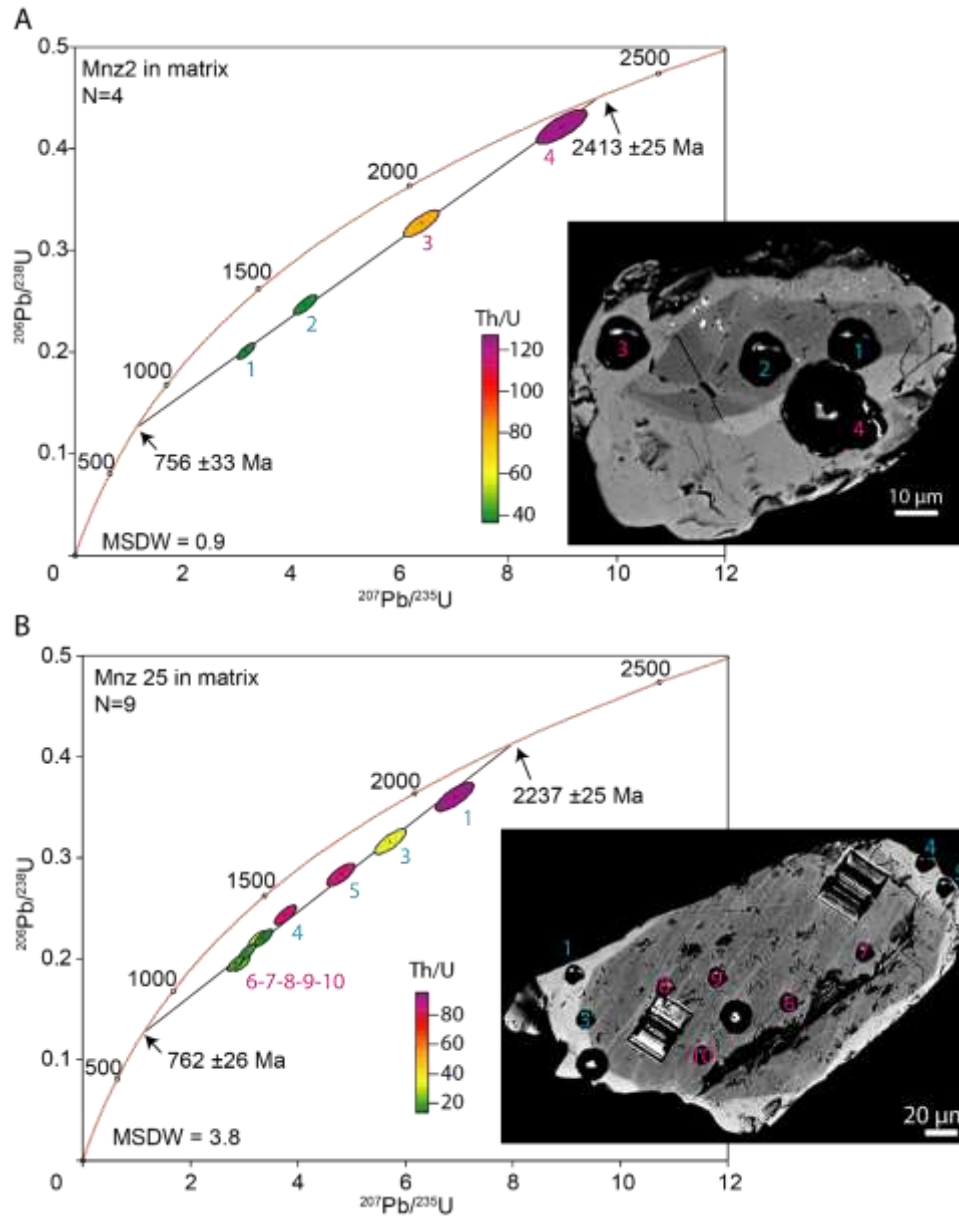
Appendix G.5 U–Pb Th–Pb concordia diagrams for the all dataset from LA-ICP-MS analyses. A: $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$. B: $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$



Appendix G.6 Tera-Wasserburg diagram of LA-ICP-M data of monazite hosted in rt-quartz and garnet



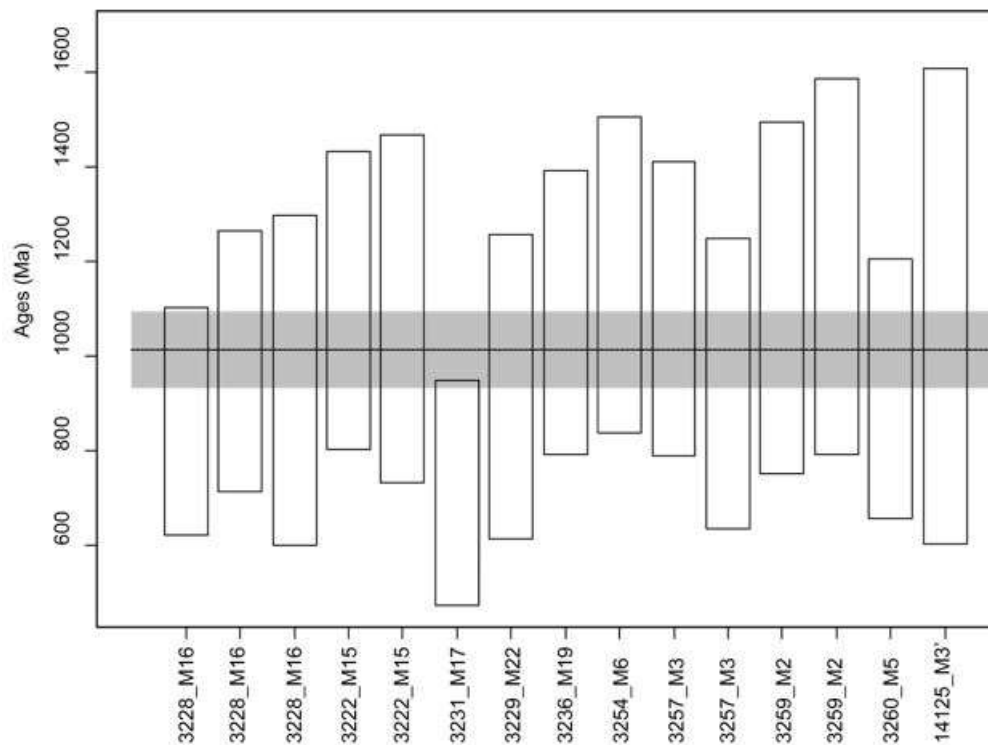
Appendix G.7 Concordia diagram of Mnz2 (A), Mnz25 (B) with Th/U ratio calculated from LA-ICP-MS analyses



Appendix G.8 APT $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ ages obtained on monazite. Several ages have been calculated along tips in volume of ca. $0.0005 \mu\text{m}^3$

monazite grain	tip	corrected $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	2σ	Age (Ma)	2σ
		0.0436	0.0063	863	122
	3228_M16 core	0.0502	0.0073	990	140
		0.0481	0.0092	949	177
Mnz25 (in matrix)	3222_M15 core	0.0568	0.0084	1117	160
		0.0559	0.0098	1100	187
	3231_M17 core	0.0359	0.0062	712	121
	3229_M22 rim	0.0473	0.0085	935	164
	3236_M19 rim	0.0555	0.0080	1092	153
	3254_M6_core	0.0596	0.0090	1171	170
	3257_M3 rim	0.0559	0.0083	1099	158
Mnz2 (in matrix)		0.0477	0.0081	942	156
	3259_M2 rim	0.0571	0.0099	1122	189
		0.0605	0.0106	1188	202
	3260_M5 core	0.0471	0.0073	931	140
Mnz17 (in rt-qz)	14125_M3' zonation	0.0562	0.0127	1105	256
Mean (MSWD = 0.72)		0.0518	0.0137	1021	263
Mean for tips from the core (MSWD = 1.04)		0.0497	0.0156	979	301
Mean for tips from the rim (MSWD = 0.34)		0.0540	0.0107	1063	205

Appendix G.9 Atom probe $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ ages with the 2σ errors (vertical white boxes) and the mean at 1021 Ma (horizontal grey box) with the 1σ error



Appendix VI-H: Th–Pb APT datase

	3228_High_Th	3228_High_Th	3228_Low_Th	3222_1	3222_2	3231	3229	3236	3254	3257_B_ottom	3257_Top	3259_ottom	3259_Top	3260	14125
M/AM10 O2	547.5	548.1	529.0	554.9	536.4	555.7	532.8	545.6	540.9	548.9	533.6	559.7	534.0	558.1	519.2
2 sigma	1.4	1.5	2.0	1.5	1.8	2.2	2.2	1.6	1.4	1.9	2.1	2.2	2.2	1.7	3.1
208Pb*/ThO++*	0.080	0.092	0.102	0.100	0.112	0.063	0.097	0.104	0.115	0.102	0.097	0.121	0.123	0.081	0.129
2 sigma	0.002	0.002	0.004	0.003	0.004	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003	0.004	0.003	0.007
Predicted 208/232	0.044	0.050	0.048	0.057	0.056	0.036	0.047	0.056	0.060	0.056	0.048	0.057	0.061	0.047	0.056
Uncertainty 2σ	0.006	0.007	0.009	0.008	0.010	0.006	0.009	0.008	0.009	0.008	0.008	0.010	0.011	0.007	0.013
Predicted age	863	990	949	1117	1100	712	935	1092	1171	1099	942	1122	1188	931	1105
Uncertainty 2σ	122	140	177	160	187	121	164	153	170	158	156	189	202	140	256

Chapitre VII. Caractérisation minéralogique multi-échelles des monazites du complexe Archéen de Napier (Antarctique)

Abstract	234
1. Introduction.....	235
2. Geological background	237
3. Methods.....	238
3.1. Scanning electron microscopy (SEM), electron micro probe (EMP) and electron backscatter diffraction (EBSD)	238
3.2. Transmission electron microscopy (TEM)	239
3.3. Atom probe tomography (APT)	240
4. Results.....	240
4.1. Petrographic description	240
4.2. Textural characterization of monazite at the microscale	241
4.3. Monazite composition at the microscale	247
4.4. Nanoscale characterization	249
4.5. Results integration	262
5. Discussion.....	265
5.1. Previous work on monazite crystals from 5037 sample	265
5.2. Formation of Th-rich network through fluid pathways	266
5.3. Monazite replacement mechanism and formation of Pb-bearing nanoinclusions 267	267
5.4. Formation of clusters	271
5.5. Pb mobility	273
6. Conclusions.....	274
References	276
Supplementary Materials.....	281

Ce chapitre correspond à un article en fin de préparation et qui sera soumis au journal *Contributions to Mineralogy and Petrology*. Cet article a pour but d'identifier les mécanismes minéralogiques qui contrôlent la mobilité des éléments dans la monazite et qui sont à l'origine des perturbations isotopiques U–Th–Pb mesurées. L'étude se base sur des observations texturales et des analyses de l'échelle micro- à nanométrique à travers de l'imagerie au MEB, des analyses chimiques à la microsonde, des observations et analyses au MET ainsi que des analyses en SAT. Cette fine caractérisation permet de mettre en évidence une diversité de structures différenciées sur la base d'observations texturales, chimiques et minéralogiques qui reflètent différents mécanismes de formation. A l'échelle micrométrique, les monazites présentent des domaines chimiques qui correspondent à des variations de compositions primaires préservées. Certaines monazites présentent des enrichissements en Th sous la forme de structures planaires qui forment un réseau interconnecté et correspondent à des témoins de circulations de fluides sous contrôle cristallographique. Les grains de monazite contiennent des inclusions sub-micrométriques qui correspondent à des galènes (PbS) ou des oxydes de Pb associées à des phases silicatées amorphes. Les analyses et observations à l'échelle nanométrique permettent d'interpréter que leur formation est liée à un mécanisme de remplacement de la monazite primaire par une monazite secondaire. Les inclusions identifiées précipitent au front de réaction. Des nanodomains de quelques nanomètres et très riches en Pb sont également mis en évidence et correspondent à des domaines particuliers dans le réseau cristallin de la monazite et non à des phases distinctes. La mobilité et le piégeage du Pb dans ces zones préférentielles est associé aux mécanismes liés à la décroissance radioactive des éléments U et Th. Cette étude met en évidence différentes nanostructures et présente de nouvelles données sur les mécanismes de mobilité des éléments dans la monazite avec des implications sur l'utilisation de la monazite en tant que géochronomètre.

Mechanisms of element mobility (Th, Pb) revealed by multiscale characterization of complex monazite result in diversity of nanofeatures

M.J. Turuani^{*1}(0000-0002-8955-2674), A-M. Seydoux-Guillaume¹(0000-0002-9921-4695), A.T. Laurent¹(0000-0002-6202-2788), S.M. Reddy^{2,3}(0000-0002-4726-5714), S.L. Harley⁴(0000-0002-1903-939X), D. Fougereuse^{2,3}(0000-0003-3346-1121), D. Saxey³(0000-0001-7433-946X), S. Reynaud⁵, W. Rickard³(0000-0002-8118-730X), S. Gouy⁶, P. De Parseval⁶(0000-0003-4061-7526).

*corresponding author: marion.turuani@univ-st-etienne.fr

¹Univ Lyon, UJM, UCBL, ENSL, CNRS, LGL-TPE, F-42023, Saint Etienne, France

²School of Earth and Planetary Sciences, Curtin University, Perth, Western Australia 6845, Australia

³Geoscience Atom Probe, John de Laeter Centre, Curtin University, Perth, Western Australia 6845, Australia

⁴School of Geosciences, University of Edinburgh, Edinburgh EH9 3FE, UK

⁵Univ Lyon, UJM-Saint-Etienne, CNRS, Laboratoire Hubert Curien UMR 5516, F-42023 Saint-Etienne, France

⁶Géosciences Environnement Toulouse, GET/OMP (CNRS, UT3, IRD, CNES), Toulouse, France

Abstract

Understanding radionuclides mass transfer mechanisms in monazite (LREEPO₄), from the micro- to the nanoscale is critical to use monazite as a robust U–Th–Pb geochronometer. A detailed multi-scale characterization of complex monazite from the ultra-high temperature Archean Napier Complex explores the mechanisms of Th and Pb mobility during metamorphism. At the microscale, chemical variations in monazite, controlled by huttonite substitution ($\text{Th}/\text{U}^{4+} + \text{Si}^{4+} = \text{REE}^{3+} + \text{P}^{5+}$), result in core-rim(s) textures, growth zoning and oscillatory zoning features which appear to reflect primary growth during crystallisation. Some monazite display Th-rich linear features that crosscut the oscillatory zoning, forming a wide and irregular first-order network, and a finer second-order mesh. These networks are interpreted as resulting from fluid ingress along crystallographically-controlled pathways. Pb-bearing nanoscale inclusions ($20 < \text{Ø} < 1 \text{ }\mu\text{m}$) are present in all monazite grain and correspond to galena (PbS) or Pb-oxides (Pb₂O₃). These are associated with nanoporosity filled by amorphous phases composed of spatially decoupled Ca and Si, or Si-glass composed of $\text{Si} \pm \text{Mg} \pm \text{Al} \pm \text{Fe} \pm \text{Na}$, or phases composed of Fe-S. These are interpreted as precipitates formed in monazite crystals during pseudomorphic replacement under fluids interaction related to later geological events. Smaller nanoscale features termed ‘clusters’ ($\text{Ø} < 10 \text{ nm}$) are also present. They contain $\text{Pb} \pm \text{Si} \pm \text{Ca}$, and correspond to particular crystallographic domains within the monazite crystal lattice rather than distinct phases. Cluster formation is interpreted to be the result of Pb^* accumulation and trapping in radiation defects during the recovery of the lattice through the mechanism of self α -healing. The micro and nanoscale features indicate different active mechanisms for the mobility of elements used for geochronology studies.

Keywords: monazite – element mobility – Pb-bearing nano-inclusions – clusters – multi-scale characterization – atom probe tomography

1. Introduction

One assumption for the use of minerals as geochronometer is that element U, Th and especially their decay product Pb are immobile within the lattice overtime and that analysed domain is homogeneous at the scale of analysis. However, occurrences of Pb mobility have been reported in geochronometers coming from polymetamorphic contexts leading to the formation of nanoscale inclusions (Seydoux-Guillaume et al. 2003, 2019; Kusiak et al. 2015; Fougrouse et al. 2018) or nanoscale heterogeneous domains within the crystallographic lattice (Valley et al. 2014, 2015; Peterman et al. 2016; Verberne et al. 2020; Černok et al. 2021). The presence of such features implies heterogeneity in the analytical volume with conventional dating methods (e.g. laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, LA-ICP-MS) with potential impact on the calculated dates, which may result in apparently disturbed dataset (Seydoux-Guillaume et al. 2003; Kusiak et al. 2013a, 2015; Peterman et al. 2016).

Element mobility in minerals is controlled by diffusion or chemical reactions. The efficacy of these mechanisms depends on several external parameters (temperature, deformation, fluid and rock compositions) and internal factors (composition, amorphization). Evidence of mineralogical processes that affect geochronometers and that induce element mobility may be recorded within the crystal. By using transmission electron microscopy (TEM) and atom probe tomography (APT), several studies have demonstrated the benefits of studying geochronometers at the nanoscale to address broader issues of element mobility for example in zircon (Utsunomiya et al. 2004; Kusiak et al. 2015, 2019; Valley et al. 2015; Peterman et al. 2016, 2019; Piazzolo et al. 2016; Whitehouse et al. 2017), monazite (Seydoux-Guillaume et al. 2003, 2019; Fougrouse et al. 2018, 2021b, a), rutile (Verberne et al. 2020) or baddeleyite (White et al. 2017). Depending on the geological events that have affected the host rocks and geochronometers (e.g. thermal event, deformation), their characterisation may allow a refined understanding of the processes involved in element mobility.

In monazite, diffusion-controlled element mobility is generally inefficient at the grain scale (~6 Ga to completely reset a 10 μm size grain at ~800°C) at most crustal temperatures (Cherniak et al. 2004; Gardés et al. 2006, 2007). However, at the nanoscale, studies have highlighted that Pb mobility in monazite involving diffusion favour by thermal event may result in Pb-rich exsolutions (Fougerouse et al. 2018; Seydoux-Guillaume et al. 2019) or leading to Pb expulsion during crystal-plastic deformation (Fougerouse et al. 2021b, a). In the presence of fluids, chemical reaction that occurs through dissolution-precipitation mechanism can result either in pseudomorphic replacement of pre-existing monazite (Grand'Homme et al. 2018) or reprecipitation and new growth of monazite (Seydoux-Guillaume et al. 2002a). The replacement mechanism involves the migration of reaction fronts between monazite and its external environment, in particular with infiltrating fluids which may occupy nano-channels in the mineral (Harlov et al. 2005; Grand'Homme et al. 2018; Budzyń et al. 2021). These nano-channels may then act as the loci for mineral-fluid chemical exchanges that by feedback then leads to the creation of further nanoporosity, enhanced fluid infiltration, entrapment of fluid inclusions (Putnis 2002; Harlov et al. 2005, 2007; Putnis et al. 2005; Grand'Homme et al. 2018; Varga et al. 2020; Budzyń et al. 2021), and crystallization of new nanoscale phases (Harlov et al. 2005, 2011; Budzyń et al. 2021). Thus, nanoscale heterogeneities may indicate the prevalence of a specific mechanism for its formation. In turn, nanoscale heterogeneities may significantly affect the use of monazite for geochronological studies. Understanding mechanism(s) that controlled element mobility in geochronometer is a key to interpret such data.

This study investigates discordant monazite grains from a polymetamorphic garnet-rich paragneiss from Zircon Point in the Archaean Napier Complex of Enderby Land, East Antarctica (Black et al. 1984) where nanocrystals of galena (PbS) have already been documented (Turuani et al., 2021). The aim of this study is to explore the mechanisms and

conditions responsible for the formation of nanoscale features in complex monazite grains. This study has implications to understanding how monazite interacts with its evolving host rock environment and enables more robust interpretation of geochemical data from other complex monazite subjected to high-grade metamorphism (e.g. Madagascar; Seydoux-Guillaume et al. 2003).

2. Geological background

The studied sample is an Archean granulite from Zircon Point, located in Casey Bay in the Napier Complex, East Antarctica (Fig. 1A, B). The region underwent a complex geological history, with a major ultra-high temperature (UHT) event (1050 – 1120°C, 7 – 11 kbar) at *ca.* 2.58 – 2.48 Ga (Harley and Motoyoshi 2000; Hokada et al. 2004; Kelly and Harley 2005; Harley 2016; Clark et al. 2018) followed by isobaric cooling (< 800°C) (Harley 1985; Harley and Black 1987; Kelly and Harley 2005; Fig. 1C). The principal pervasive deformation structures and mineral parageneses at Zircon Point are related to this late-Archean UHT event and its immediate aftermath. The Casey Bay area is further affected by an overprinting of the gneissic foliation by localized upright mylonitic shear zones (Sheraton et al. 1980; Black et al. 1983b, a, 1987; Sandiford and Wilson 1983; Sandiford 1985) that are inferred to be related to the *ca.* 1 Ga Rayner Structural Episode (Kelly et al. 2000, 2002; Halpin et al. 2005; Horie et al. 2016). This overprint results in spatially focused and variable retrogression under amphibolite conditions (Fig. 1C) and is marked by the partial resetting of monazite (Black et al. 1984; Asami et al. 2002) and zircon (Black et al. 1983b) at 1.09 Ga. Paleoproterozoic and late Mesoproterozoic doleritic dykes intrude the Napier Complex (Sheraton et al. 1980; Sheraton and Black 1982) in the Casey Bay region, whilst the youngest post-deformational intrusive is a *ca.* 0.53 Ga granitic pegmatites (Sheraton et al. 1980; Black et al. 1983b; Grew et al. 2001).

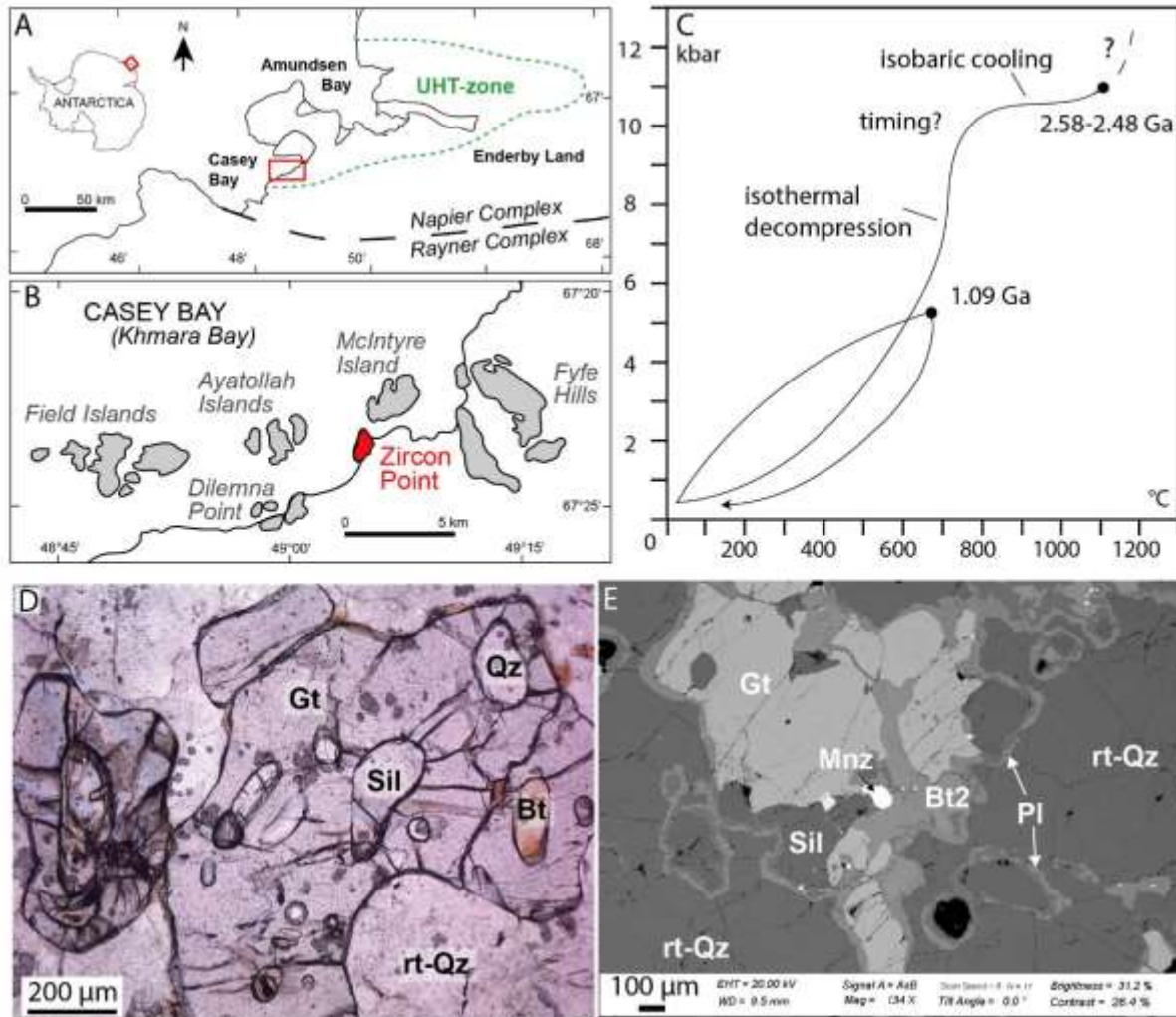


Figure VII-1: A, B: Maps location of Casey Bay in the Napier Complex (A) and the emplacement of Zircon Point in Casey Bay (B). C: Pressure-Temperature-timing diagram illustrating the metamorphic conditions evolution of the studied 5037 sample from Black et al., 1984 and Turuani et al., 2021. D: Optical microphotograph of 5037 sample showing rutilated quartz and fractured garnet containing inclusions of sillimanite, quartz and biotite. E: Scanning electron microscopy (SEM) in back scattered electron (BSE) imaging showing fractured garnet, sillimanite and rutilated quartz, the plagioclase corona surrounding garnet and sillimanite (black arrows) and the breakdown of garnet in secondary biotite (Bt2). A grain of monazite corresponds to the grain MzA15. Bt = biotite, Bt2 = secondary biotite Gt = garnet, Mnz = monazite, Qz = quartz, rt-Qz = rutilated quartz, Sil = sillimanite.

3. Methods

3.1. Scanning electron microscopy (SEM), electron micro probe (EMP) and electron backscatter diffraction (EBSD)

Petrographic features were observed using optical microscopy. Textural and essential chemical features of the monazite were examined using the scanning electron microscope with

field emission gun SEM-FEG Zeiss supra 55vp, equipped with energy dispersive spectroscopy (EDS) and back scattered electron (BSE) detectors, operated at 20 kV, hosted at the ENS in Lyon (France). Electron micro probe analyser (EMPA) for quantitative analyses and chemical mapping was carried out using a CAMECA SXFive at the Micro-characterization center R. Castaing in Toulouse (France), under analytical conditions of 15 kV and 20 nA for quantitative analyses and 15 kV and 40 nA with a step size of 1 μm for chemical mapping of MzA2, Mnz25, MzA30, Mz17, Mz17b and Mnz12 (Supplementary Data 2 Fig. S6-11) while chemical mapping of Mnz13 (Fig. 3D and Supplementary Data 2 Fig. S5) was carried out using a CAMECA SXFive FE under condition of 7 kV and 102 nA.

Electron backscatter diffraction analyses (EBSD) were undertaken on Mnz13 using a Tescan Lyra3 FIB-SEM, hosted in the John de Laeter Centre at Curtin University, and equipped with an EBSD detector, under conditions of 20 kV and 149 μA , with a step size of 0.07 μm , a spot size of 27 nm, a beam intensity of 16 and a working distance of 12.5 mm.

3.2. Transmission electron microscopy (TEM)

Five TEM-foils were prepared in three monazite crystals (Mnz25, Mnz4 and Mnz17) using a FIB/SEM Thermo Fisher Scientific FEI Helios Nanolab 600i instrument hosted by MANUTECH USD platform, at the Hubert Curien lab in Saint-Etienne (France). FIB-foils were observed on a NeoARM200F Cold FEG-TEM owned by the *Consortium Lyon Saint-Etienne de Microscopie* (FED 4092) and hosted on the Manufacture campus within the Hubert Curien Laboratory in Saint-Etienne. This instrument is fitted with a cold-field emission gun and equipped with the latest generation of spherical aberration corrector on the condenser lenses. It is also equipped with a wide-angle EDS spectrometer SDD CENTURIO-X from JEOL, two STEM detectors (JEOL and Gatan annular dark and bright field), and an electron energy-loss

spectrometer EELS (Gatan GIF Quantum ER). Analyses were operated at 200 kV. A Gaussian low-pass filter for noise reduction was applied to high-magnification STEM image (Fig.7D)

3.3. Atom probe tomography (APT)

Eleven atom probe tips were lifted-out from three monazite crystals (Mnz25, MzA2, Mnz17) and prepared using the Tescan Lyra3 dual Ga⁺ FIB-SEM at Curtin University. More detailed process for the lift-out and targeting methods are described in Thompson et al. (2007) and Rickard et al (2020). Atom probe analyses were conducted at the Geoscience Atom Probe Facility at Curtin University, Perth, Australia. Data were collected on a Cameca LEAP4000X HR instrument, set to a base specimen temperature of 60 K and detection rate of 0.01 atoms/pulse (1%). In order to optimize acquisition, field evaporation was controlled by a UV laser ($\lambda=355$ nm) pulsed at 125 kHz with a pulse energy of 300 pJ for monazite and 30 pJ for galena. Data from atom probe specimens were collected and IVAS v3.8.4 software was used for data processing. Both atomic and molecular ions, with charge states of 1+ to 3+ were identified in the time-of-flight spectrometry mass/charge spectra (Supplementary Data 2 Fig. S12). For reconstructing the atom probe data an evaporation field of 27.02 V/nm and an atomic average for monazite of 0.01245 nm³/atom were used following the recommendations of Fougrouse et al. (2021c). More details are available in the Supplementary Data 1.

4. Results

4.1. Petrographic description

The studied rock (5037) is a garnet-rich migmatitic paragneiss which preserves an excellent high-grade layer-parallel fabric defined by both variations in mineral modes and the parallel elongation of ribbon- or lozenge-shaped rutilated quartz grains and ovoid garnet (Black et al. 1983b, 1984). The mineralogy (Fig. 1D, E, Supplementary Data 2 Fig. S1) is dominated by rutilated quartz (rt-quartz), ternary feldspar, poikiloblastic garnet and sillimanite. Accessory

minerals are zircon, rutile and monazite. Garnet (1 mm diameter) contains sporadic rounded inclusions of quartz, sillimanite, primary biotite and finer rutile (Fig. 1D). Quartz occurs in two textural varieties. Elongate ‘ribbon’ porphyroblastic quartz may show undulose extinction and is rich in oriented rutile needles (rt-qz; Fig. 1D), causing it to be weakly pleochroic in white to very pale brown. Granoblastic quartz occurs in arrays on elongate quartz ribbons, adjacent to garnet, or with feldspar in the matrix. Ternary feldspar is strongly mesoperthitic, characterized by regularly distributed string and filament exsolution types, and hosts hundreds of small monazite about 1 – 4 μm in diameter (Supplementary Data 2 Fig. S2). Plagioclase occurs along with K-feldspar in granoblastic grain clusters formed on and replacing former mesoperthite. Plagioclase may also occur as thin ($\sim 50 \mu\text{m}$ in width) moats or coronas rimming sillimanite and garnet, locally separating them from groundmass quartz (Fig. 1E). Ti-rich red-brown biotite (Supplementary Data 2 Fig. S3) occurs in some garnet-rich horizons, forming a moderate foliation parallel to the elongation of the garnet it rims or fractured garnet that it transects (Fig. 1E). Biotite also occurs as sporadic flakes partially replacing former mesoperthitic feldspar. Both textural settings are consistent with the biotite being a late, post-peak, metamorphic mineral in this rock. The studied monazite grains ($\varnothing > 20 \text{ nm}$) are hosted in sillimanite, garnet or rt-quartz porphyroblasts where they are generally surrounded by cracks, or located in the matrix at grain boundaries in the recrystallized seams and associated to late biotite (Fig. 1E), or in the plagioclase-corona (moat) textures on garnet or sillimanite. Cracks around or radiating from monazite are filled in some cases by Fe-oxides (Supplementary Data 2 Fig. S3).

4.2. Textural characterization of monazite at the microscale

There is a systematic variation in monazite grain size (30 μm - 250 μm) with the smallest grains located in garnet, rt-quartz and sillimanite, and the largest grains located in matrix at grain boundaries in recrystallized seams or associated with the plagioclase coronas (Table 1). All grains, irrespective of host mineral and textural setting, show internal features highlighted

by variations of Z-contrast on back scattered electron (BSE) images and mostly reflecting a chemical control of heavy element (e.g. REE, Th) variations (Fig. 2). Monazite crystals show growth zoning (Mnz17), oscillatory zoning (Mnz2), a core-rim texture (MzA2) or a core surrounded by several intersecting and overlapping chemical domains forming rims (Mnz16).

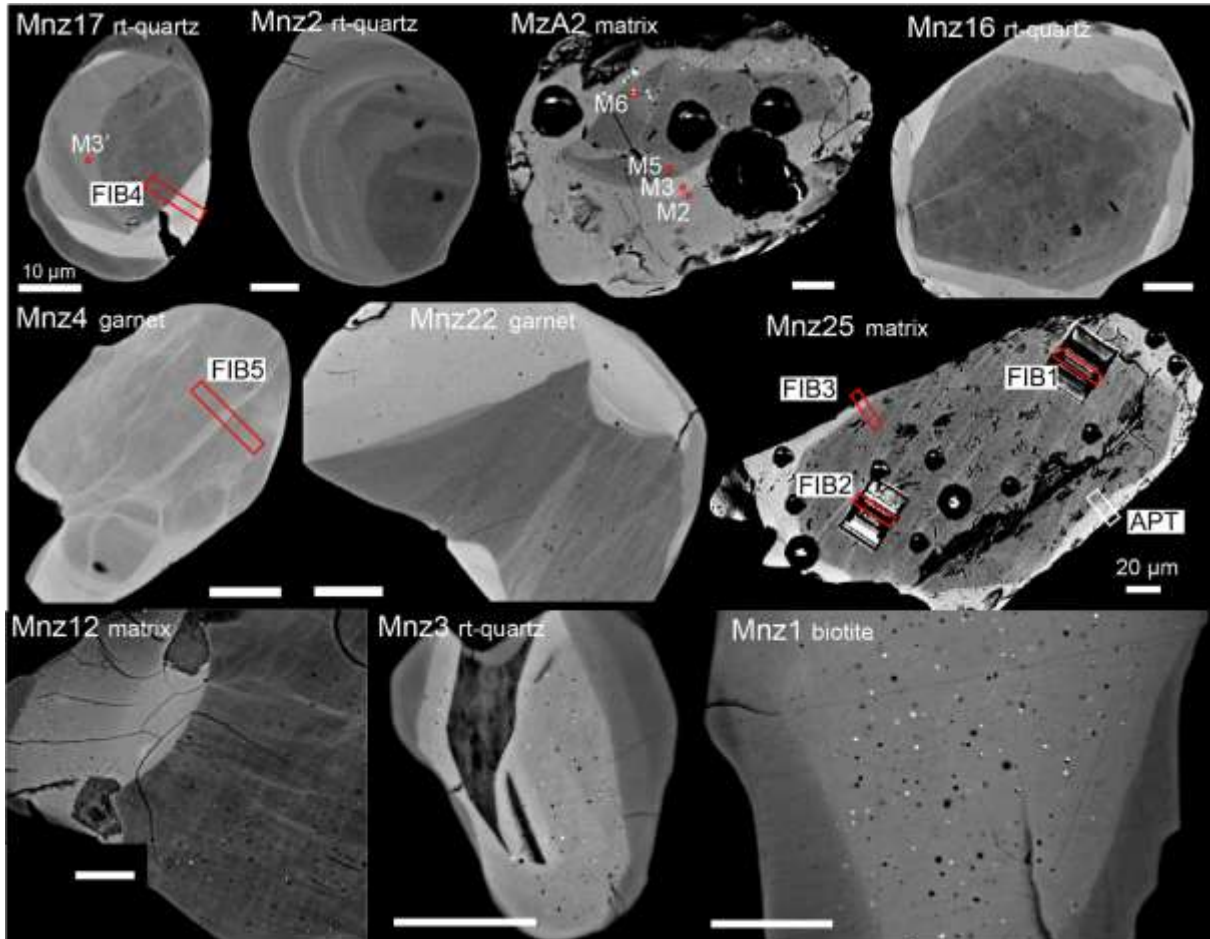


Figure VII-2 : Back scattered electron imaging of 10 grains sharing variety of textural features. On the first line from the left to the right; growth zoning (Mnz17), oscillatory zoning (Mnz2), a small core surrounded by a large rim (MzA2) and a large core surrounded by several rims (Mnz16). The second line present grain showing high Z-contrast (bright) lines crossing the cores and in some cases rims (Mnz4). Grains on the third line show high amount of high Z-contrast (white) and low Z-contrast (black) dots corresponding to distinct nanophases within monazite crystal bigger in the cores than in rims. Red rectangles indicate FIB-foil locations and red circles APT specimen locations. Scale bars: 10 μm

Thinner or finer-scale features are also identifiable. These include high Z-contrast (bright) lines on the polished surface principally located in the cores (Mnz16, Mn4, Mnz22, Mnz25, Mnz12; Fig. 2) but also crossing into rim zones (Mnz4) and sub-micrometer domains presenting as high Z-contrast (white) and low Z-contrast (black) dots on BSE imaging, which correspond to

inclusions of sub-micrometer to nanometer size (Fig. 2). These both later features are described in detail in the next paragraphs. All the presented features, summarized in table 1, are present in grains independent of textural setting.

Table VII-1 : Textural features of 38 monazite grains from sample 5037

Grain (n=40)	Textural description	Size (µm)	Color	Intra-crystalline domains
Monazite in garnet				
Mz9	rounded - homogeneous grain - low amount of small Si-bearing and Pb-bearing nanophases	40	yellow	homogeneous
Mz22	anhedral, internal cracks - chemically heterogeneous grain - low amount of small Si-bearing and Pb-bearing nanophases Si-bearing and Pb-bearing nanophases	60	grey	chemical variations
Mz26	elliptic - homogeneous grain - rare small Si-bearing and Pb-bearing nanophases	30	yellow	homogeneous
MzA29	rounded - homogeneous grain - low amount of small and high amount of tiny Si-bearing and Pb-bearing nanophases	45	yellow	homogeneous
MzA31	rounded - grain with Th-rich network - rare small Si-bearing and Pb-bearing nanophases	40	clear grey	Th-rich network
Mz18	sub-euhedral internal cracks - core with Th-rich network surrounded by irregular rims - medium amount of very small Si-bearing and Pb-bearing nanophases	40	grey-green	Th network, core and rim
Mz4 (Fig.2)	elliptic - core with Th-rich network and irregular rim - medium amount of very small Si-bearing and Pb-bearing nanophases	50	grey-green	Th network, core and rim
Mz5	sub-euhedral - core with Th-rich network and an irregular rim - low amount of small and high amount of tiny Si-bearing and Pb-bearing nanophases	50	yellow	Th network, core and rim
Mz22 (Fig.2)	sub-euhedral, internal cracks - core with Th-rich network surrounded by chemically heterogeneous rims - high amount of small Si-bearing and Pb-bearing nanophases	60	-	Th network, core and rims
Monazite in rt-quartz				
MzA26	rounded, internal cracks - chemically heterogeneous grain with Th-rich network - low amount of small Si-bearing and Pb-bearing nanophases	45	very clear grey	Th network and chemical variations
MzA27	sub-euhedral, internal cracks - chemically heterogeneous grain - very low amount of small Si-bearing and Pb-bearing nanophases	35	yellow	chemical variations
MzA28	anhedral, internal cracks - homogeneous grain - low amount of small Si-bearing and Pb-bearing nanophases	40	very clear grey	homogeneous
MzA4	elliptic, internal cracks - homogeneous core surrounded by a rim both containing Si-bearing and Pb-bearing nanophases	50	yellow	core and rim
Mz16 (Fig.2)	rounded, little internal cracks in the rim - large chemically heterogeneous core with Th-rich network surrounded by several rims - high amount of small Si-bearing and Pb-bearing nanophases	65	brown	Th network, core and rims
Mz17 (Fig.2)	elliptic - core with growth zoning and a rim - low amount of small and high amount of tiny Si-bearing and Pb-bearing nanophases	60	brown	core with zoning and rim

Table VIII-1 (continuation)

Mnz21	sub-euhedral - chemically heterogeneous core surrounded by a thin rim - high amount of small Si-bearing and Pb-bearing nanophases	80	brown	chemical variations
Mnz2 (Fig. 2)	rounded - grain with oscillatory zoning - medium amount of small Si-bearing and Pb-bearing nanophases surrounded by a thin rim	55	yellow	zoning
Mnz3 (Fig. 2)	anhedral, internal cracks - core surrounded by a rim - high amount of small Si-bearing and Pb-bearing nanophases	20	grey	core and rim
Mnz9	elliptic - core with Th-rich network surrounded by irregular rims - very low small and high tiny Si-bearing and Pb-bearing nanophases	50	yellow	Th network, core and rim
Monazite in sillimanite				
MzA6	rounded, internal cracks - homogeneous grain - very low amount of small Si-bearing and Pb-bearing nanophases	35	yellow	homogeneous
Monazite in plagioclase corona				
Mz17	sub-euhedral, internal cracks - homogeneous large core surrounded by a rim - high amount of Si-bearing and Pb-bearing nanophases big in the core, smaller and more abundant in the rim	120	grey-green	core and rim
Mz24	elliptic, internal cracks - homogeneous core surrounded by a thin rim - low amount of small Si-bearing and Pb-bearing nanophases	50	grey	core and rim
MzA21	sub-euhedral, internal cracks - homogeneous grain - high amount of small Si-bearing and Pb-bearing nanophases	75	grey	homogeneous
MzA24	anhedral, internal cracks - homogeneous grain containing low amount of Si-bearing and Pb-bearing nanophases	85	grey	homogeneous
Monazite in matrix (at grain boundaries, in recrystallized seams)				
MzA32	(in biotite) elongated, internal cracks - homogeneous core surrounded by a thin rim - medium amount of small Si-bearing and Pb-bearing nanophases	60	very clear grey	core and rim
Mnz1 (Fig. 2)	(in biotite) sub-euhedral, internal cracks - large core surrounded by a rim - high amount of Si-bearing and Pb-bearing nanophases big in the core smaller in the rim	100	grey	core and rim
Mz25	anhedral, internal cracks - chemically heterogeneous grain - very low amount of small Si-bearing and Pb-bearing nanophases	60	grey	chemical variations
MzA15	anhedral, internal cracks - chemically heterogeneous grain - high amount of small Si-bearing and Pb-bearing nanophases	110	grey	chemical variations
MzA23	anhedral, internal cracks - homogeneous core surrounded by a large rim - medium amount of small Si-bearing and Pb-bearing nanophases	90	grey	core and rim

Table VIII-1 (continuation)

Mnz25	sub-ehedral, internal cracks - large core with Th-rich network surrounded by a rim - high amount of Si-bearing and Pb-bearing nanophases big in the core, smaller and more abundant in the rim	240	grey-green (darker rim)	Th network, core and rim
MzA30	elongated, internal cracks - small core surrounded by a large rim - medium amount of small Si-bearing and Pb-bearing nanophases	110	very clear grey	core and rim
Mz17b	elongated, internal cracks - large homogeneous core surrounded by a thin rim - high amount of Si-bearing and Pb-bearing nanophases big in the core, smaller and more abundant in the rim	150	grey-green	core and rim
Mz27	elongated - homogeneous grain - low amount of small Si-bearing and Pb-bearing nanophases	50	grey-green	homogeneous
MzA20	sub-ehedral, internal cracks - chemically heterogeneous grain - low amount of small Si-bearing and Pb-bearing nanophases	50	yellow	chemical variations
MzA2 (Fig. 2)	sub-ehedral, internal cracks - chemically heterogeneous core containing Th-rich network and surrounded by large rim - high amount of Si-bearing and Pb-bearing nanophases variable in size	80	grey-green	Th network, chemical variations, core and rim
Mnz12 (Fig. 2)	sub-ehedral, internal cracks - large core with Th-rich network, surrounded by rims - all presenting high amount of small Si-bearing and Pb-bearing nanophases	170	brown	Th network, core and rims
Mnz13 (Fig. 3)	sub-ehedral, internal cracks - large chemically heterogeneous core with Th-rich network surrounded by an oscillatory zoned rim - high amount of Si-bearing and Pb-bearing nanophases big in the core and smaller in the rim	125	brown	Th network, chemical variations, core and rim with zoning
Mnz14 (Fig. 1)	sub-ehedral, internal cracks - core with Th-rich network surrounded by a thin rim - variable size of Si-bearing and Pb-bearing nanophases	80	brown	Th network, core and rim
Mnz13 (Fig. 3)	sub-ehedral, internal cracks - large chemically heterogeneous core with Th-rich network surrounded by an oscillatory zoned rim - high amount of Si-bearing and Pb-bearing nanophases big in the core and smaller in the rim	125	brown	Th network, chemical variations, core and rim with zoning
Mnz14	sub-ehedral, internal cracks - core with Th-rich network surrounded by a thin rim - variable size of Si-bearing and Pb-bearing nanophases	80	brown	Th network, core and rim

Bright linear features that cross the grains polished surface are visible in low or high Z-contrast cores and form a network (Fig. 2, 3). These features have diffused rather than sharp boundaries with the host core (Fig. 3B). Two types of linear features are distinguished by their preferential orientations and widths. Fine linear features about 0.1 μm in width and oriented at c. 60 degrees to each other form a thin grid pattern (Fig. 3B). Coarser linear features, about 0.5 – 1 μm in width, are brighter, thicker, and more distinct than the finest ones and appear to intersect and/or overlap with the finest grid pattern. Linear features also intersect with an angle of 90 degrees in some grains (e.g. Mnz22 and Mnz12; Fig. 2). The coarsest of these, which form a broad network, are wavy, irregular and show additional features such as bifurcations, radial sprays and some in echelon arrangements (Fig. 2, 3B). The entire network formed by coarse and fine linear features does not correspond to areas of preferential deformation on EBSD map (Fig. 3E). Deformation observed on the EBSD maps is instead correlated with misorientations related to late fractures that cross the grain.

High Z-contrast (white in greyscale images) and low Z-contrast (black) nanoscale inclusions ($\text{\O} < 500 \text{ nm}$) are present in all grains, in both core and rim chemical domains (Fig. 2, 3) or in chemically homogeneous grains. Nanoscale phases can be isolated, forming black and white dots, or present in groups forming nanoscale polyphased inclusions. The sizes and amounts of these nanoscale phases, hereafter simply referred to as ‘nanoinclusions’, vary according to the monazite textural setting and the core-rim domain when that is present (Table 1, Fig. 2, 3A-C). Monazite located in garnet and rt-quartz contain very small ($\text{\O} < 0.3 \mu\text{m}$) nanoinclusions whereas monazite located in the matrix and plagioclase coronas may contain nanoinclusions that can be up to 1 μm in size. Monazite rims contain smaller nanoinclusions than cores (Fig. 3B, C).

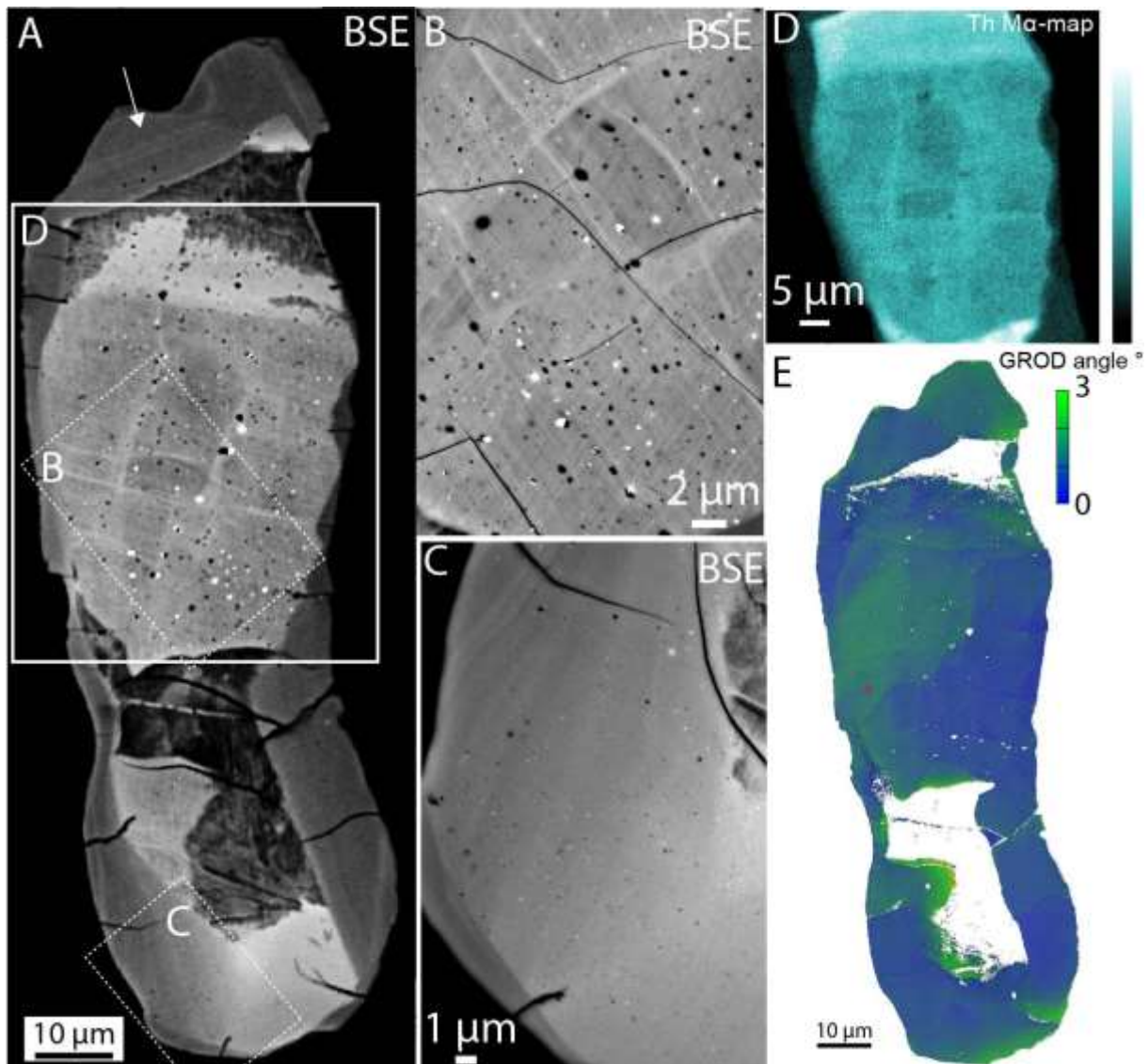


Figure VII-3: Mnz13 characterization. A: BSE image showing high Z-contrast core containing bright lines and white and black dots, surrounded by a low Z-contrast rim presenting oscillatory zoning (white arrow). B: BSE imaging of the core showing textural features in detail as white and black dots some of them reaching a size of $0.5\ \mu\text{m}$ in diameter, bright lines and fractures crossing the core. The largest bright lines $\sim 0.5\ \mu\text{m}$ wide form a broad network while the thinnest, less than $0.1\ \mu\text{m}$ wide form a thin grid pattern which intersect with an angle of 60° . C: BSE imaging of the rim showing white and black dots with a size significantly smaller than those in the core, less than $0.1\ \mu\text{m}$ in diameter. D: qualitative map of Th highlighting high-Th core and low-Th rim texture and Th-rich lines in the core. E: Grain reduction orientation deviation (GROD) angle map obtained by electron backscattered diffraction. Observed disorientations are related to fractures crossing the grain.

4.3. Monazite composition at the microscale

Monazite analyzed by EPMA (38 grains; Supplementary Data 3) have LREE compositions in the range of 34 – 57 wt. %, and HREE are consistently low (< 2.3 wt. %) with Y_2O_3 never

exceeding 1 wt. % and often below the detection limit. Compositions are generally variable in ThO_2 (0.7 – 25 wt. %), SiO_2 (0.3 – 6.2 wt. %) and PbO (0.3 – 3 wt. %), moderate in UO_2 (0.2 – 1 wt. %) and low in CaO (0 – 2 wt. %) independently of the textural position of the grain. Atom per formula unit (apfu) were calculated to investigate the chemical variations in these monazite crystals (Supplementary Data 3). Monazite compositions plotted on the simplified ternary diagram (Fig. 4A) or in a binary diagram (Fig. 4B), vary along a vector between ideal monazite (LREEPO_4) and huttonite (ThSiO_4) rather than towards cheralite ($\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$).

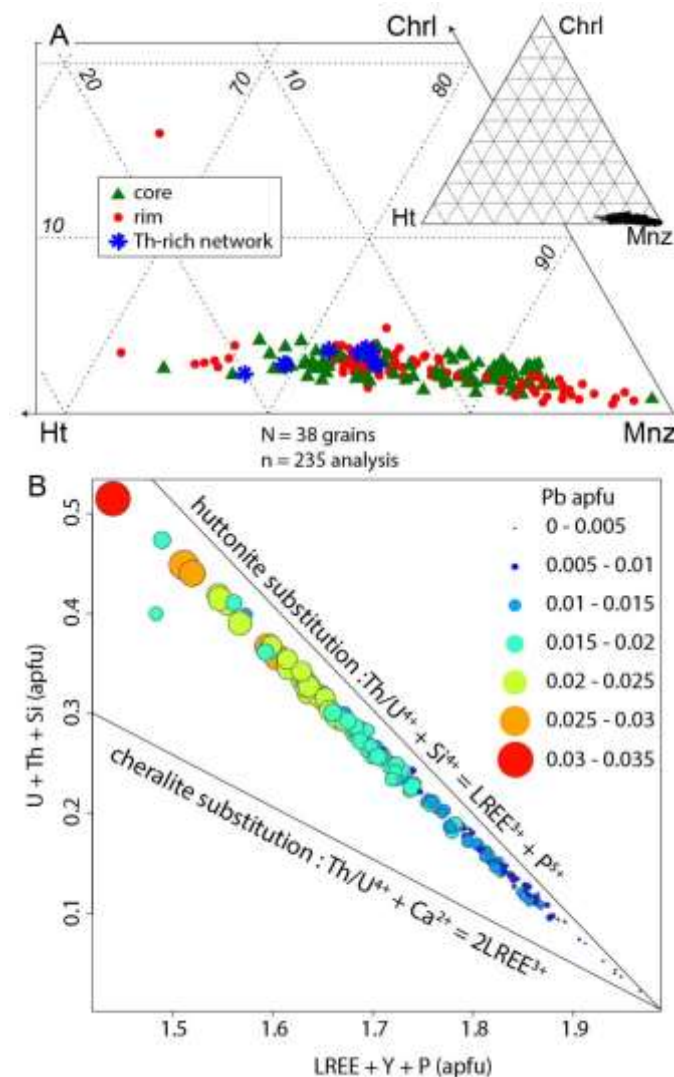


Figure VII-4: Chemical composition of monazite. Ternary diagram constructed with the cheralite ($\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$), huttonite (ThSiO_4) and monazite (REEPO_4) end members (A) and binary diagram constructed with $\text{U} + \text{Th} + \text{Si}$ (apfu) and $\text{LREE} + \text{Y} + \text{P}$ (apfu) both showing the huttonite substitution controlling the chemical variability in monazite grains. Chemical variations within grain is not related to the internal features such as rim or core with the term core also includes homogeneous grains (A). Note the correlation between huttonite substitution and Pb chemical variations (B).

Compositional variations are dominated by Th and Si and in most cases, monazite rims contain between 0.1 – 0.15 apfu of Th, higher than cores containing between 0.05 – 0.1 apfu of

Th which results in high Z contrast rims on BSE images (e.g. rims of Mnz25, Mnz12, Mz17, Mz17b, Mz30, MzA2). High Th and Si contents are associated with elevated Pb contents (Fig. 4B) and low LREE and P (Supplementary Data 2 Fig. S6-11). This general correlation between the compositional trend and the internal features of grain (e.g. core and rim) is not always followed. For example, Mnz13 has a rim marked by lower Th (Fig. 3D) linked with low U, Y, Si and Pb contents and high P and Ce (Supplementary Data 2 Fig. S5) than its core.

The network formed by the coarsest linear features in Mnz13 is well highlighted on the chemical map of Th (Fig. 3F). Networks present in some grains (Table 1) imply chemical heterogeneities and are characterized on chemical maps by high Th, and slightly high Si, and low Y, Ce, P (Supplementary Data 2 Figure S6 and S9). In Mnz13, chemical variations in Pb, Si, S, Mg, Al and Fe highlight enrichments forming brighter spots compare to the core (Supplementary Data 2 Fig. S5). In others grains, Pb chemical variations, and in some cases Si and Ca, also highlight enrichments forming bright spots (Supplementary Data 2 Fig. S6, S8-S11).

4.4. Nanoscale characterization

One FIB-foil was prepared in monazite hosted in rt-quartz (FIB4), one in monazite in garnet (FIB5) and three FIB-foils were prepared in Mnz25 located in the matrix (Fig. 2) targeting a large nanoinclusion in the core (FIB1), a coarse Th-rich planar feature in the core (FIB2) and the rim (FIB3). The location of eleven tips for APT analysis is shown in figure 2 and in Supplementary Data 2 figure S4. Specimens were prepared from monazite grains located in the matrix (Mnz25, MzA2) and in rt-quartz (Mnz17) with specific targets in each case. Specimen M16 (Mnz25) targets a thin linear feature of the Th-rich network while M17 and M6 specimens target large nanoinclusions (~ 500 nm) in Mnz25 and MzA2. Specimens M15, M19, M21, (in

Mnz25), M2, M3, M5 (in MzA2) and M3' (in Mnz17) target homogeneous areas at the microscale in core and rim.

4.4.1. Nanoscale structure and crystallography

4.4.1.1. STEM mode

FIB1 and FIB2 – *core of monazite Mnz25 hosted in the matrix targeting a large nanoinclusion (FIB1) and a coarse Th-rich planar feature (FIB2).*

Scanning transmission electron microscopy imaging in dark field mode (STEM-ADF) of FIB2 foil targeting a coarse ramification of the Th-rich network shows that the network has 3-dimensional component and extends in depth within monazite (Fig. 5A). The contrast difference between the monazite and the Th-rich network domain reflects that monazite contains less Th content than the network and thus the area of monazite core is darker on STEM-ADF image (Fig. 5A). There is no difference in the crystallographic orientation between the monazite and the Th-rich network which appears thus as a particularly rich Th domain of the monazite and not a distinct crystallographic domain (Supplementary Data 2 Fig S23).

STEM-ADF imaging of FIB2 (Fig. 5A) and FIB1 (Supplementary Data 2 Fig S20) highlights the presence of distinct nanoinclusions occurring in high (bright) and low (dark) contrast on STEM-ADF images within the monazite and the Th-rich network domains (Fig. 5A). The size of the nanoinclusions varies between 50 nm up to 500 nm in diameter. On FIB2 foil STEM-ADF image, nanoinclusions are either dark (top right corner Fig. 5A) or bright (bottom right corner Fig. 5A) and isolated or polyphased and composed by a bright and a dark domain (bottom middle Fig. 5A). Comparing a transmission electron microscopy image in bright field mode (TEM-BF; Fig. 5B) and a scanning transmission electron microscopy image in dark field mode (STEM-DF; Fig. 5D) of one polyphased nanoinclusion, the presence in the domain (1) of Bragg diffraction contrasts in TEM-BF image (Fig. 5B) demonstrate the

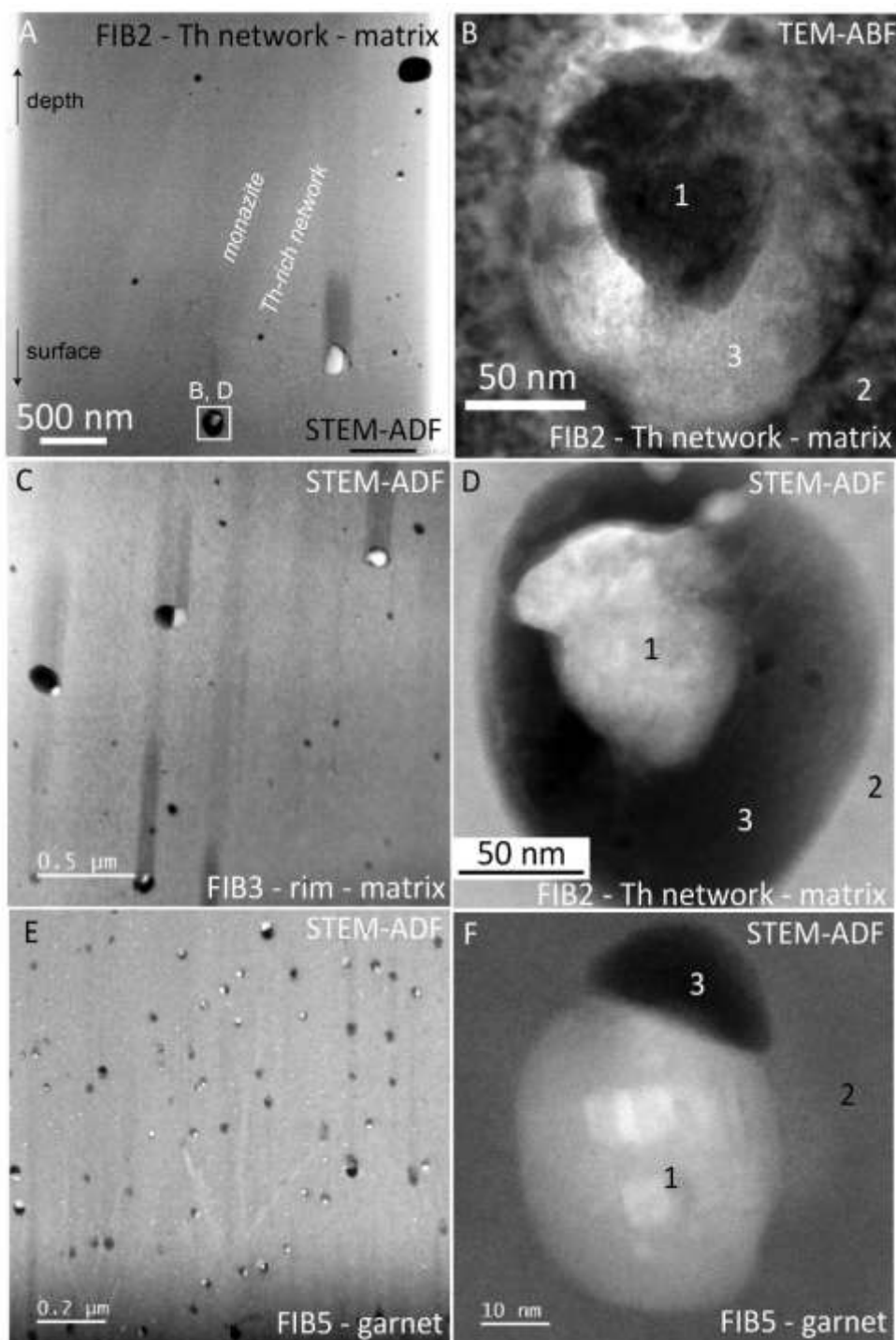


Figure VII-5: Transmission electron microscopy results. A: STEM-ADF image of FIB2 targeting a coarse Th-rich network ramification in the core of monazite Mnz25 located in the matrix. Th-rich network is marked by a brighter area reflecting chemical variation with high Th content in this area compare to the monazite core. There is no difference in the crystallographic orientation between Th-rich network and monazite core. Note the presence of isolated and polyphased inclusions (bright and dark contrasts). TEM-BF (B) and STEM-DF (D) images of a polyphased inclusion within monazite (2). TEM-BF image shows Bragg diffraction contrasts in (1) indicate the crystalline state of this domain and bright contrast on STEM-ADF image indicated that it consists of high-mass material. The part (3) shows no Bragg diffraction contrast (B) reflecting the amorphous state of the area that is composed of low-mass material indicated by the darker contrasts on STEM-ADF image (D). C: STEM-ADF image of FIB3 targeting the rim of Mnz25 showing isolated and polyphased inclusions with sizes between 20 up to 200 nm in diameter. E: STEM-ADF image of FIB5 from monazite Mnz4 located in garnet mostly showing polyphased inclusions with sizes between 20 up to 250 nm. Note the higher amount of nano-inclusions in FIB5. The crystalline part (1) appears to be polycrystalline (F). FIB-foils location is given figure 2.

crystalline state of the area while the bright contrasts on the same domain on STEM-DF image indicate the presence of high-density material (Fig. 5D). In comparison the low diffraction contrasts on TEM-BF image (Fig. 5B) in the domain (3) indicate the presence of a very low-crystalline state material (amorphous) while the dark contrasts on the same area (3) on STEM-DF image indicate the presence of low-density material (Fig. 5D). On TEM-BF image, the monazite domain (2) shows mottled diffractions contrasts (Fig. 5B).

FIB3 – rim of monazite Mnz25 located in the matrix.

STEM-DF image of the rim of Mnz25 shows that it contains high amount of nanoinclusions highlighted by bright and dark contrasts (Fig. 5C). The size of the nanoinclusions varies between 50 nm up to 100 nm in diameter. Most of the nanoinclusions are polyphased and composed of a crystalline domain containing high-density material (1) and an amorphous domain containing low-density material (2). The crystalline domain (1) appears to be in some cases an agglomerate of nanocrystals (Supplementary Data 2 Fig S21).

FIB4 and FIB5 – monazite hosted in rt-quartz (FIB4) and garnet (FIB5).

STEM-DF images of monazite located in rt-quartz (FIB4) and garnet (FIB5) shows the presence of very high amount of nanoinclusions highlighted by bright and dark contrasts (Fig. 5E and Supplementary Data 2 Fig. S22). The size of nanoinclusions vary between 20 nm up to 100 nm in diameter. Most of these nanoinclusions are polyphased and composed by a crystalline domain (1) containing high-density material and characterized by bright contrasts on STEM-DF images (Fig. 5E, F) and by an amorphous domain (3) containing low-density material and highlighted by dark contrasts on STEM-DF images (Fig. 5E, F). The crystalline domain (1) appears to be in some cases polycrystalline (Fig. 5F).

4.4.1.2. Diffraction

FIB 1 and FIB5 – core of monazite Mnz_{25} hosted in matrix targeting a large nano-inclusion (FIB1) and garnet (FIB5)

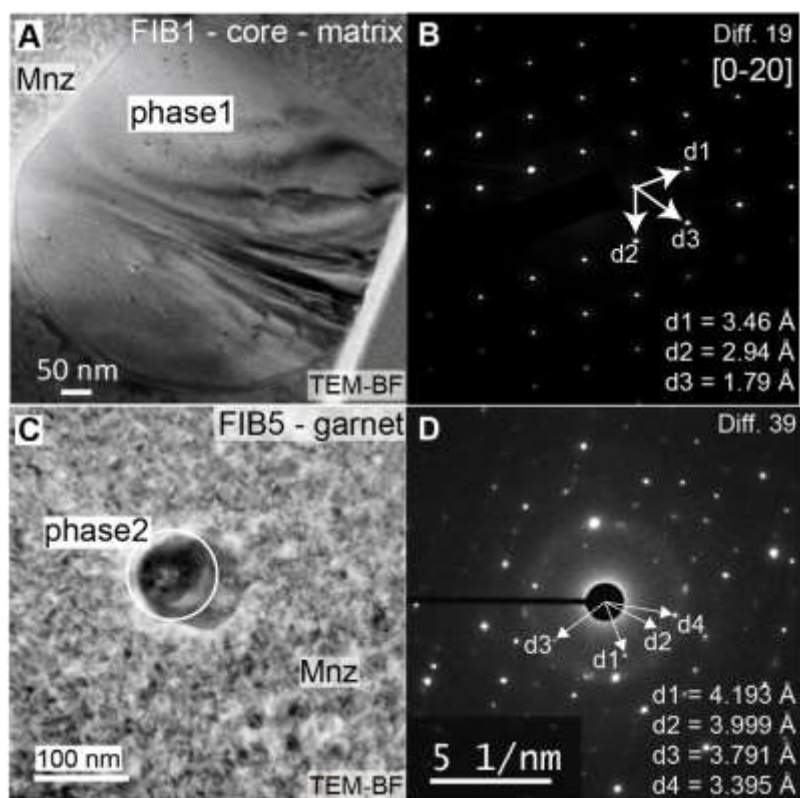


Figure VII-6: Diffraction pattern of the nano-inclusions. A, C: TEM-BF images showing phase 1 in FIB1 and phase 2 in FIB5 (location fig.1). Note the Bragg diffraction contrasts in nano-inclusion and the typical mottled diffraction contrast of monazite. B, D: Diffraction patterns obtained on nano-inclusion shown on A and C (selected area corresponds to the white circle), presenting diffraction spots of phase 1 (B) and diffraction spots of both monazite and phase 3 on D. Only diffraction spots from phase 3 are measured.

Selected area electron diffractions (SAED) have been done in three crystalline domains of either isolated or polyphased nano-inclusions. The three examples are located in FIB1 (phase 1, Fig. 6A) and FIB5 (phase 2 and 3, Fig. 6C and Supplementary Data 2 Fig. S24). Diffraction patterns obtained allow the calculation of $d(hkl)$ spacings summarized in table 2. Phase 1 was large enough ($\varnothing \sim 500$ nm) so that the diffraction spots obtained on the diffraction pattern (Fig. 6B) only correspond to the diffraction of phase 1. The $d(hkl)$ spacings measured on the diffraction pattern (Fig. 6B) of 3.5 Å, 2.9 Å and 1.8 Å agree with the (111), (200) and (311)

Tableau VIII-2: *d*-spacings of nanoinclusions of this study compare to published values for native Pb, PbS and Pb-oxides

	Dhkl observed	Pb	PbS	PbO	PbO ₂	Pb ₂ O ₃	Pb ₃ O ₄
Mnz4	Mnz25	cubic	cubic	orthorombic	orthorombic	monoclinic	tetragonal
Phase3	Phase2	metal	Galena	Massicot	Scrutiniyite	Sesquioxyde	Minium
no PbS, no metal Pb	PbS	a=b=c= 4.9505	a=b=c= 5.9362	a=5.8931 b=5.4904 c=4.7528	a=4.9470 b=5.9510 c=5.4970	a=7.814 b=5.627 c=8.465	a=b=8.8110 c=6.5630
	4.2 (n=3)		4.198			4.232	
	3.986 (n=3)		4.017	4.038		3.876	3.94
	3.764 (n=2)		3.7	3.804		3.785	3.658
	3.393 (n=3)	3.46 (n=2)	3.501	3.593	3.506	3.49	
3.0598			3.068		3.388	3.382	3.378
2.957	2.94	2.858	2.947	3.128	3.024	3.024	3.075
2.171 (n=2)	1.79	2.214	2.181	2.975	2.797	2.966	2.937
			1.797	2.228	2.217	2.19	2.188
1.766		1.75	1.753	1.798	1.753	1.794	1.79
1.565		1.566	1.555	1.777	1.757	1.779	1.755
		1.587	1.558	1.564	1.568	1.56	1.506
	Wyckoff 1963	Boher et al 1985	Hill 1985	Wyckoff 1963	Bolzan et al 1997	Bouvaist et Weigel 1969	Gavarri 1975

d-spacings of galena (PbS; 3.4, 3.0 and 1.8 Å respectively, table 2; Wyckoff 1963) in the [0-20] zone axis. Phase 2 is smaller (crystalline domain $\varnothing \sim 50$ nm, Fig. 6C) so the diffraction pattern obtained is composed with diffraction spots corresponding to monazite and phase 2 combined (Fig. 6D). Only the d(hkl) spacings of phase 2 have been measured and correspond to 4.2 Å, 4 Å, 3.8 Å and 3.4 Å. These d-spacings cannot be related to galena crystallographic parameters, nor metallic Pb, but could correspond to the (110 or -110 or -102), (20-1), (101) and (-1-12 or -112) d-spacings of crystalline Pb₂O₃ (4.2, 3.9, 3.8 and 3.4 Å respectively, table 2; Bouvaist and Weigel 1970). The d(hkl) spacings of 3.1 Å, 3 Å, 2.2 Å, 1.8 Å and 1.6 Å measured on diffraction patterns obtained on phase 3 (Supplementary Data 2 Fig. S24) do not allow mineral identification but exclude galena and metallic Pb because of the close but distinct d-spacings at 3.1 and 3 Å (Supplementary Data 2 Fig. S24 and table 2).

4.4.1.3. HR-STEM

Nanofeatures called “clusters” appear in all FIB foils as tiny bright domains on STEM images in annular dark field mode (ADF). These features show a size always below 10 nm in diameter ($\varnothing \sim 2 - 5$ nm; Fig. 7A, B, C). The bright contrasts reflect the concentration of high-density material in the area forming clusters. High resolution (HR-)-STEM-ADF imaging highlights an off-center area with darker contrasts that may correspond to the concentration of low-density material or Bragg diffraction contrasts surrounding the cluster (Fig. 7B, C). Fast Fourier transform (FFT, Fig. 7D) of the HR-STEM-ADF image (Fig. 7C) shows diffraction spots from monazite in [001] zone axis. There is no difference related to the presence of the cluster in the crystallographic lattice. The monazite lattice remains continue between the high-density clusters and the monazite (Fig. 7B-D).

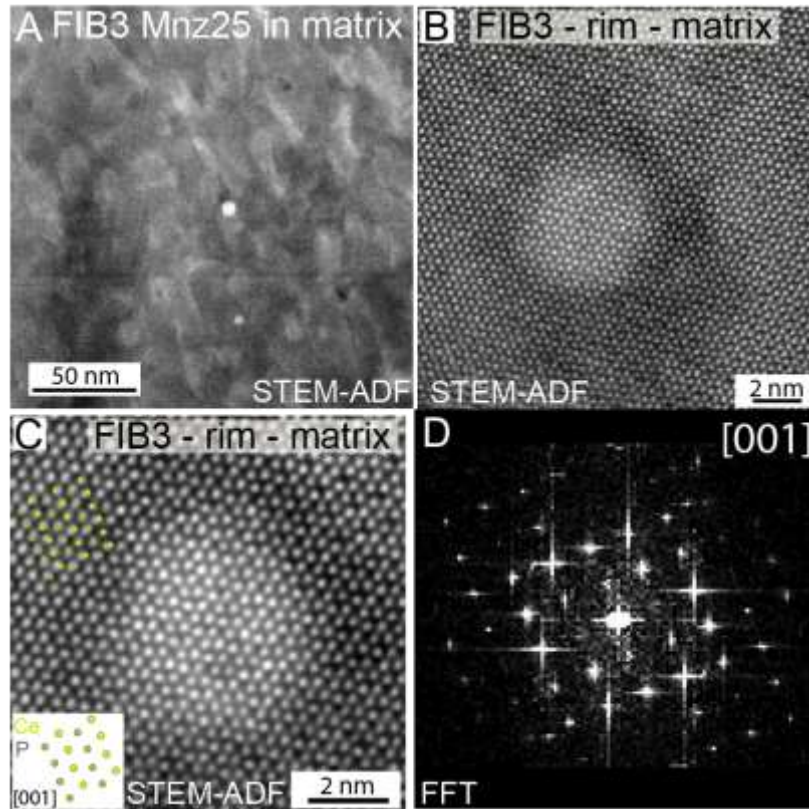


Figure VII-7: STEM-ADF images of clusters (A, B, C) in FIB3 (location fig.1) showing bright contrast reflecting the concentration of high-mass material in cluster with a size of 2-5 nm. Clusters are surrounded by a dark contrast area slightly off-center (B, C). Bright dots correspond to the atomic columns of the monazite crystal lattice. D: FFT of the STEM-ADF image of the cluster in C showing diffraction spots from monazite in [001] zone axis. A Gaussian low-pass filter for noise reduction was applied to high-magnification STEM image C.

4.4.2. Nanoscale geochemistry

4.4.2.1. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) with TEM

Nanoinclusions. EDS chemical profiles done through nanoinclusions ($\varnothing \geq 100$ nm) highlighted in FIB2 (Mnz25 in the matrix, Fig. 8B) and in FIB4 (Mnz17 in rt-quartz, Fig. 8C) show that the crystalline parts (bright contrasts on STEM-DF image Fig. 8B and dark contrasts on STEM-BF image, Fig. 8C) essentially consist of Pb (red profiles on spectra Fig. 8B, C). The black spectrum obtained on the low-density material bearing amorphous domain in nanoinclusion observed in FIB2 (dark contrasts on STEM-DF image, Fig. 8B) shows that this area contains mostly Si, Mg, Al and Fe. In nanoinclusion observed in FIB4, the low-density

material bearing part presents light diffraction contrasts on STEM-BF image (Fig. 8C) which may imply that this area is partially crystalline. This area is mostly composed of Fe and S (black spectra Fig. 8C). The REE, P and Th peaks on black and red spectra correspond to monazite (grey spectra Fig. 8B, C) and Cu peak to the grids used to hold FIB foils.

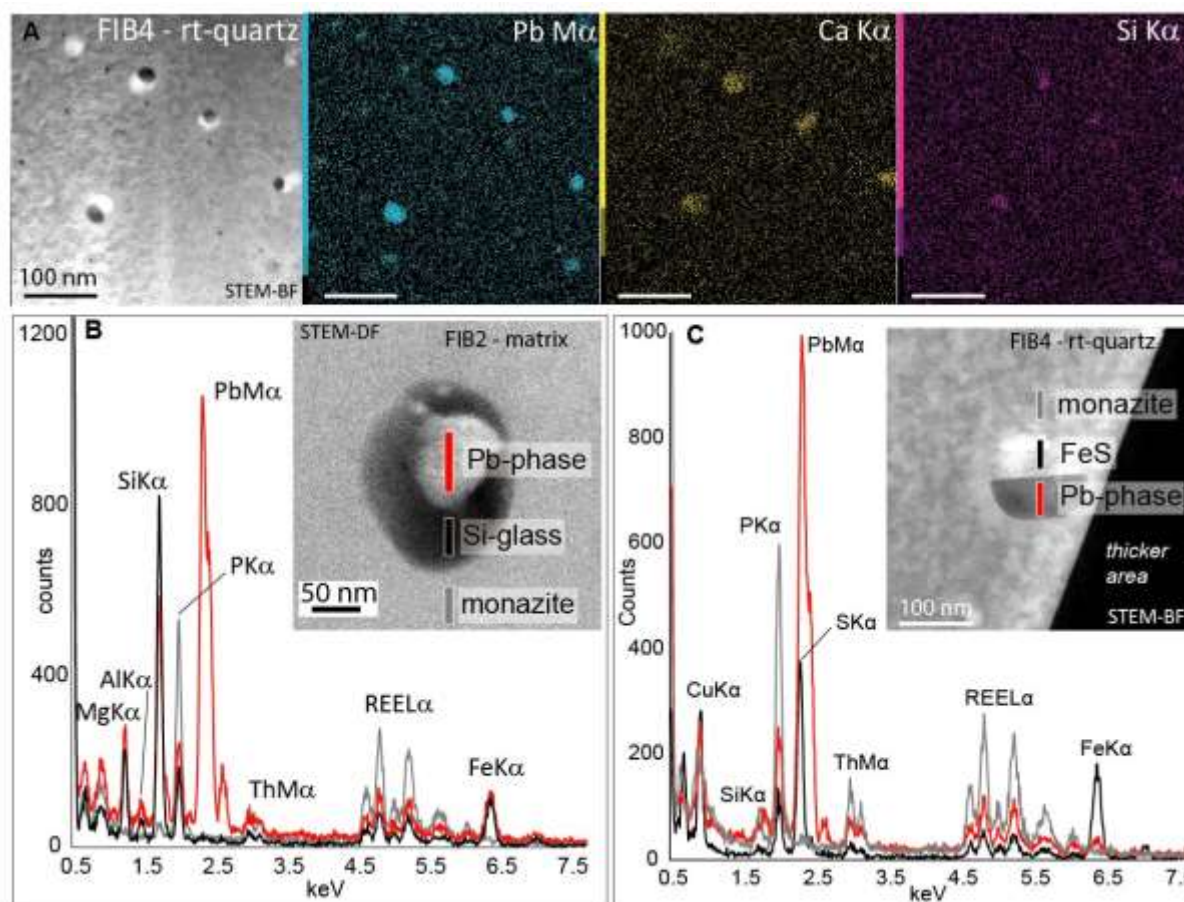


Figure VII-8: Chemical heterogeneities of Pb-bearing nanophase. A: From the left to the right; STEM-BF image of the analyzed area in FIB4 and Pb, Ca and Si chemical EDS maps obtained with TEM showing polyphased nanophases (bright and dark domains) of 30 nm in size in monazite (grey contrasts). The darker domains on STEM-BF image contain Pb while brighter domains consist in spatially decoupled Ca and Si. Note the small dark domains on STEM-BF image less than 10 nm in size only composed of Pb. B: EDS spectra obtained with TEM in FIB2 on three areas; bright crystalline zone on STEM-DF (red spectrum) mainly composed of Pb, dark amorphous zone (black spectrum) containing Si, Mg, Al and Fe and monazite (grey spectrum). D: EDS spectra obtained with TEM in FIB4 on three areas; dark crystalline zone of STEM-BF (red spectrum) composed of Pb, bright zone (black spectrum) composed of Fe and S and monazite (grey spectrum). Note the presence of Cu peak due to the use of Cu-grid to hold FIB-foil. FIB-foils location is given figure 2

EDS chemical mapping of nano-inclusions ($\varnothing < 50$ nm) highlighted in FIB4 (Mnz17 in rt-quartz) show that the crystalline parts (dark contrast on STEM-BF image Fig. 8A) consist of

Pb while the amorphous parts corresponding to low-density material bearing areas (bright contrast on STEM-BF image; Fig. 8A) contain mostly Ca and minor Si which are spatially decoupled (Fig. 8A). Such Pb-bearing nanoinclusions associated with Ca-Si-bearing amorphous domains are mostly seen in monazite located in garnet (FIB5) and rt-quartz (FIB4).

Clusters. EDS spectra done on high-mass material bearing cluster (red) identified in FIB3 (rim of Mnz25 in the matrix) compare to EDS spectra obtained on the surrounding monazite shows high increase of Pb and slight increase in Si linked with a depletion in LREE, P and O (Fig. 9). Ca remains low and homogeneous between monazite and cluster. EDS chemical map done another cluster shows high concentration of Pb with a slight increase of Ca while Si remains homogeneous (Supplementary Data 2 Fig. S25).

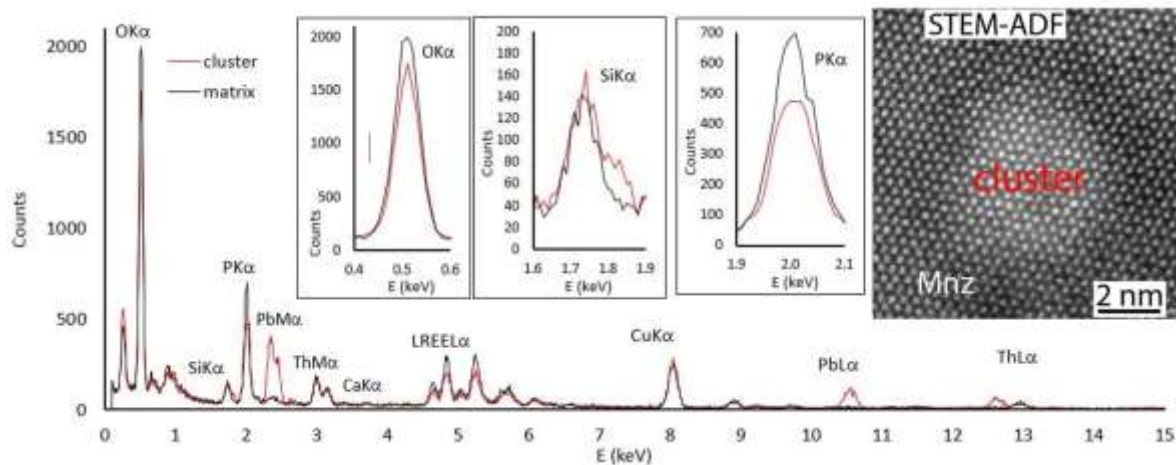


Figure VII-9: EDS spectra obtained in monazite (black) and cluster (red) showing in details O, Si, P and REE peaks.

4.4.2.2. Atom probe tomography results

1. thin Th-rich network

APT specimen M16 targets a thin Th-rich planar feature. The Th isoconcentration at 0.15 at. % shows that this feature corresponds in 3D to a plan of 0.1 μm width (Fig. 10). The increase of Th is progressive between the monazite and the planar feature (Fig. 10). The Si distribution

reconstruction shows higher Si concentration within the Th-rich planar feature and the presence of Si-rich clumps about 20 nm diameter (Fig. 10). The Pb distribution is heterogeneous and form clumps spatially correlated with Si clumps. The Ca distribution shows also slight clumps. The Al distribution is heterogeneous and highlights some clumps spatially correlated with Si-Pb clumps (Fig. 10).



Figure VII-10: APT reconstruction of M16 specimen (location supplementary data 2 Fig. S4) targeting a thin Th-rich planar feature. Thorium isoconcentration at 0.15 at.% highlight the Th-rich network. Distribution of Pb and Si show a heterogeneous distribution forming clumps localized in the Th-rich network. Si enriches in the Th-rich network. Ca shows a slightly heterogeneous distribution forming clumps spatially correlated with some of the Pb-Si clumps and Al is heterogeneously distributed, highlighting Al enrichments in the Pb-Si clumps. One dot = one atom.

2. large nanoinclusions

APT reconstruction of specimen M6 targeting an isolated nanoinclusion ($\varnothing > 500$ nm) in MzA2 shows the interface between the nanoinclusion and monazite. The distribution of Pb and S shows the concentration of these elements in the nanoinclusion (Fig. 11A) and others APT reconstructions highlight correlation between Pb and S concentrated in nanodomains (M3' in Mnz17, M2 in MzA2 and M17 in Mnz25, Supplementary Data 2 Fig. S13, S14, S18).

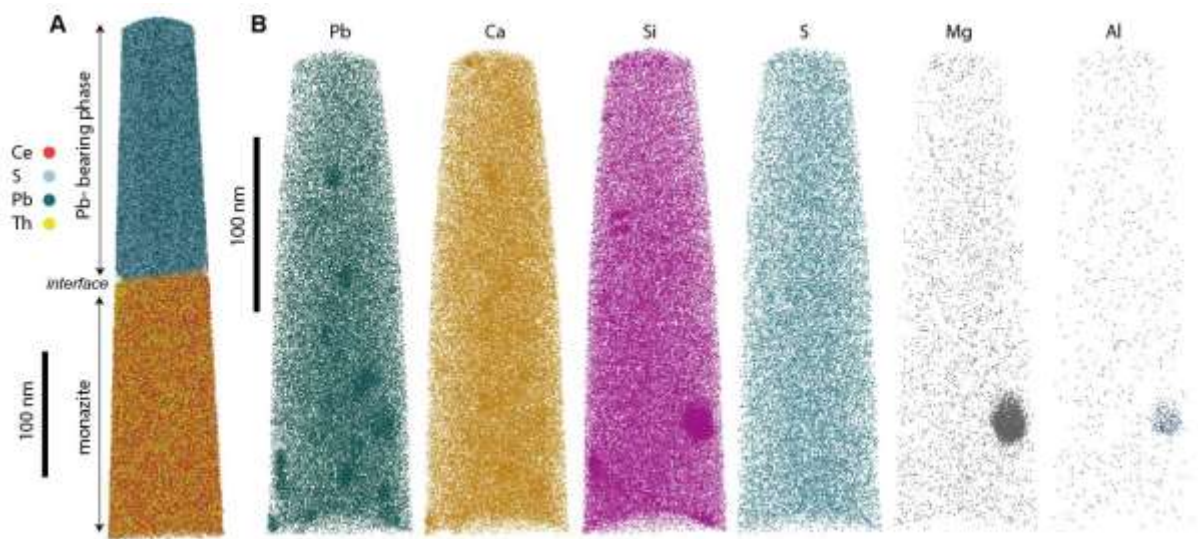


Figure VII-11: APT reconstruction of M6 (location fig. 2) targeting an isolated Pb-bearing nanophase and showing Pb, S Ce and Th distributions highlighting interface between monazite where Ce and Th are localized and nanophase where Pb and S are concentrated. B: APT reconstructions of specimen M19 (location supplementary data 2, fig. S4-C) showing Ca, Pb, Al, Si, Mg heterogeneous distributions and concentration in nanodomain and S homogeneous distribution. Pb distribution also shows clumps correlated with Ca and Si clumps. One dot = one atom.

3. Nanoheterogeneities

APT reconstruction of specimen M19 shows the distribution of Pb, Ca, Si, S, Mg and Al and highlights the presence of nanodomains ($\varnothing \sim 20$ nm) enriched in Pb, Si, Ca, Mg and Al (Fig. 11B). Others reconstructions also highlight the presence of such domains (M22, M21 in Mnz25 and M2, M3 in MzA2) and are presented in supplementary Data 2 (Fig. S15-18).

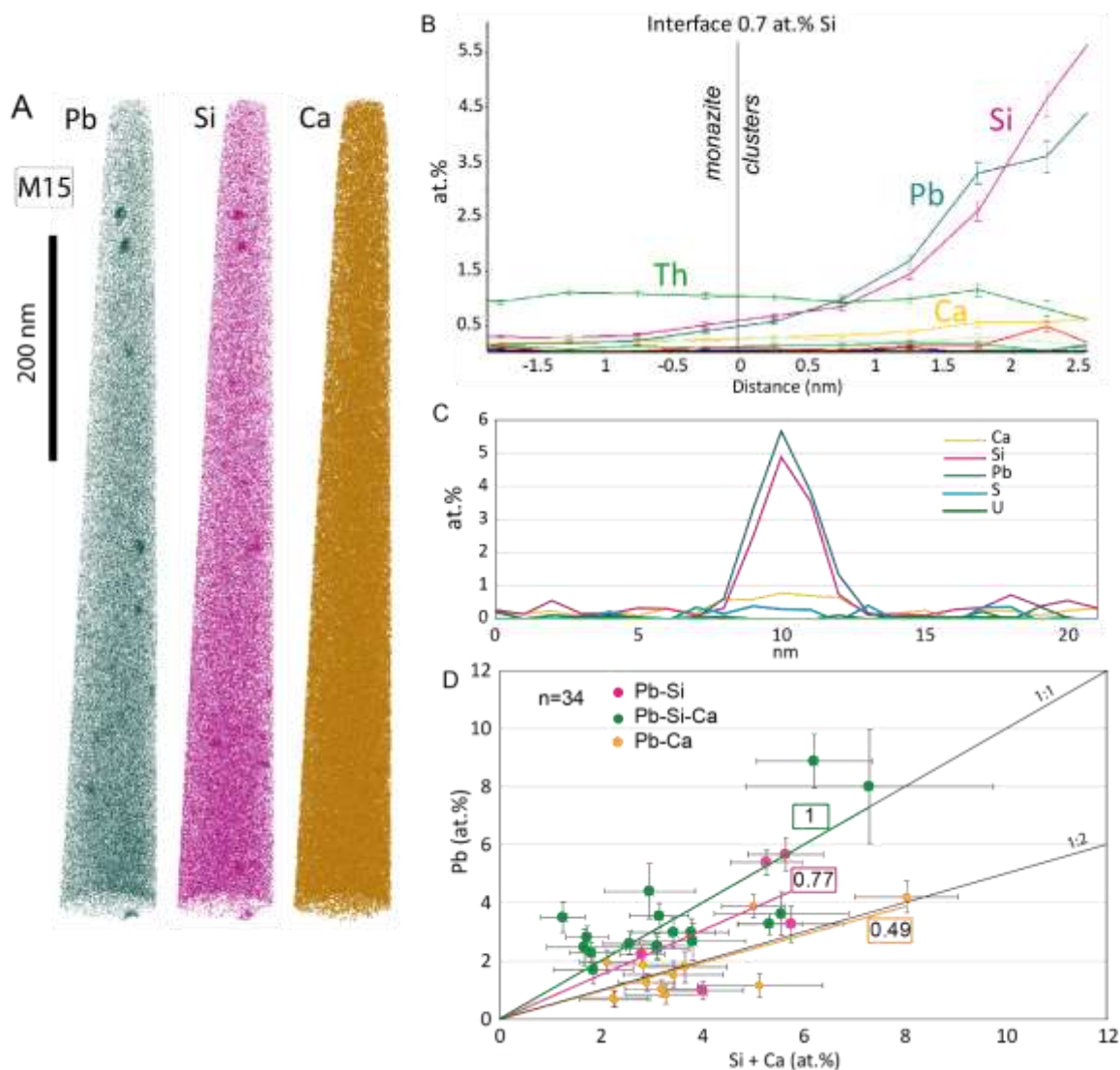


Figure VII-12 : APT reconstruction of M15 specimen (location supplementary data 2, fig. S4-C) showing Pb and Si heterogeneous distribution forming clumps with a size < 10 nm and corresponding to clusters identified with TEM. Ca distribution is mostly homogeneous. B: Proxigram done with three interface defined by 0.7 at.% of Si showing a high increase in Pb and Si and a slight increase in Ca in clusters compare to monazite composition. C: Typical profile done in cluster showing here the increase in Pb coupled with Si, reaching ~ 5 at. % in the center. D: Pb vs. Si + Ca diagram done with 34 compositions taken from profiles, and showing a distribution broadly around the 1:1 line for the Pb-Ca-Si and Pb-Si groups while Pb-Ca group plot around the 1:2 line

APT reconstruction of specimen M19 shows that Pb and Ca distributions are heterogeneous and form clumps of ~ 10 nm diameter (Fig. 11B) that are compositionally different from the Pb-Si-Ca-Mg-Al clusters in the same specimen. APT reconstruction of specimen M15 highlights clumps of similar size characterized by heterogeneous Pb and Si distributions (Fig. 12A). Proximity histogram (proxigram) has been done considering three clumps of M15 and

shows a high increase of Pb up to 4 at.% coupled with Si up to 4.5 at.%, and a slight increase of Ca up to 0.5 at.% compare to monazite composition (Fig. 12B). 46 chemical profiles with a binwidth of 1 nm have been performed crossing similar clumps, up to 10 nm in size, and exclusively enriched in Pb \pm Si \pm Ca, observed in 9 APT specimens. As the proxigram, these profiles indicate that Pb enrichment in these domains is correlated with Si and/or Ca enrichments (Fig. 12C). In the center of the profile, corresponding to the center of the clump, Pb can reach between 0.7 – 8.9 at. %, Si between 0.3 – 5.3 at. % and Ca between 0.3 – 5.3 at. % (Supplementary Data 4). Three chemical groups can be highlighted related to composition: one with Pb associated with Si (Pb-Si group), another where Pb is associated with Ca (Pb-Ca group), and a third in which Pb is associated with both Ca and Si (Pb-Si-Ca group). Data from Pb-Si-Ca and Pb-Si groups broadly plot long a 1:1 line on Pb vs Ca + Si diagram (Fig. 12D) with a slope of the trend lines of 1 and 0.77 respectively. Pb-Ca group data broadly plot along a 1:2 line forming a line with a slope of 0.49 (Fig. 12D).

4.5. Results integration

Monazite grains from different textural positions have been investigated up to the nanoscale. Several features have been identified and their characteristics along with the scale of observation and the techniques used are summarized in Table 3.

All monazite crystals observed show the presence of Pb-bearing nanoinclusions, isolated or coupled with low-density phases and forming polyphased inclusions. At the microscale this results in bright and dark spots on BSE images (Figs. 2, 3) and chemical heterogeneities dominated by Pb variations on chemical maps (Supplementary Data 2 Fig. S5-S11). Identification of the mineralogical nature of the Pb-bearing nanoinclusions requires correlation of TEM and APT results. This is not straightforward as even in APT analyses with optimised

Tableau VII-3: Classification of the different features identified (Th-rich network, Pb-bearing nanophases and clusters) with the different properties in several techniques used from the micro- to the nanoscale

	Th-rich network	Pb-bearing nanophases	Clusters
	Microscale features		
SEM, EPMA	diffuse, linear to wavy, forming a thin grid pattern or a coarse network high Th ±Si low REE (Fig. 2 and 3)	bright and dark contrast on BSE images forming dots with various size but always < 1 µm, corresponding to nanophases isolated or polyphased (Fig. 2 and 3)	-
	Nanoscale features		
TEM	diffuse, darker contrasts on STEM-BF image (Fig. 5A)	mono, bi- or poly-phased, composed by: a crystalline part showing bright contrast on STEM-DF image and dark contrast on TEM-BF image (Fig. 12), identified as PbS or Pb ₂ O ₃ (Fig. 6)	bright contrast on STEM-DF image with a size < 10 nm surrounded by an area with dark contrasts. No difference in crystallographic lattice between monazite and cluster (Fig. 7)
	composition	increase of Th	amorphous part = decoupled Ca and Si or Si ±Mg ±Al ±Fe or Fe-S (maybe not amorphous) (Fig. 8) Pb + Ca (Fig.9)
APT	composition	increase of Th and Si, decrease of Ce and P (Fig. 10)	clumps of Pb, Si, Mg, Al, Fe or clumps of Pb, Ca ±Si or Pb + S (Fig.11) Pb ±Ca ±Si (Fig. 12)

reconstruction parameters (Fougerouse et al. 2021c), ion trajectory aberrations in heterogeneous material on the nanoscale may result in compositional mixing and loss of the initial structure (Vurpillot et al. 2000a; Dubosq et al. 2020), leading to induced artefacts (e.g. Fougerouse et al. 2016). Thus, the polyphased nanoinclusions composed of Pb-bearing crystalline portions and amorphous silicate material as observed on TEM (Fig. 5) most likely correspond to the clumps of Pb ±Si ±Ca ±Mg ±Al ±Fe elements observed on atom probe reconstructions (Fig. 10, 11B and Supplementary Data 2 Fig. S15-18). APT reconstructions show that sulfur is present in these Pb-bearing nanoinclusions (Fig. 11B), whilst TEM diffraction results indicate that Pb oxides are present (Fig. 6C, D) associated with Si-glass. Thus, coupling the TEM with the APT results, it appears that some of the nanoinclusions present in the monazite crystals are comprised by Pb oxides accompanied by with low-density amorphous glass composed of Si, Ca, Fe, Mg, Al and Na.

It also should be noted that TEM diffraction results show that galena crystals are present (Fig. 6A, B), mostly as isolated nanophases, as confirmed by APT chemical reconstructions (Fig. 11A). S-bearing nanophases also appear in polyphase nanoinclusions, associated with Fe (Fig. 8C). Unfortunately, TEM-EDS does not allow the unambiguous identification of sulphur when associated with Pb, because of overlaps of the Pb $M\alpha$ and S $K\alpha$ peaks (Fig. 8C).

Comparing the data from the different monazite grains, it appears that those located in garnet and rt-quartz contain the greatest amounts of Pb-bearing nanoinclusions (galena and oxide). Hundreds of nanoinclusions less than 50 nm in size are present in area of 5 μm^2 in monazite located in rt-quartz and garnet while less than ten are observed on the same surface in monazite located in the matrix, with sizes of 50 – 100 nm. Nanoinclusions are smaller in monazite included in garnet and rt-quartz, and mostly polyphase, whereas they are larger and a third are isolated in monazite located in the matrix.

The clumps ~ 10 nm identified on APT reconstructions on the basis of heterogeneous distributions of Pb, Ca and Si (Fig. 12A) are considered to correspond to clusters identified by TEM (Fig. 7, 9). They can be easily distinguished by their sizes ~ 10 nm, and their chemical compositions. Clusters exclusively consist of Pb with \pm Ca \pm Si, and ADF-STEM imaging (Fig. 7) shows that they correspond to regions where Pb is highly concentrated. They do not reflect the presence of a separate crystalline phase with a different crystallography to the monazite in which they occur. They are either chemical different nanodomains in the monazite lattice or amorphous domains.

5. Discussion

5.1. Previous work on monazite crystals from 5037 sample

Monazite crystals from Zircon Point locality have been previously studied in detail (Black et al. 1984; Turuani et al. 2022). They are isotopically discordant on Wetherill and Tera-Wasserburg plots, with U-Th dates spread between 2.44 and 1.09 Ga. Monazite initially crystallized at 2.44 Ga as indicated by the upper intercept of the discordia (ID-TIMS; Black et al. 1984 and LA-ICP-MS; Turuani et al. 2022), during or after the peak of UHT metamorphism that affected Zircon Point at 2.59 – 2.48 Ga (Harley and Motoyoshi 2000; Hokada et al. 2004; Kelly and Harley 2005; Harley 2016; Clark et al. 2018). The observed discordance is related to the presence in the monazite grains of nanoinclusions that contain inherited radiogenic Pb (Turuani et al. 2022). The monazite host excluding Pb-bearing nanoinclusions has been dated by atom probe at 1.02 Ga (Turuani et al. 2022), corresponding within errors to the lower intercept of the discordia formed by the total monazite dataset, at 1.09 – 1.05 Ga (ID-TIMS and LA-ICP-MS respectively; Black et al. 1984, Turuani et al. 2022). This lower intercept reflects the amphibolite facies retrogression that affected the area of Zircon Point, most likely related to reworking in the Rayner Structural Episode (Black et al., 1983, 1987, Kelly et al. 2000, 2002; Halpin et al. 2005; Horie et al. 2016) and that induce resetting of the monazite at the nanoscale

(Turuani et al., 2022). The present paper will suggest to explain the mechanisms responsible for resetting, and the mechanisms responsible for the formation of nanoinclusions and clusters observed.

5.2. Formation of Th-rich network through fluid pathways

The presence of a Th-rich network is not related to the textural position of the monazite grain, nor to the ThO₂ content of the monazite itself. It is not clear why these features, observed several grains, are preserved. Monazite grains containing *ca.* 30 wt % of ThO₂ have been reported but not noted, on the basis of the imaging available at the time, as having such features (Della Ventura et al. 1996; Lumpkin 1998). Bright, Th-enriched lines have been interpreted as healed and sealed fractures that could have acted as channels for fluids (Kelly et al. 2012). However, in the present example, the Th-rich planar features form a fine mesh or network that does not conform to any pattern expected of sealed fractures (Kelly et al. 2012). The intersections at angles of 60 degrees in Mnz13 (Fig. 3B) but also at 90 degrees in Mnz22 or Mnz12 (Fig. 2) may correspond to angles of monazite crystallographic planes (Clavier et al. 2011) and hence suggests a crystallographic control. For example, according to the crystallographic parameters of Ni et al., (1995), $(010)^{\wedge}(001) = (010)^{\wedge}(100) = 90^{\circ}$, $(-111)^{\wedge}(001) = 58^{\circ}$, $(-101)^{\wedge}(011) = 61^{\circ}$, $(111)^{\wedge}(010) = 59^{\circ}$ or $(111)^{\wedge}(1-11) = 60^{\circ}$. Diffusional pathways controlled by twin formation have been highlighted in monazite which underwent crystal-plastic deformation (Fougerouse et al. 2021b). However, in the present study, the Th-rich networks are not related to deformation as demonstrated by the EBSD and STEM-BF results in which no lattice misorientation is identified (Fig. 3E and Supplementary data 2 Fig S23). The Th-rich planar features do not correspond to exsolutions lamellae (Robinson et al., 1977?), and volume-diffusion of Th is too slow to form such fine but multi-scale chemical heterogeneities (Cherniak et al. 2004; Gardés et al. 2006). Given that chemical reaction promoted through mineral-fluid interaction is one of the most efficient mechanism to facilitate element mobility

in monazite (Seydoux-Guillaume et al. 2002a), the intriguing Th-rich networks preserved in the monazite grains are interpreted as the traces of largely crystallographically-controlled (or moderated) fluid pathways through the mineral. The presence of nanodomains containing Al (Fig. 10), which cannot be incorporated in monazite lattice and must come from an external source, also argue for this interpretation.

5.3. Monazite replacement mechanism and formation of Pb-bearing nano-inclusions

Monazite replacement facilitated by dissolution-precipitation can lead to the formation of nanoporosity which precipitated from the infiltrating fluid or the crystallization of nano-inclusions (Harlov et al. 2007, 2011; Grand'Homme et al. 2018; Varga et al. 2020; Budzyń et al. 2021). In the present study, all monazite grains contain Pb-bearing nano-inclusions and nanoporosity (Si ±Mg ±Fe ±Al amorphous material). These latter elements cannot be incorporated in monazite crystallographic lattice (Clavier et al. 2011) and thus must come from an external source such as infiltrating fluid. The presence of Pb-bearing nano-inclusions and nanoporosity throughout monazite may be consistent with pervasive fluid flow through the crystal leading to monazite replacement at the nanoscale as predicted from experiment (Grand'Homme et al. 2018; Step III and IV, Fig. 13). This hypothesis is supported by 1) petrographic observation of secondary biotite reflecting fluid infiltration in rock, 2) geological background that highlighted an overprint event at *ca.* 1 Ga in Zircon Point under amphibolite conditions (Black et al., 1983, 1987) and 3) $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ nanogeochronological results obtained on these monazite yielding one mean age at 1.02 Ga (Turuani et al., 2022).

Experimental studies show that monazite alteration by alkali-bearing fluid under amphibolite conditions (500 – 700 °C) may be undetected at the microscale using SEM imaging or EMP analyses, conserving initial features and chemistry, whereas at the nanoscale it results

in complex heterogeneities of crystallised nanoinclusions and trapped nanoporosity (Grand'Homme et al. 2018; Budzyń et al. 2021). Thus, in the present study, as the whole grains seems to be affected by fluid flow, indicated by the presence of nanoporosity in whole grains, the compositional zoning observed at the microscale does not necessarily reflect alteration areas (e.g. rim) and inherited domain (e.g. core) but may result of fossilised primary textural heterogeneities reflecting several stages of one growth episode at *ca.* 2.44 Ga..

In agreement with Black et al. (1984) we infer at 1.02 Ga, garnet and rt-quartz shielded monazite, lead to less fluid access than that which affected unshielded monazite in the quartzo-feldspathic matrix. Radiogenic Pb formed within the monazite between 2.44 and 1.02 Ga was mobilized by fluid, with the low amount of fluid in garnet and rt-quartz hosted monazite inducing rapid Pb saturation in the fluid reacting with the mineral. This resulted in precipitation of Pb-bearing nanoinclusions at the reaction front(s) within the shielding monazite (Step IV Fig. 13), limiting Pb-leaching and thus Pb-loss from the grain (Turvani et al. 2022). In contrast, monazite in the quartzo-feldspathic matrix were exposed to greater fluid flux, so the integrated fluid-mineral ratio was also higher. Pb saturation in the fluid in this case would be retarded and reached less rapidly, inducing higher Pb-loss from the grain. When fluid reached saturation, it likely induced precipitation of larger Pb-bearing nanoinclusions ($\varnothing \sim 500$ nm). Initial Pb content in monazite will also impact the amount of Pb-bearing nanoinclusions. High Pb content domains (e.g. Mnz25 rim) will favour the precipitation of higher amount of Pb-bearing nanoinclusions than domains with low Pb content (e.g. Mnz25 core). Thus, the difference of amounts and sizes of Pb-bearing nanoinclusions within grains located in garnet and rt-quartz with those located in the matrix can be interpreted in terms of fluid access and ingress, i.e. the microscale extent of fluid-mineral interaction, and the initial Pb content.

The precipitation of galena is not only reliant on the quantity of Pb present in the monazite at the time of fluid ingress, but also on the availability of S, incorporated in monazite via the

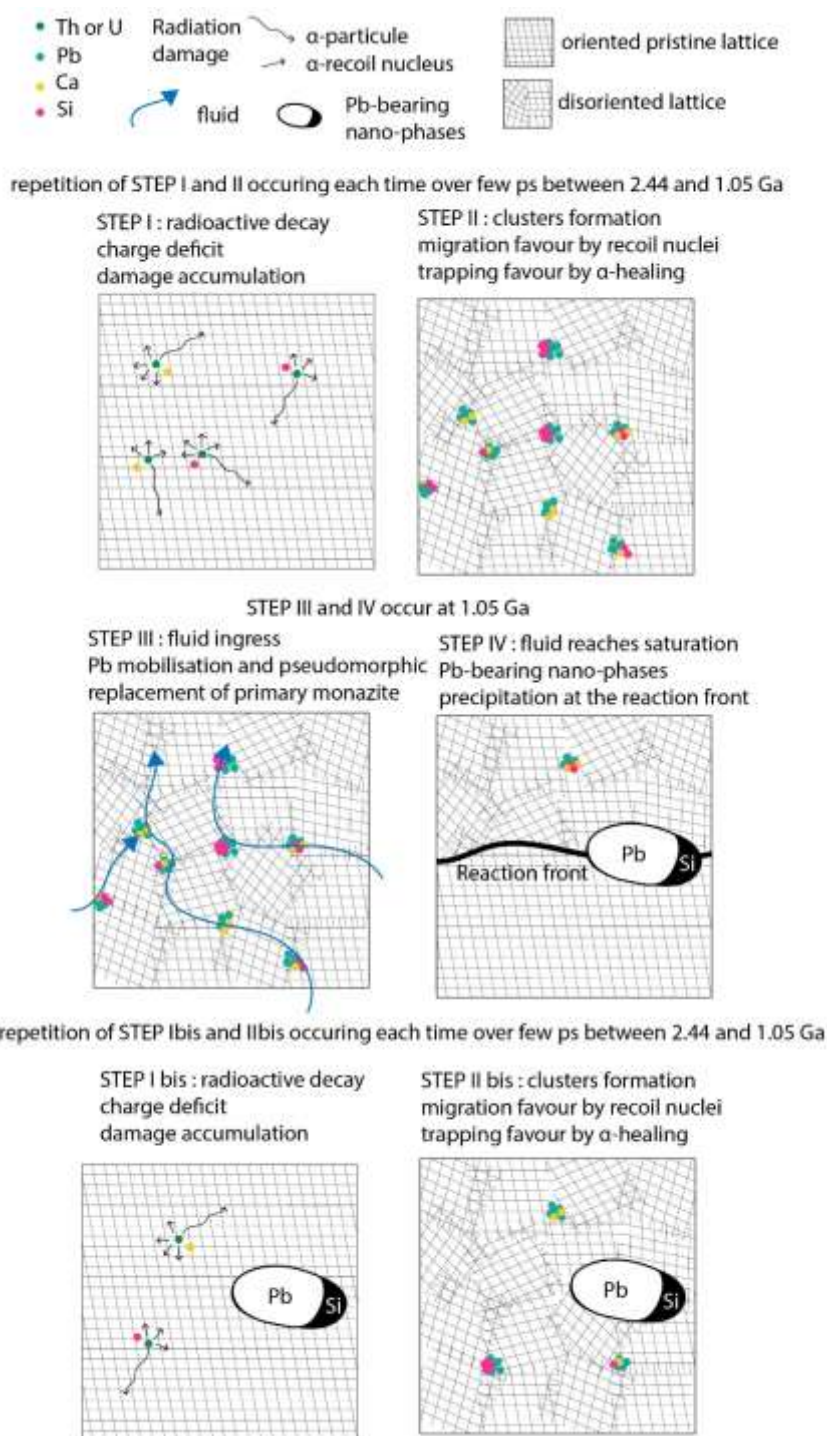


Figure VII-13: Schematic model for clusters and Pb-bearing nanophases formation. STEP I representing an oriented monazite lattice. Tetravalent Th and U decay in divalent Pb induce charge deficit and radiation damage related to recoil nucleus and emission of an α -part Schematic model for clusters and Pb-bearing nanophases formation. STEP I representing an oriented monazite lattice. Tetravalent Th and U decay in divalent Pb induce charge deficit and radiation damage related to recoil nucleus and emission of an α -particle. STEP II: The recoil nucleus induce high damage along ~ 10 nm favouring mobility of Ca and Si initially associated with Th and U and of Pb that form clusters whose trapping is favoured in default by α -healing mechanism. STEP III: fluid ingress in the lattice mobilising Pb, Ca and Si. STEP IV: precipitation of Pb-bearing nanophases when saturation is reached at the reaction front during the replacement of primary monazite (disoriented lattice) by the second monazite (oriented lattice). STEP I bis and II bis: radioactive decay inducing the formation of clusters in the second monazite and representing the current state of the monazite.

coupled substitution $\text{Ca}^{2+} + \text{S}^{6+} = \text{REE}^{3+} + \text{P}^{5+}$ (Chakhmouradian and Mitchell 1999; Laurent et al. 2016). If the fluid-triggered element mobility is commensurate with the scales of the nanoinclusions then the S available in the monazite will act as a limit on the formation of galena and other S bearing nanoinclusions. To test this essentially closed-system model, calculations have been performed to evaluate the volumes, and hence radii, of the host monazite domains required to produce a galena nanoinclusion with a range of diameters from 0.1 to 1 micron. As the S content of the pristine monazite prior to galena formation cannot be measured directly, we have used values of 600-400 ppm S, typical of many natural monazite, for the initial monazite here. Based on these assumed values the S-depletion region in the host monazite that is required to form a 0.5 μm diameter galena nanoinclusion is 6-8 μm in diameter, meaning that the characteristic spacing between 0.5 μm galena nanoinclusions would be 6-8 μm given these compositional parameters. The spacing would be larger if initial S is lower. BSE images show that the characteristic spacing of 0.5 μm diameter Pb-bearing nanoinclusions is slightly less than 3-4 μm (e.g. Fig. 3B), implying either higher initial S in the monazite but it is also obvious that Pb-oxide has precipitated where S has been fully depleted. We conclude that, for these monazites with appreciable Pb at the time of fluid interactions, the formation of the sulphide (galena, Fe-S) is most likely limited by S availability from the host monazite.

Experimental studies of monazite replacement at 750°C in high Ca and Na-Ca environments have reported nanocrystals of cheralite ($\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$) within the monazite (Budzyń et al. 2021). In contrast, only fluid-filled nanoporosity and no crystalline nanoinclusion was observed in fluid interaction experiments at 600°C performed by Grand'Homme et al. (2018) in an alkaline (NaOH) environment. In the present study, the fluid must have a silicate composition close to melt composition as inclusions are composed of $\text{Si} \pm \text{Mg} \pm \text{Fe} \pm \text{Al}$. Study has highlighted the melt-monzazite interaction but authors do not present nanoscale investigations (Varga et al., 2020). The principal compositional difference between the monazite studied here and those

used in the two experimental studies is the Pb content: 1.1-1.2 wt. % PbO in 5037 monazite compared with 0.6 and 0.3 wt. % in the starting monazite used in the Budzyn et al (2021) and Grand'Homme et al. (2018) experiments respectively. Ca contents overlap: 0.08-1.8 wt. % CaO in 5037, 1.23 wt.% and 0.85 wt. % in Budzyn et al. (2021) and Grand'Homme et al. (2018) respectively. Moreover, the time integrated fluid/mineral ratio is unknown in this study but likely low as rocks that initially underwent UHT metamorphism at Zircon Point are still mostly anhydrous and generally preserve UHT textural relations. Comparing with experimental studies of replacement mechanism under amphibolite conditions, it appears that the fluid composition is a key factor in the crystallization of nano-inclusions within monazite (e.g. cheralite in high Ca environment; Budzyń et al. 2021) as well as the monazite composition (galena precipitation controlled by S content in this study).

5.4. Formation of clusters

The $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ isotopic quantification of clusters with APT was not successful due to the low $^{207}\text{Pb}^+$ counts and the overlap between $^{207}\text{Pb}^{2+}$ and ThPO_3^{3+} . Whilst a previous study of natural monazite was able to temporally constrain Pb-rich anhydrite clusters formation using $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios (Seydoux-Guillaume et al. 2019), in the present study the isotopic results obtained using the same approach are subject to high uncertainties and hence are not reliable for age estimation. Given the lack of a reliable age estimate for the timing of cluster formation other criteria are required. Clusters could be primary heterogeneous growth features. However, SIMS isotopic analysis show that no common Pb is present (Turuani et al. 2022) and clusters are composed entirely of radiogenic Pb. Alternatively, clusters could be the result of the presence of Th or high U primary crystallographic domains (as cheralite or huttonite). If cluster formation was related to primary high Th and U contents, a trace of these primary chemical heterogeneities between the monazite matrix and the clusters should remain, given the first order radioactive decay equation and equivalent timespan of decay. However, the measured Th

and U contents are similar in the monazite matrix and clusters. Having discounted these possibilities, it appears that cluster formation can only be related to post-formation Pb (Ca and Si) mobility in the lattice.

Different kinds of Pb-rich clusters have been previously described in monazite samples with formation mechanisms related to thermal event or deformation (Fougerouse et al. 2018, 2021b, a; Seydoux-Guillaume et al. 2019). Concerning our samples, previous study has highlighted that at the nanoscale, the monazite hosting clusters yield an age of *ca.* 1 Ga. The temperature and deformation reported in the sampling area at this time are not intense enough to induce element mobility and cluster formation in our case (Black et al., 1983).

Radiogenic Pb (II) theoretically replaces Th (IV) or U (IV) inducing a charge deficit which implies a time-dependent charge imbalance within the lattice. Moreover, the Si (IV) and Ca (II) initially linked to Th or U are left without elements to compensate for their charge deficits. This study suggests that these elements (Pb, Ca and Si) can be considered as “incompatible” in a lattice in charge disequilibrium. The charge imbalance and the radioactive decay of U and Th may stimulate the mobility of surrounding “incompatible atoms” in the area (~ 10 nm) impacted by the recoil nucleus (Step I Fig. 13). Pb, Ca and Si may accumulate in defects and recovery of the lattice favoured by the mechanism of α -healing (Seydoux-Guillaume et al. 2018b) then leads to the trapping of cluster in the lattice.

The relation between Pb, Si and Ca contents in clusters broadly follows a 1:1 ratio for the Pb-Si-Ca and Pb-Si groups (Fig. 12D) suggesting that Ca and Si in the clusters correspond to the Ca and Si initially associated with U and Th. The Pb-Ca cluster group, which follows a 1:2 ratio trend (Fig. 12D) may reflect the different speciation of Ca and Si. Charge deficit in cluster may also be compensated by replacing P (V) by Si, REE by Ca, by removing O or by the development of vacancies leading to a slight distortion of the lattice (off-centre darker area on STEM-DF images Fig. 7). It is not clear if clusters are amorphous or if they have the same

crystallographic organisation than monazite (Fig. 7). Monazite from the cheralite pole reaching 11 – 20 wt. % of CaO (Podor et al. 1995; Podor and Cuney 1997) and 36 wt. % of PbO have been synthesized (Montel et al. 2002) showing the flexibility of the lattice. Thus, according to clusters composition, they may be nanodomains within the crystallographic lattice.

In summary, radioactive decay leads to severe transformations of the crystal lattice with the presence of Pb^{2+} inducing a charge deficit in concert with the Ca and Si initially linked with Th or U, and accumulation of crystallographic defects. The too large ionic radius of Pb^{2+} (Shannon 1976) may induce Pb siting in defects created by radiation damage domains (Step I and II, Fig. 13) while the charge deficit is compensated by coupled addition of Ca^{2+} and Si^{4+} and by the removal of REE^{3+} , P^{5+} and O^{2-} to reach electrostatic equilibrium. Recoil nuclei facilitate element mobility while the mechanism of α -healing limits and prevents mobility by restoring the lattice, leading to the formation of clusters accommodated within former defects (e.g. dislocation loops in zircon; Peterman et al. 2016, 2021).

5.5. Pb mobility

It is essential to understand, as fully as possible, the mechanisms controlling Pb mobility as it can have a significant impact on the use of monazite as geochronometer. Indeed, Pb mobility may induce isotopic disequilibrium and thereby lead to discordant isotope ratios (e.g. Turuani et al. 2021). Both the Pb-bearing nanoinclusions (galena and oxides) and the clusters highlighted in the present study reflect Pb mobility in monazite through different mechanisms, over time. Cluster formation is controlled by intrinsic parameters related to monazite radiation damage accumulation and its competition with lattice annealing. They result to be particular domain (amorphous or crystalline) within the monazite lattice and not distinct phases. In contrast, the formation of Pb-bearing nanoinclusions is controlled by external variables such as fluid composition, the amount of reactive fluid ingress, which in turn is controlled by the

shielding effect of the mineral in which the monazite is located. Intrinsic parameters will then influence the composition of Pb-bearing nanoinclusions, for example the availability of S in monazite to form galena. In the studied example, the radiogenic Pb formed within monazite between 2.44 and 1.02 Ga is mobilized by fluids and precipitates in the form of galena or Pb-oxides when fluid reaches saturation in a situation likely favored by very low fluid/monazite ratios. The low fluid/rock ratio is supported by the preservation of UHT paragenesis and texture as the mesoperthitic feldspar which does not present microporosity or coarsening exsolution lamellae.

The chemically simplest polyphased nanoinclusions present a composition close to the cluster composition, consisting of Pb and variable Ca and Si (Fig. 8A). Thus, clusters could be one of the source of elements (Pb, Si and Ca) for the formation of Pb-bearing nanoinclusions. Indeed, as they form particular domain within the lattice containing high Pb content, they may represent a potential source of impurities to form Pb-bearing nanoscale polyphased inclusions. Current observed clusters are localized in monazite dated at 1.02 Ga (STEP I bis and II bis, Fig.13; Turuani et al., 2021), and thus must have formed after 1.02 Ga and the formation of Pb-bearing nanoinclusions. However, if it is the case that the mechanism of formation of the clusters only depend on intrinsic monazite parameters and not on external conditions, it is likely that they may have been able to form in the primary monazite that crystallized at 2.44 Ga (Black et al., 1984, Turuani et al., 2022). If such features were present within monazite crystal during the replacement process, they may have played a role as a preferential source of Pb (STEP III, Fig. 13). The formation of Pb-bearing nanoinclusions could be subject to the condition of the presence of primary clusters of Pb.

6. Conclusions

This study provides new evidence for Pb mobility in monazite which may occur through different mechanisms, resulting in various textural nanofeatures that can impact significantly

on the use of monazite as geochronometer and enhance understanding of isotopic discordance. Th-rich networks appear related to crystallographically-constrained fluid ingress into monazite at low integrated fluid/mineral ratios. Clusters rich in Pb ±Si ±Ca and < 10 nm in size appear form as a consequence of transient radiation damage which allows the highly localized accommodation of elements in the subsequently annealed but distorted lattice. Pb-bearing inclusions (galena and oxides) formation is a reflection of fluid ingress within monazite (perhaps in an event distinct from the bright Th network, in terms of age and fluid composition) that facilitates pseudomorphic replacement combined with the trapping of fluid inclusions (e.g. Grand'Homme et al. 2018). The simplest Pb-bearing nanoinclusions have a composition close to the composition of clusters, favoring the hypothesis that primary clusters may act as favorable precursors to nanoinclusion formation. The mineralogy of Pb-bearing nanoinclusions is dependent on the microscale availability of elements in the immediate environment of the nanoinclusion, with S in monazite in particular being a limiting factor in the formation of galena. As whole monazite grains are affected by pervasive fluid-flow (Turvani et al. 2021) the compositional zoning observed at the microscale does not reflect secondary monazite alteration (Harlov and Hetherington 2010; Harlov et al. 2011; Grand'Homme et al. 2018; Varga et al. 2020; Budzyń et al. 2021) but is vestigial, reflecting preserved chemical microscale heterogeneities (Didier et al. 2014; Grand'Homme et al. 2018; Budzyń et al. 2021). The precipitation of Pb-bearing nanoinclusions within the monazite without extensive modification of the primary chemistry on the grain scale has allowed the age of initial crystallization at 2.44 Ga to be preserved (Turvani et al. 2021). The more Pb precipitates within monazite crystals as Pb-bearing nanoinclusions, the less potential for Pb loss from monazite at the grain scale exists. Garnet and especially rt-quartz shield monazite by limiting fluid access, inducing a high density of Pb-bearing nanoinclusions than monazite hosted in the quartzo-feldspathic matrix.

References

- Asami M, Suzuki K, Grew ES (2002) Chemical Th-U-total Pb dating by electron microprobe analysis of monazite, xenotime and zircon from the Archean Napier complex, East Antarctica: Evidence for ultra-high-temperature metamorphism at 2400 Ma. *Precambrian Research* 114:249–275. [https://doi.org/10.1016/S0301-9268\(01\)00228-5](https://doi.org/10.1016/S0301-9268(01)00228-5)
- Bingen B, Van Breemen O (1998) U–Pb monazite ages in amphibolite- to granulite-facies orthogneiss reflect hydrous mineral breakdown reactions: Sveconorwegian Province of SW Norway. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 132:336–353. <https://doi.org/10.1007/s004100050428>
- Black LP, Fitzgerald JD, Harley SL (1984) Pb isotopic composition, colour, and microstructure of monazite from a polymetamorphic rock in Antarctica. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 85:141–148
- Black LP, Harley SL, Sun SS, McCulloch MT (1987) The Rayner Complex of East Antarctica: complex isotopic systematics within a Proterozoic mobile belt. *Journal of Metamorphic Geology* 5:1–26. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.1987.tb00366.x>
- Black LP, James PR, Harley SL (1983a) Geochronology and geological evolution of metamorphic rocks in the Field Islands area, East Antarctica. *Journal of Metamorphic Geology* 1:277–303. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.1983.tb00276.x>
- Black LP, James PR, Harley SL (1983b) The geochronology, structure and metamorphism of early Archaean rocks at Fyfe Hills, Enderby Land, Antarctica. *Precambrian Research* 21:197–222
- Asami M, Suzuki K, Grew ES (2002) Chemical Th-U-total Pb dating by electron microprobe analysis of monazite, xenotime and zircon from the Archean Napier complex, East Antarctica: Evidence for ultra-high-temperature metamorphism at 2400 Ma. *Precambrian Res* 114:249–275. [https://doi.org/10.1016/S0301-9268\(01\)00228-5](https://doi.org/10.1016/S0301-9268(01)00228-5)
- Black LP, Fitzgerald JD, Harley SL (1984) Pb isotopic composition, colour, and microstructure of monazites from a polymetamorphic rock in Antarctica. *Contrib to Mineral Petrol* 85:141–148
- Black LP, Harley SL, Sun SS, McCulloch MT (1987) The Rayner Complex of East Antarctica: complex isotopic systematics within a Proterozoic mobile belt. *J Metamorph Geol* 5:1–26. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.1987.tb00366.x>
- Black LP, James PR, Harley SL (1983a) Geochronology and geological evolution of metamorphic rocks in the Field Islands area, East Antarctica. *J Metamorph Geol* 1:277–303. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.1983.tb00276.x>
- Black LP, James PR, Harley SL (1983b) The geochronology, structure and metamorphism of early Archaean rocks at Fyfe Hills, Enderby Land, Antarctica. *Precambrian Res* 21:197–222
- Bouvaist J, Weigel D (1970) Sesquioxyde de plomb, Pb₂O₃. I. Détermination de la structure. *Acta Crystallogr Sect A* 26:501–510. <https://doi.org/10.1107/S0567739470001316>
- Budzyń B, Wirth R, Sláma J, et al (2021) LA-ICPMS, TEM and Raman study of radiation damage, fluid-induced alteration and disturbance of U–Pb and Th–Pb ages in experimentally metasomatised monazite. *Chem Geol* 583:. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120464>
- Černok A, White LF, Anand M, et al (2021) Lunar samples record an impact 4.2 billion years ago that may have formed the Serenitatis Basin. *Commun Earth Environ* 2:1–9. <https://doi.org/10.1038/s43247-021-00181-z>
- Chakhmouradian AR, Mitchell RH (1999) Niobian ilmenite, hydroxylapatite and sulfatian alternative hosts for incompatible in calcite elements. *Can Mineral* 37:1177–1189
- Cherniak DJ, Watson EB, Grove M, Harrison TM (2004) Pb diffusion in monazite: A combined RBS/SIMS study. *Geochim Cosmochim Acta* 68:829–840. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.07.012>
- Clark C, Taylor RJM, Kylander-Clark ARC, Hacker BR (2018) Prolonged (>100 Ma) ultrahigh temperature metamorphism in the Napier Complex, East Antarctica: A petrochronological investigation of Earth's hottest crust
- Clavier N, Podor R, Dacheux N (2011) Crystal chemistry of the monazite structure. *J Eur Ceram Soc* 31:941–976. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.019>
- Della Ventura G, Mottana A, Parodi GC, et al (1996) Monazite-huttonite solid-solutions from the Vico Volcanic Complex, Latium, Italy. *Mineral Mag* 60:751–758. <https://doi.org/10.1180/minmag.1996.060.402.04>
- Dubosq R, Gault B, Hatzoglou C, et al (2020) Analysis of nanoscale fluid inclusions in geomaterials by atom probe tomography: Experiments and numerical simulations. *Ultramicroscopy* 218:113092. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2020.113092>
- Fougerouse D, Cavosie AJ, Erickson T, et al (2021a) A new method for dating impact events – Thermal dependency on nanoscale Pb mobility in monazite shock twins. *Geochim Cosmochim Acta* 314:381–396. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.08.025>
- Fougerouse D, Reddy SM, Saxey DW, et al (2018) Nanoscale distribution of Pb in monazite revealed by atom probe microscopy. *Chem Geol* 479:251–258. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.01.020>

- Fougerouse D, Reddy SM, Saxey DW, et al (2016) Nanoscale gold clusters in arsenopyrite controlled by growth rate not concentration: Evidence from atom probe microscopy. *Am Mineral* 101:1916–1919. <https://doi.org/10.2138/am-2016-5781CCBYNCND>
- Fougerouse D, Reddy SM, Seydoux-Guillaume A, et al (2021b) Mechanical twinning of monazite expels radiogenic lead. *Geology* 49:417–421. <https://doi.org/10.1130/G48400.1>
- Fougerouse, Saxey D, Rickard W, et al (2021c) Standardizing Spatial Reconstruction Parameters for the Atom Probe Analysis of Common Minerals. *Microsc Microanal* 1–10. <https://doi.org/10.1017/S1431927621013714>
- Gardés E, Jaoul O, Montel JM, et al (2006) Pb diffusion in monazite: An experimental study of $Pb^{2+} + Th^{4+} \leftrightarrow 2 Nd^{3+}$ +interdiffusion. *Geochim Cosmochim Acta* 70:2325–2336. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.01.018>
- Gardés E, Montel JM, Seydoux-Guillaume AM, Wirth R (2007) Pb diffusion in monazite: New constraints from the experimental study of $Pb^{2+} \leftrightarrow Ca^{2+}$ + interdiffusion. *Geochim Cosmochim Acta* 71:4036–4043. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.06.036>
- Grand'Homme A, Janots E, Seydoux-Guillaume AM, et al (2018) Mass transport and fractionation during monazite alteration by anisotropic replacement. *Chem Geol* 484:51–68. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.10.008>
- Grew ES, Suzuki K, Asami M (2001) CHIME ages of xenotime, monazite and zircon from beryllium pegmatites in the Napier Complex, Khmara Bay, Enderby Land, East Antarctica. *Polar Geosci* 14:99–118
- Halpin JA, Gerakiteys CL, Clarke GL, et al (2005) In-situ U–Pb geochronology and Hf isotope analyses of the Rayner Complex, east Antarctica. *Contrib to Mineral Petrol* 148:689–706. <https://doi.org/10.1007/s00410-004-0627-6>
- Harley SL (2016) A matter of time: The importance of the duration of UHT metamorphism. *J Mineral Petrol Sci* 111:50–72. <https://doi.org/10.2465/jmps.160128>
- Harley SL (1985) Garnet-orthopyroxene bearing granulites from enderby land, Antarctica: Metamorphic pressure temperature-time evolution of the archæan napier complex. *J Petrol* 26:819–856. <https://doi.org/10.1093/petrology/26.4.819>
- Harley SL, Black LP (1987) The Archæan geological evolution of Enderby Land , Antarctica Geological setting and summary of features The first recognized deformation event in the. 285–296
- Harley SL, Motoyoshi Y (2000) Al zoning in orthopyroxene in a sapphirine quartzite: Evidence for >1120 °C UHT metamorphism in the Napier Complex, Antarctica, and implications for the entropy of sapphirine. *Contrib to Mineral Petrol* 138:293–307. <https://doi.org/10.1007/s004100050564>
- Harlov DE, Hetherington CJ (2010) Partial high-grade alteration of monazite using alkali-bearing fluids: Experiment and nature. *Am Mineral* 95:1105–1108. <https://doi.org/10.2138/am.2010.3525>
- Harlov DE, Wirth R, Förster HJ (2005) An experimental study of dissolution-reprecipitation in fluorapatite: Fluid infiltration and the formation of monazite. *Contrib to Mineral Petrol* 150:268–286. <https://doi.org/10.1007/s00410-005-0017-8>
- Harlov DE, Wirth R, Hetherington CJ (2007) The relative stability of monazite and huttonite at 300-900 °C and 200-1000 MPa: Metasomatism and the propagation of metastable mineral phases. *Am Mineral* 92:1652–1664. <https://doi.org/10.2138/am.2007.2459>
- Harlov DE, Wirth R, Hetherington CJ (2011) Fluid-mediated partial alteration in monazite: The role of coupled dissolution-reprecipitation in element redistribution and mass transfer. *Contrib to Mineral Petrol* 162:329–348. <https://doi.org/10.1007/s00410-010-0599-7>
- Hokada T, Misawa K, Yokoyama K, et al (2004) SHRIMP and electron microprobe chronology of UHT metamorphism in the Napier Complex, East Antarctica: Implications for zircon growth at >1,000 °C. *Contrib to Mineral Petrol* 147:1–20. <https://doi.org/10.1007/s00410-003-0550-2>
- Horie K, Hokada T, Motoyoshi Y, et al (2016) U–Pb zircon geochronology in the western part of the Rayner Complex, East Antarctica. *J Mineral Petrol Sci* 111:104–117. <https://doi.org/10.2465/jmps.150811>
- Kelly NM, Clarke GL, Carson CJ, White RW (2000) Thrusting in the lower crust: Evidence from the Oygarden Islands, Kemp Land, East Antarctica. *Geol Mag* 137:219–234. <https://doi.org/10.1017/S0016756800004027>
- Kelly NM, Clarke GL, Fanning CM (2002) A two-stage evolution of the Neoproterozoic Rayner Structural Episode: New U–Pb sensitive high resolution ion microprobe constraints from the Oygarden Group, Kemp Land, East Antarctica. *Precambrian Res* 116:307–330. [https://doi.org/10.1016/S0301-9268\(02\)00028-1](https://doi.org/10.1016/S0301-9268(02)00028-1)
- Kelly NM, Harley SL (2005) An integrated microtextural and chemical approach to zircon geochronology: Refining the Archæan history of the Napier Complex, east Antarctica. *Contrib to Mineral Petrol* 149:57–84. <https://doi.org/10.1007/s00410-004-0635-6>
- Kelly NM, Harley SL, Möller A (2012) Complexity in the behavior and recrystallization of monazite during high-T metamorphism and fluid infiltration. *Chem Geol* 322–323:192–208. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.07.001>
- Kusiak MA, Dunkley DJ, Wirth R, et al (2015) Metallic lead nanospheres discovered in ancient zircons. *Proc Natl Acad Sci* 112:4958–4963. <https://doi.org/10.1073/pnas.1415264112>

- Kusiak MA, Kovaleva E, Wirth R, et al (2019) Lead oxide nanospheres in seismically deformed zircon grains. *Geochim Cosmochim Acta*. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.07.026>
- Kusiak MA, Whitehouse MJ, Wilde SA, et al (2013) Mobilization of radiogenic Pb in zircon revealed by ion imaging: Implications for early Earth geochronology. *Geology* 41:291–294. <https://doi.org/10.1130/G33920.1>
- Laurent AT, Seydoux-Guillaume AM, Duchene S, et al (2016) Sulphate incorporation in monazite lattice and dating the cycle of sulphur in metamorphic belts. *Contrib to Mineral Petrol* 171:1–5. <https://doi.org/10.1007/s00410-016-1301-5>
- Lumpkin GR (1998) Rare-element mineralogy and internal evolution of the Rutherford #2 pegmatite, Amelia County, Virginia: A classic locality revisited. *Can Mineral* 36:339–353
- Montel JM, Devidal JL, Avignand D (2002) X-ray diffraction study of brabantite-monzazite solid solutions. *Chem Geol* 191:89–104. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00150-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00150-X)
- Peterman EM, Reddy SM, Saxey DW, et al (2019) Nanoscale processes of trace element mobility in metamorphosed zircon. *Contrib to Mineral Petrol* 174:1–11. <https://doi.org/10.1007/s00410-019-1631-1>
- Peterman EM, Reddy SM, Saxey DW, et al (2016a) Nanogeochronology of discordant zircon measured by atom probe microscopy of Pb-enriched dislocation loops. *Sci Adv* 2:1–7. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1601318>
- Peterman EM, Reddy SM, Saxey DW, et al (2016b) Nanogeochronology of discordant zircon measured by atom probe microscopy of Pb-enriched dislocation loops. *Sci Adv* 2:1–7. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1601318>
- Peterman EM, Reddy SM, Saxey DW, et al (2021) Trace-element segregation to dislocation loops in experimentally heated zircon. *Am Mineral* 106:1971–1979. <https://doi.org/10.2138/am-2021-7654>
- Piazolo S, La Fontaine A, Trimby P, et al (2016) Deformation-induced trace element redistribution in zircon revealed using atom probe tomography. *Nat Commun* 7:1–7. <https://doi.org/10.1038/ncomms10490>
- Podor R, Cuney M (1997) Experimental study of Th-bearing LaPO₄(780°C, 200 MPa): Implications for monazite and actinide orthophosphate stability. *Am Mineral* 82:765–771. <https://doi.org/10.2138/am-1997-7-815>
- Podor R, Cuney M, Nguyen Trung C (1995) Experimental study of the solid solution between monazite-(La) and (Ca_{0.5}U_{0.5})PO₄ at 780°C and 200MPa. *Am J Sci* 80:1261–1268
- Putnis A (2002) Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms. *Mineral Mag* 66:689–708. <https://doi.org/10.1180/0026461026650056>
- Putnis C V., Tsukamoto K, Nishimura Y (2005) Direct observations of pseudomorphism: Compositional and textural evolution at a fluid-solid interface. *Am Mineral* 90:1909–1912. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1990>
- Sandiford M (1985) The origin of retrograde shear zones in the Napier Complex; implications. *Mult Deform ductile brittle rocks* 7:477–488
- Sandiford M, Wilson CJL (1983) The geology of the Fyfe Hills - Khmara Bay region, Enderby land
- Seydoux-Guillaume AM, Fougereuse D, Laurent AT, et al (2019) Nanoscale resetting of the Th/Pb system in an isotopically-closed monazite grain: A combined atom probe and transmission electron microscopy study. *Geosci Front*. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.09.004>
- Seydoux-Guillaume AM, Goncalves P, Wirth R, Deutsch A (2003) Transmission electron microscope study of polyphase and discordant monazites: Site-specific specimen preparation using the focused ion beam technique. *Geology* 31:973–976. <https://doi.org/10.1130/G19582.1>
- Seydoux-Guillaume AM, Paquette JL, Wiedenbeck M, et al (2002) Experimental resetting of the U–Th–Pb systems in monazite. *Chem Geol* 191:165–181. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00155-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00155-9)
- Seydoux-Guillaume AM, Deschanel X, Baumier C, et al (2018) Why natural monazite never becomes amorphous: experimental evidence for alpha selfhealing. *Am Mineral* 103:824–827. <https://doi.org/10.2138/am-2018-6447>
- Shannon RD (1976) Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr Sect A* 32:768–771. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001563>
- Sheraton JW, Black LP (1982) Geochemistry and geochronology of proterozoic tholeiite dykes of east antarctica: evidence for mantle metasomatism. *Contrib to Mineral Petrol* 78:305–317. <https://doi.org/10.1007/BF00398925>
- Sheraton JW, Offe LA, Tingey RJ, Ellis DJ (1980) Enderby Land, Antarctica-an unusual Precambrian high-grade metamorphic terrain. *J Geol Soc Aust* 27:1–18. <https://doi.org/10.1080/00167618008729114>
- Thompson K, Lawrence D, Larson DJ, et al (2007) In situ site-specific specimen preparation for atom probe tomography. *Ultramicroscopy* 107:131–139. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2006.06.008>
- Turuani M, Seydoux-Guillaume A-M, Laurent A, et al (2021) Origin of U–Th–Pb isotopic disturbance in discordant monazite from UHT context (Napier Complex, East Antarctica) resolved by Atom Probe Tomography. In: *Goldschmidt2021 abstracts*. European Association of Geochemistry, France, p 6002
- Utsunomiya S, Palenik CS, Valley JW, et al (2004) Nanoscale occurrence of Pb in an Archean zircon. *Geochim Cosmochim Acta* 68:4679–4686. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.04.018>
- Valley JW, Cavosie AJ, Ushikubo T, et al (2014) Hadean age for a post-magma-ocean zircon confirmed by atom-probe tomography. *Nat Geosci* 7:219–223. <https://doi.org/10.1038/ngeo2075>

Valley JW, Reinhard DA, Ushikubo T, et al (2015) Nano- and micro-geochronology in Hadean and Archean zircons by atom-probe tomography and SIMS: New tools for old minerals. *Am Mineral* 100:1355–1377. <https://doi.org/10.2138/am-2015-5134>

Varga J, Raimondo T, Daczko NR, Adam J (2020) Experimental alteration of monazite in granitic melt: Variable U–Th–Pb and REE mobility during melt-mediated coupled dissolution-precipitation. *Chem Geol* 544:119602. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119602>

Verberne R, Reddy SM, Saxey DW, et al (2020) The geochemical and geochronological implications of nanoscale trace-element clusters in rutile. *Geology* XX:1–5. <https://doi.org/10.1130/g48017.1>

Vurpillot F, Bostel A, Blavette D (2000) Trajectory overlaps and local magnification in three-dimensional atom probe. *Appl Phys Lett* 76:3127–3129. <https://doi.org/10.1063/1.126545>

White LF, Darling JR, Moser DE, et al (2017) Atomic-scale age resolution of planetary events. *Nat Commun* 8:1–6. <https://doi.org/10.1038/ncomms15597>

Whitehouse MJ, Kusiak MA, Wirth R, Ravindra Kumar GR (2017) Metallic Pb nanospheres in ultra-high temperature metamorphosed zircon from southern India. *Mineral Petrol* 111:467–474. <https://doi.org/10.1007/s00710-017-0523-1>

Wyckoff RWG (1963) *Crystal Structures*, 2nd edn. Interscience, New York

Supplementary Materials

Annexe VII-A: (Supplementary data 1) Atom probe conditions details

Monazite grain	Mnz25										Mnz2					Mnz17
	3222 M15	3228 M16	3229 M22	3231 M17	3233 M18	3234 M20	3236 M19	3241 M21	3252 M8	3254 M6	3257 M3	3259 M2	3260 M5	14125 M3'		
Specimen	LEAP 4000X HR															
Instrument Model																
Instrument Setting																
Laser Wavelength (nm)	355	355	355	355	355	355	355	355	355	355	355	355	355	355	355	
Laser Pulse Energy (pJ)	300	300	300	300	50	35	300	300	50	30	300	300	300	300	300	
Pulse Frequency (kHz)	125	125	125	125	125	125	125	125	125	100	125	125	125	125	125	
Evaporation Control	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	Detection rate	
Target Detection Rate (%)	1	1	1	1	1	1	0.5	1	1	0.3 to 0.5 after ~1M	1	1	1	1	1	
Nominal Flight Path (mm)	382	382	382	382	382	382	382	382	382	382	382	382	382	382	382	
Set Point Temperature (K)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	
Sample Temperature (K)	69.1	69.1	69.2	69.1	69.2	69.2	69.1	69.1	69.2	69.1	69.2	69.1	69.1	69.1	69.2	
Chamber Pressure (Torr)	2.70E-11	2.70E-11	2.40E-11	2.50E-11	2.60E-11	2.70E-11	2.90E-11	2.80E-11	2.50E-11	2.80E-11	2.90E-11	2.80E-11	2.60E-11	2.80E-11	4.70E-11	

Monazite grain	Mnz25						Mnz2						Mnz17	
	3222 M15	3228 M16	3229 M22	3231 M17	3233 M18	3234 M20	3236 M19	3241 M21	3252 M8	3254 M6	3257 M3	3259 M2	3260 M5	14125 M3'
Specimen	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	14125 M3'
RootServer Version	18.46.428	18.46.428	18.46.428	18.46.428	18.46.428	18.46.428	18.46.428	18.46.428	18.46.428	18.46.428	18.46.428	18.46.428	18.46.428	18.46.428
CAMECAROOT version	Ivas 3.8.2	Ivas 3.8.2	Ivas 3.8.2	Ivas 3.8.2	Ivas 3.8.2	Ivas 3.8.2	Ivas 3.8.2	Ivas 3.8.2	Ivas 3.8.2	Ivas 3.8.2	Ivas 3.8.2	Ivas 3.8.2	Ivas 3.8.2	Ivas 3.8.2
Analysis Software	47280054	124906881	10260944	19711207	3583784	7575046	24838568	29947028	13705665	35071065	18836949	11918407	31541881	11917168
Total Ions	67.1	67.2	65.5	65.6	63.2	60.1	64.8	67.5	59.4	63.4	66.6	67.9	68.1	68
Single (%)	32.4	32.5	33.8	33.7	35.9	39	34.7	32	40.3	35.5	32.9	31.4	31.4	31.5
Multiple (%)	0.5	0.4	0.7	0.7	0.9	1	0.4	0.5	0.4	1.1	0.5	0.7	0.4	0.5
Partial (%)	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
Vol/bowl corr. Peak (Da)	1109.8	1126.5	1063.3	1092.0	1035.1	1036.2	1102.9	1106.0	1091.4	1082.1	1090.0	1115.1	1080.0	1051.5
M/ΔM for 16O2+	526.1	530.1	504.9	524.1	507.7	499.0	521.1	533.2	551.6	508.6	519.5	538.5	522.1	494.2
Time-independent background (ppm ns)	15.1	15.5	14.3	26.6	50.1	63.1	13.4	12.2	18.1	19.1	13.7	13.9	12.5	13.1

Data Summary

Monazite grain	Mnz25										Mnz2					Mnz17
	3222 M15	3228 M16	3229 M22	3231 M17	3233 M18	3234 M20	3236 M19	3241 M21	3252 M8	3254 M6	3257 M3	3259 M2	3260 M5	14125 M3'		
Specimen	3222 M15	3228 M16	3229 M22	3231 M17	3233 M18	3234 M20	3236 M19	3241 M21	3252 M8	3254 M6	3257 M3	3259 M2	3260 M5	14125 M3'		
Final specimen state	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured		
Pre- post-analysis imaging	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA		
Radius evolution	"Voltage"	"Voltage"	"Voltage"	"Shank Angle"	"Voltage"	"Voltage"	"Voltage"	"Voltage"	"Voltage"	"Shank Angle"	"Voltage"	"Voltage"	"Voltage"	"Voltage"		
Field factor (k)	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3		
Image compression factor	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65		
Assumed E-field (V/mm)	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02		
Detector efficiency	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36		
Avg. atomic volume nm3	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245		
V _{initial} , V _{final} (kV)	0.5; 3.052	0.5; 3.334	0.5; 2.944	0.5; 2.043	0.5; 1.872	0.5; 2.267	0.5; 3.289	0.5; 3.442	0.5; 4.003	0.5; 2.475	0.5; 3.577	0.5; 3.255	0.5; 3.624	0.5; 3.055		

Reconstructed

Annexe VII-B: (Supplementary data 2) Complementary results

Optical photomicrographs and scanning electron microscopy

Figure S1. Optical photomicrographs of 5037 rock showing the paragenese. Gt = garnet, Msp = mesoperthite, Qz = quartz, Rt = rutile, Sil = sillimanite

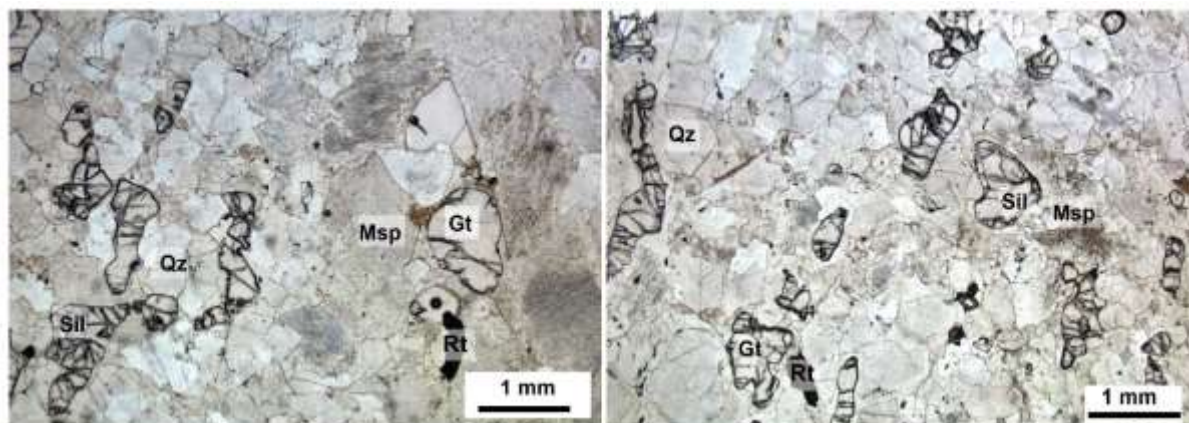


Figure S2. A: Scanning electron microscopy on back scattered electron mode focused on ternary feldspar and showing high amount of bright tiny inclusions within. B: Electron dispersion spectra obtained on inclusion 29 and showing a high amount of P and REE (La, Ce, Nd). Peaks of Al, Si and K correspond to elements within feldspar

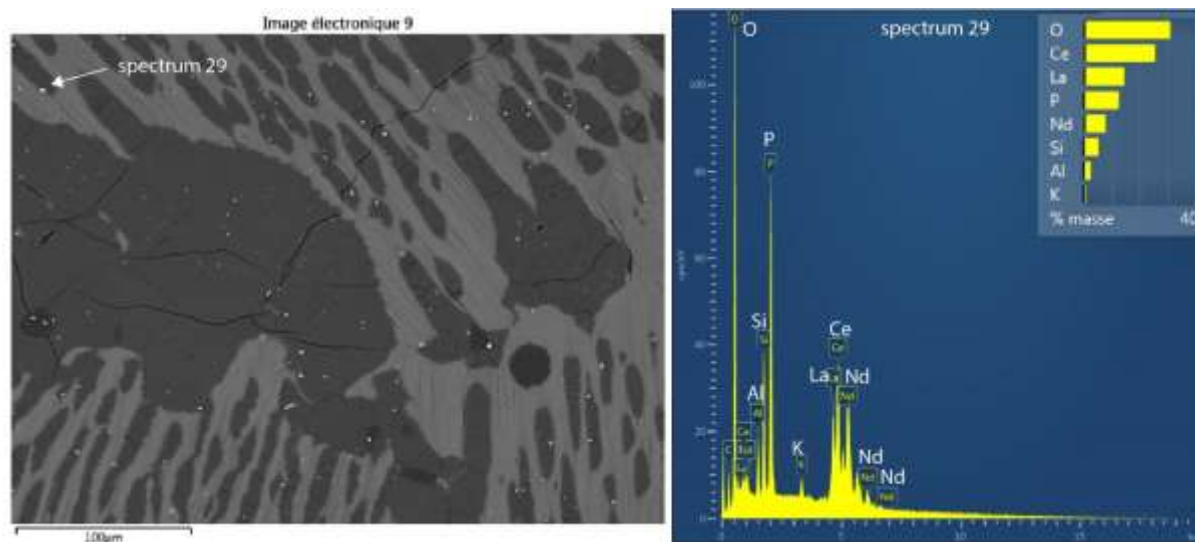


Figure S3. A: BSE imaging of Mnz13 showing the textural position of the grain. B: EDS spectrum 2 done in the filled fracture showing the presence of Fe. Si peak is due to the quartz around. C: EDS spectrum 4 obtained in biotite and showing the high content of Ti.

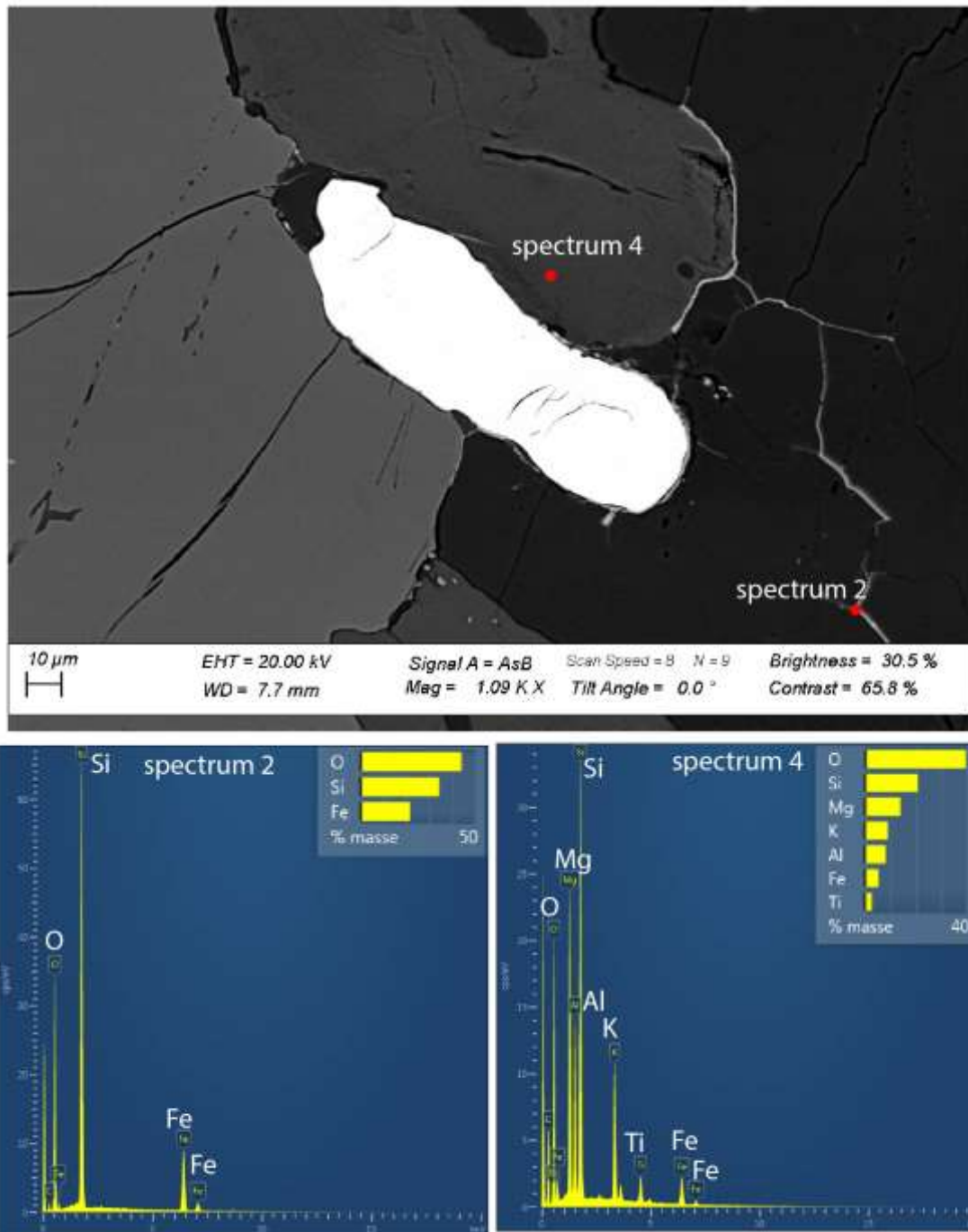


Figure S4. BSE image of Mnz25 (A) and Th chemical map obtained with EMPA (B) and BSE image showing in detail the location of APT specimens (C).

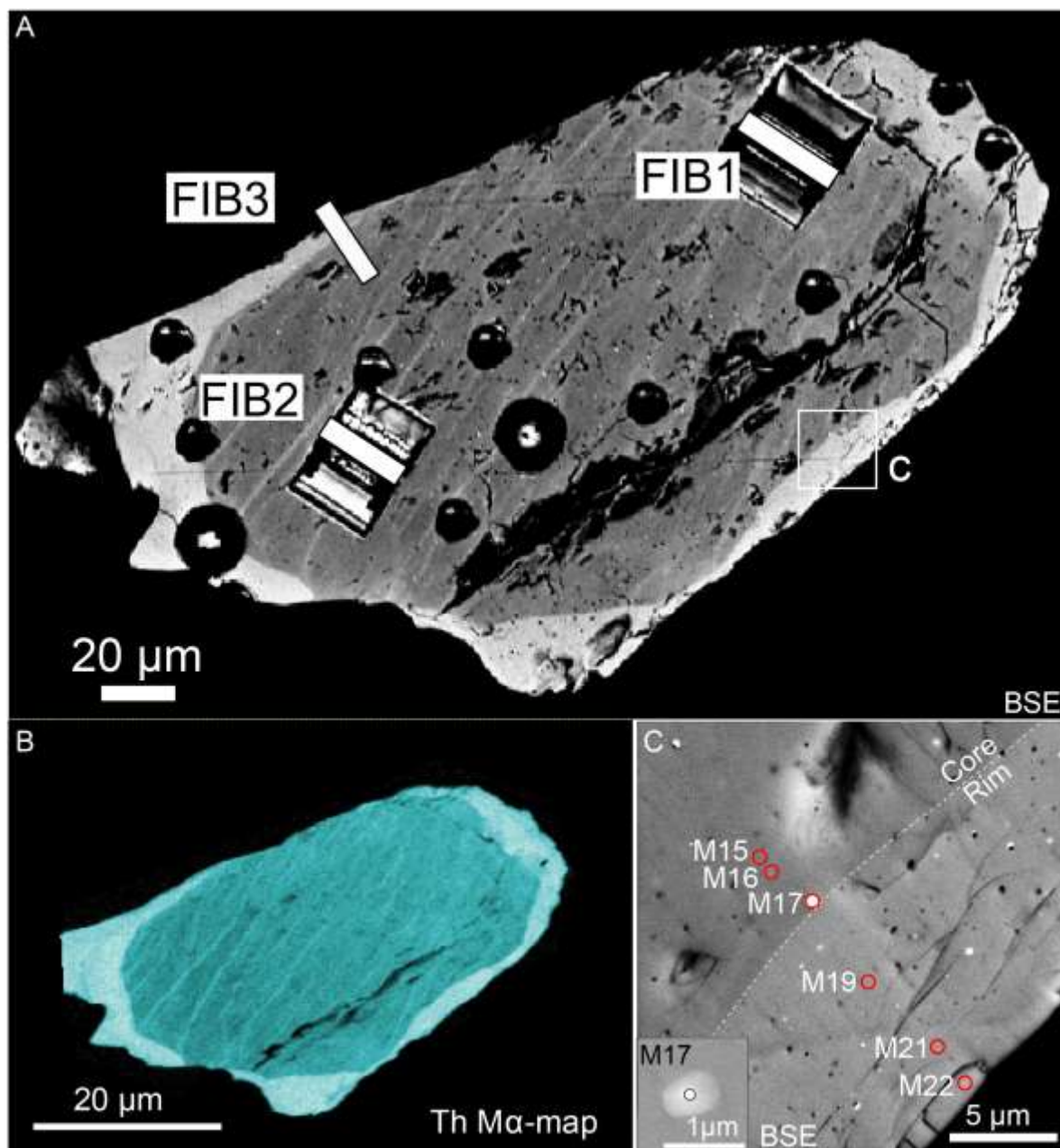


Figure S5. Chemical maps obtained on Mnz13 showing a core-rim texture. The rim is dominated by high Ce, and low Th (Fig. 3D), Si, Pb and U compare to the core which is dominated by high Th, Si, Pb and U. Chemical variations in Si, S, Mg, Al, Fe and Pb highlight enrichments in brighter spots.

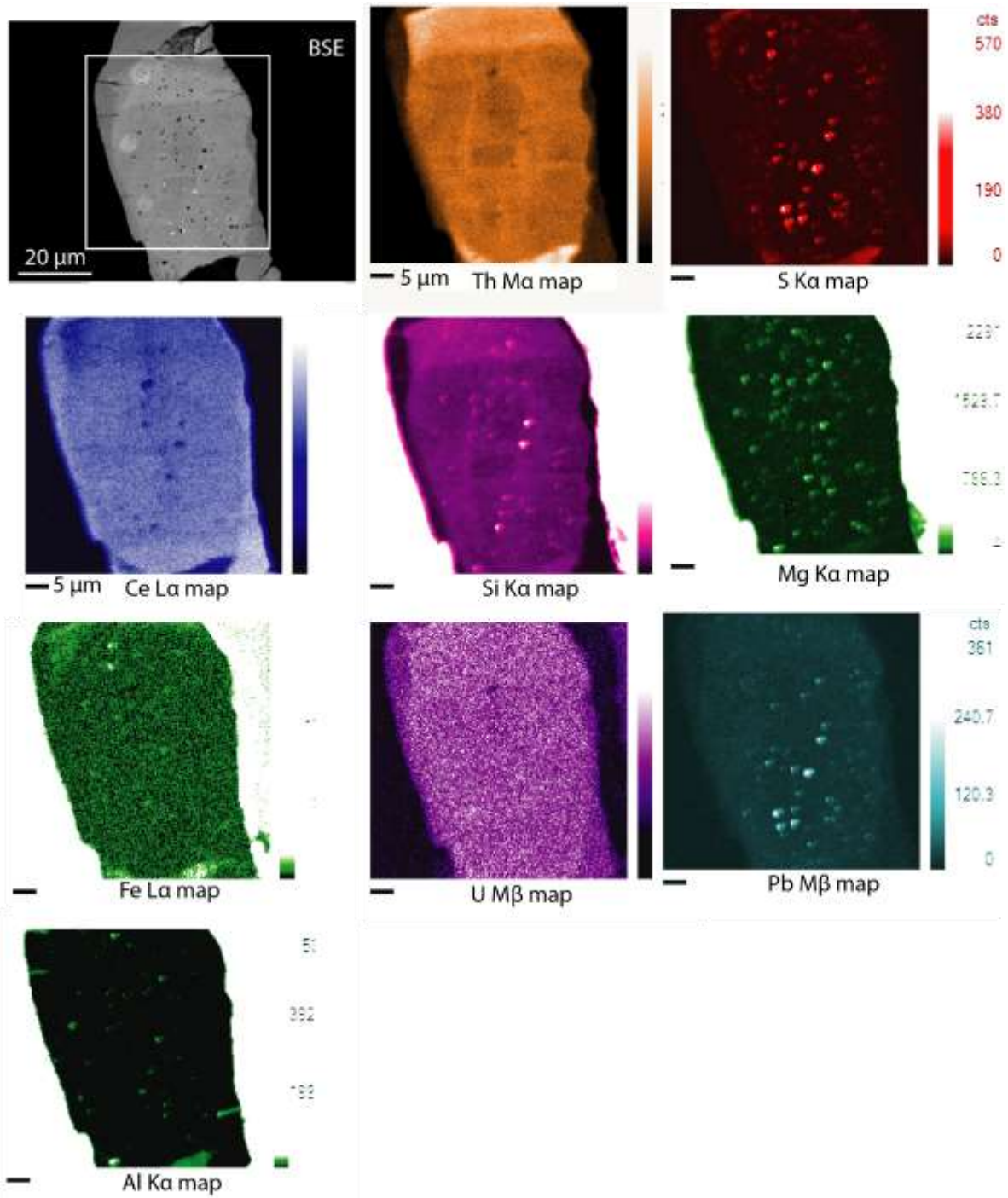


Figure S6. Chemical maps obtained on Mnz25 showing a core-rim texture. The rim is dominated by high Th (Fig S4.B), Pb, Si, slightly high Ca and low Y, Ce and P compare to the core. The core chemically heterogeneous mostly marked by variations in Th, Y, and slight variations in Ce, P and Si. Pb, Si and Ca chemical variations highlight enrichments in bright spots.

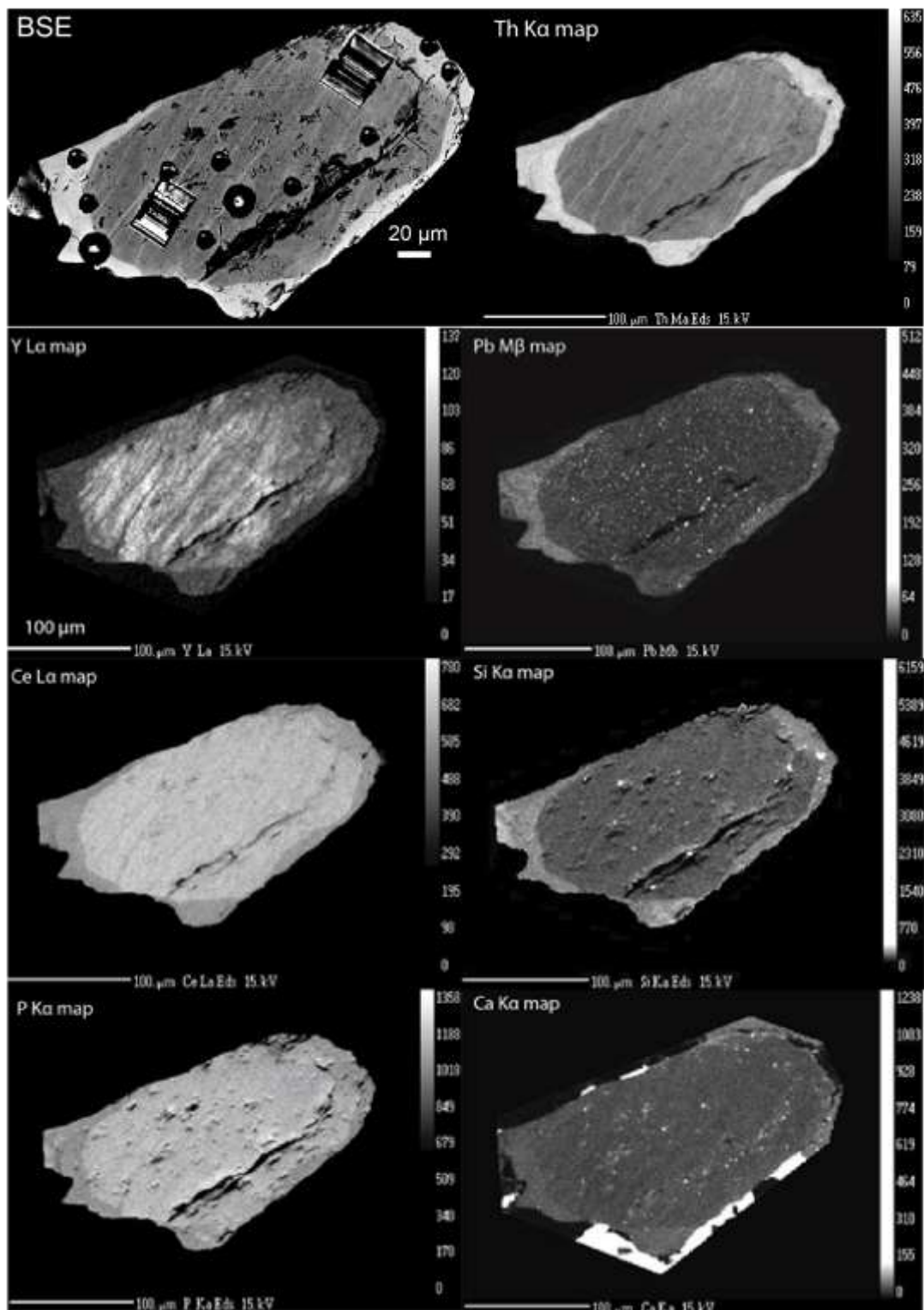


Figure S7. Chemical maps obtained on MzA30 showing a core-rim texture. The rim is dominated by high Th, Pb, Si and low Y and La compare to the core.

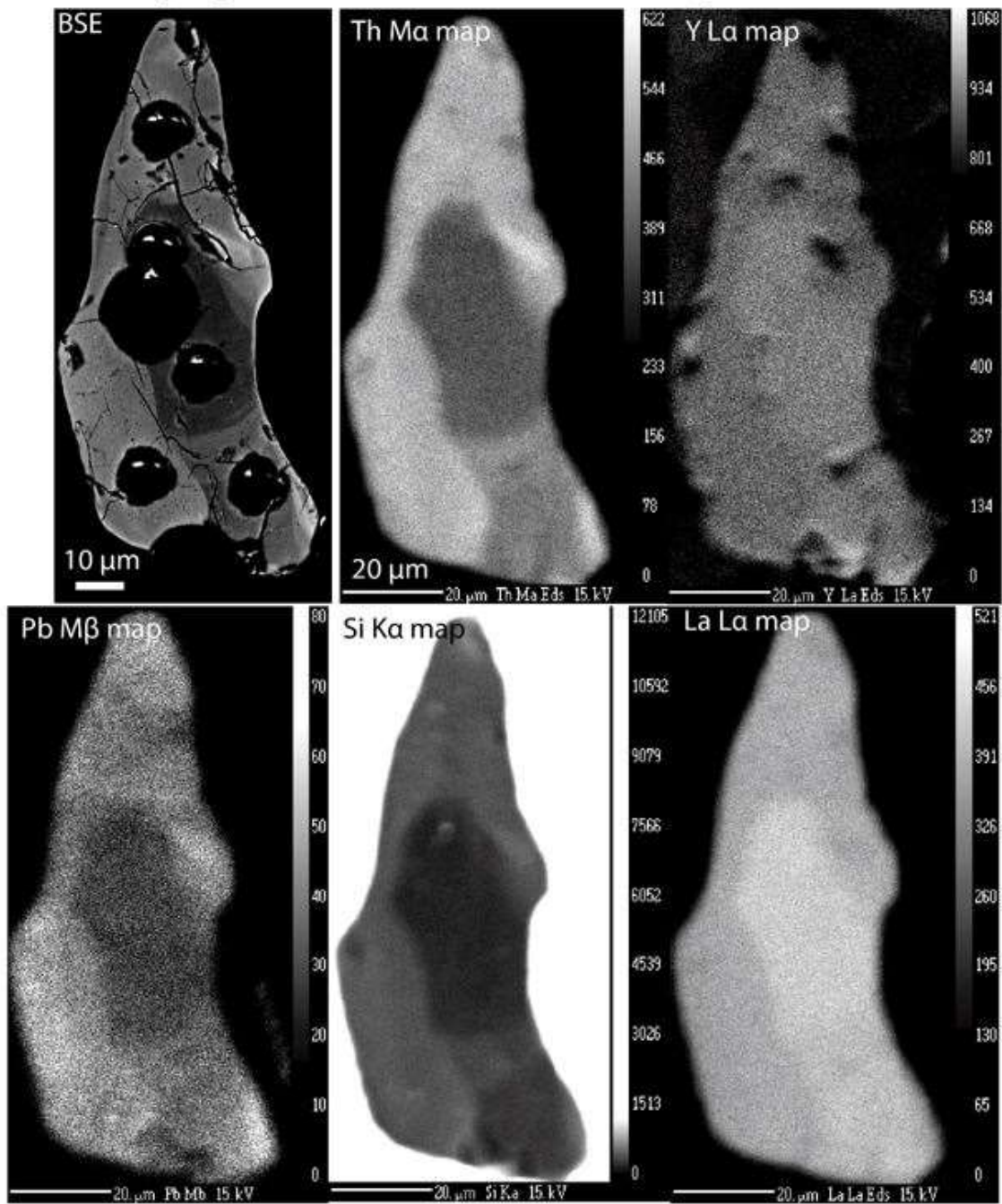


Figure S8. Chemical maps obtained on MzA2 showing a core-rim texture. The rim is dominated by high Th, Pb, Si and Ca and slightly higher U and low Ce and P compare to the core while Y remains homogeneous within the grain. The core is chemically heterogeneous and marked by Th, Si, Ce and P chemical variations. Pb chemical variations highlight enrichments in bright coarse spots.

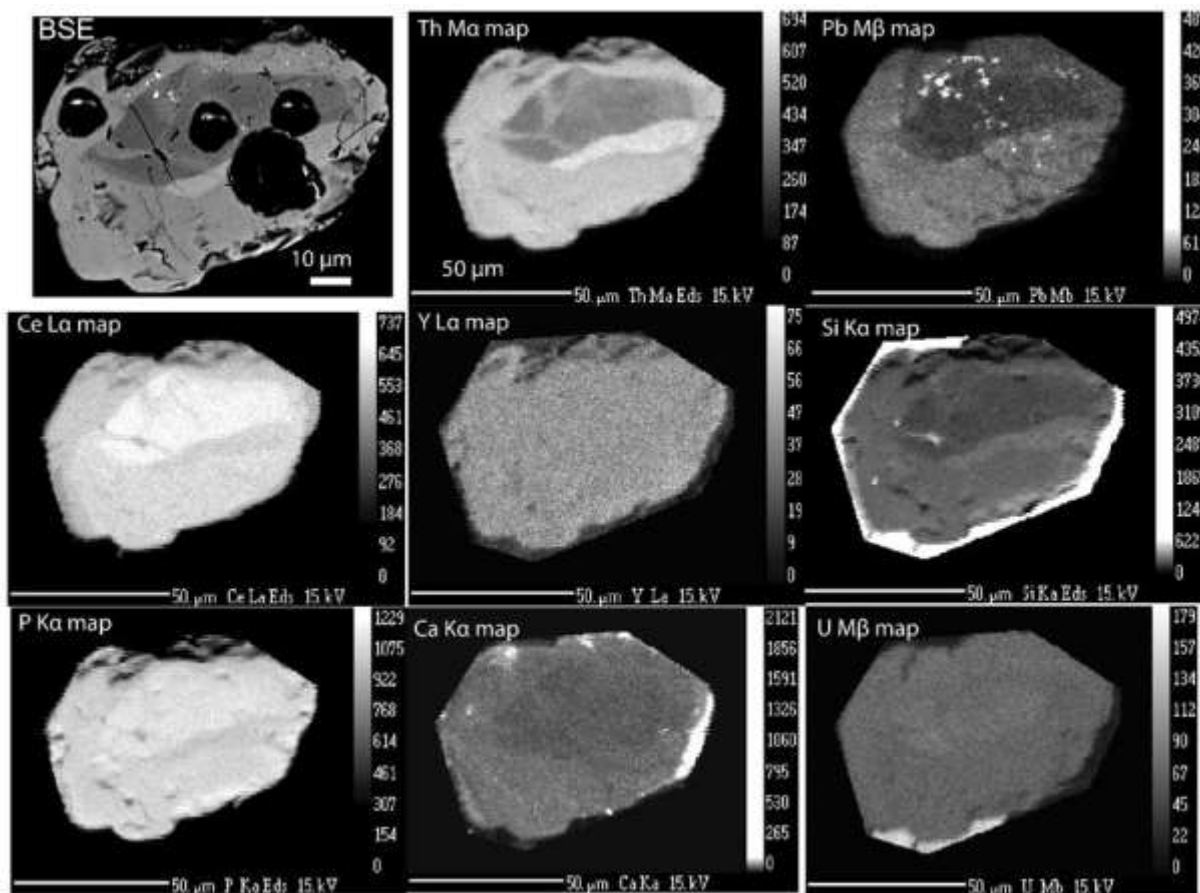


Figure S9. Chemical maps obtained on Mnz12 showing several chemical domains. The core is dominated by low Th, Pb, Si U and Ca and high Ce, Y and P compare to the rim. Y and Th variations in the core are not homogeneous. The rim highlight several chemical domains marked by chemical variations in Ce, P and Ca and dominated by low Y and high Th, Pb, Si and U. Pb chemical variations highlight enrichment in bright spot in the core.

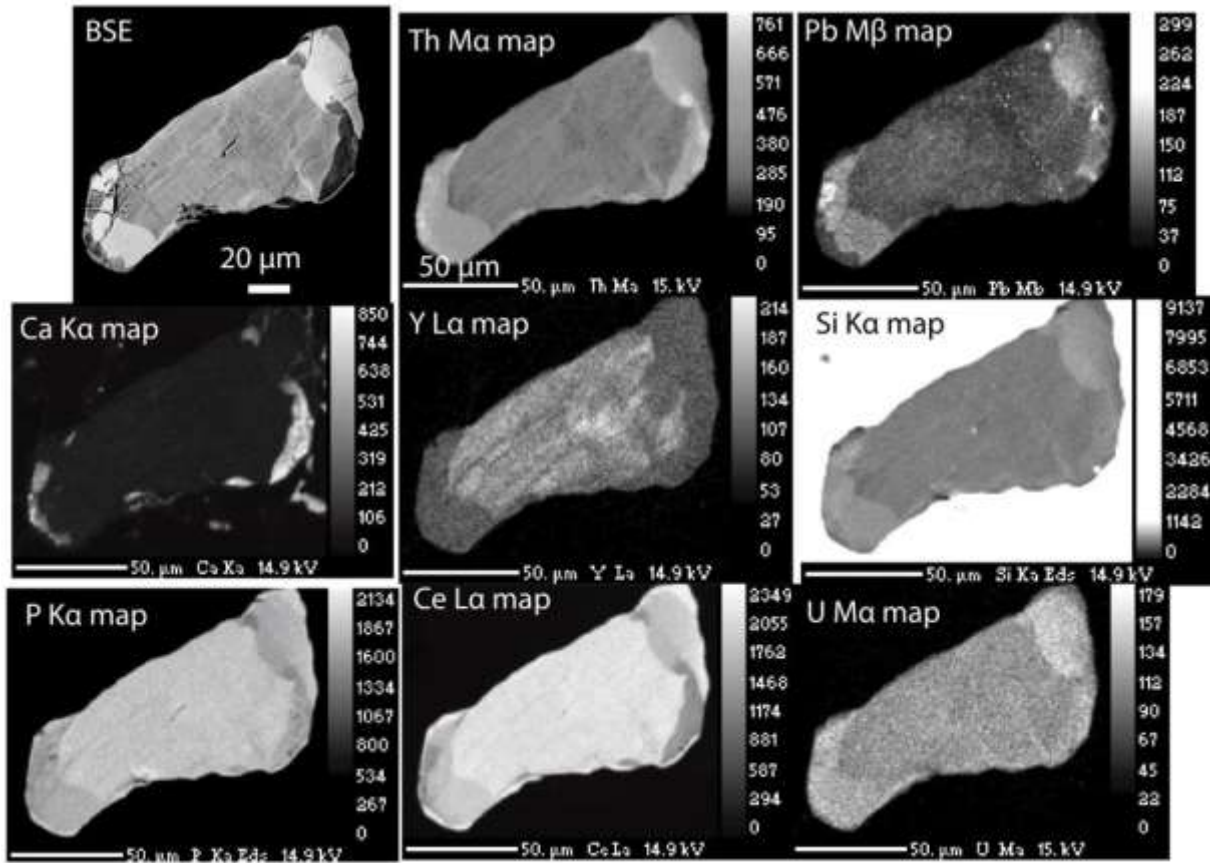


Figure S10. Chemical maps obtained on Mz17b showing a core-rim texture. The rim is dominated by high Th, Si and Pb and low Ce compare to the core while Y and Ca remain mostly homogeneous. Pb and Ca chemical variations highlight enrichments in bright spots within the core.

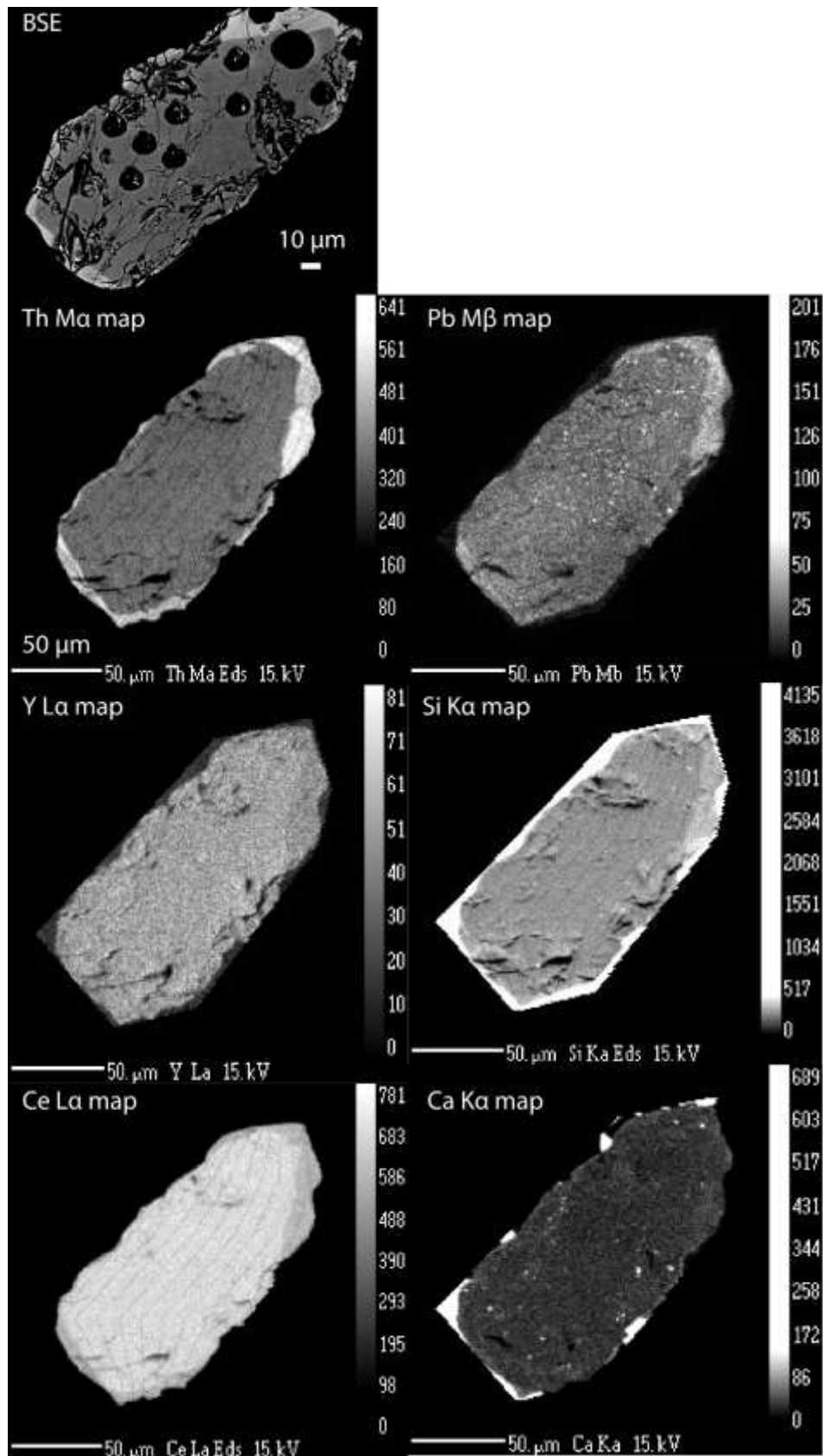
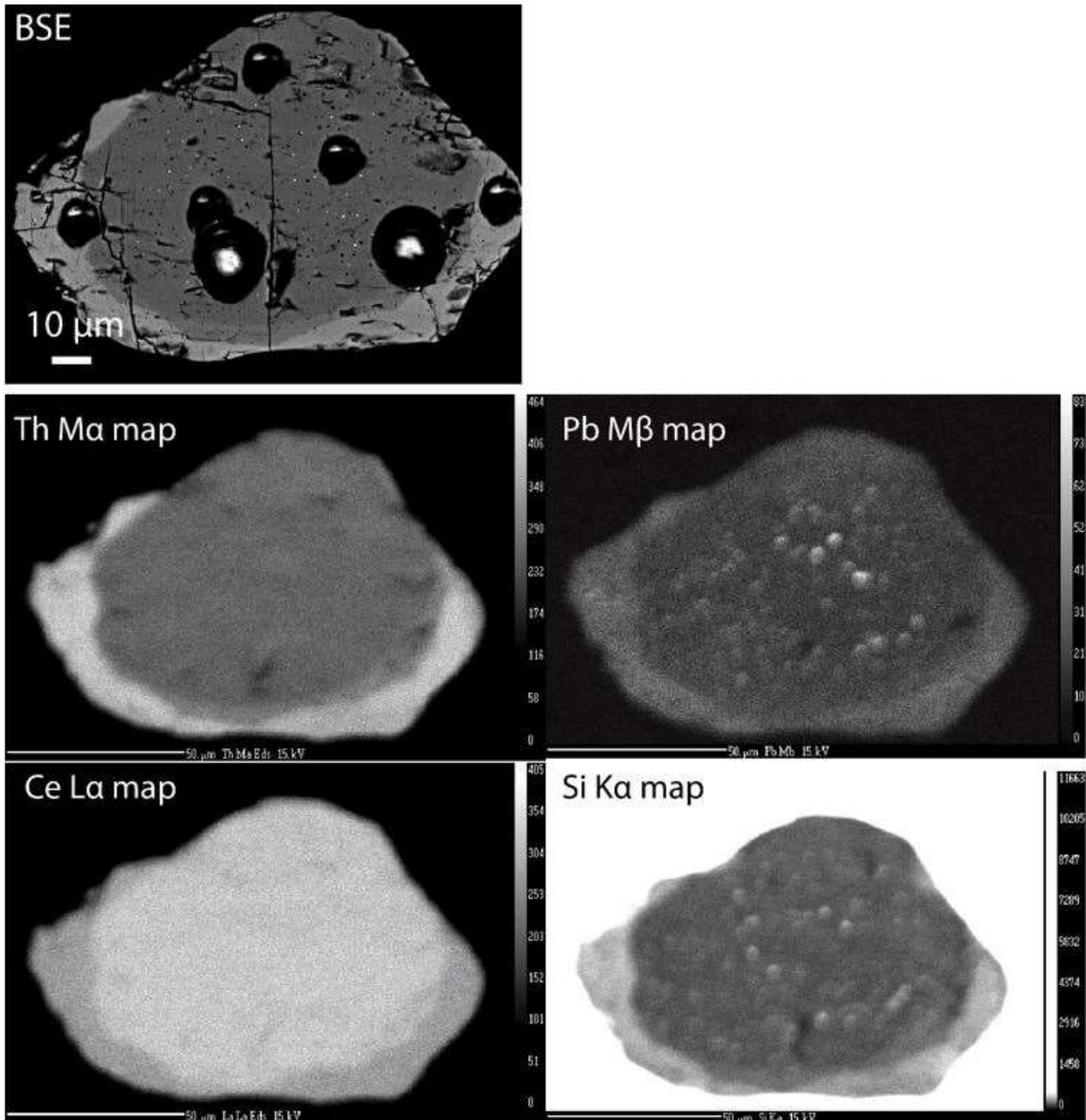


Figure S11. Chemical maps obtained on Mz17 showing a core-rim texture. The rim is dominated by high Th, Si and Pb and low La compare to the core. Pb and Si chemical variations highlight enrichments in coarse bright spots in the core.



Atom probe reconstructions

Figure S12. Typical mass/charge spectrum for a monazite analyse.

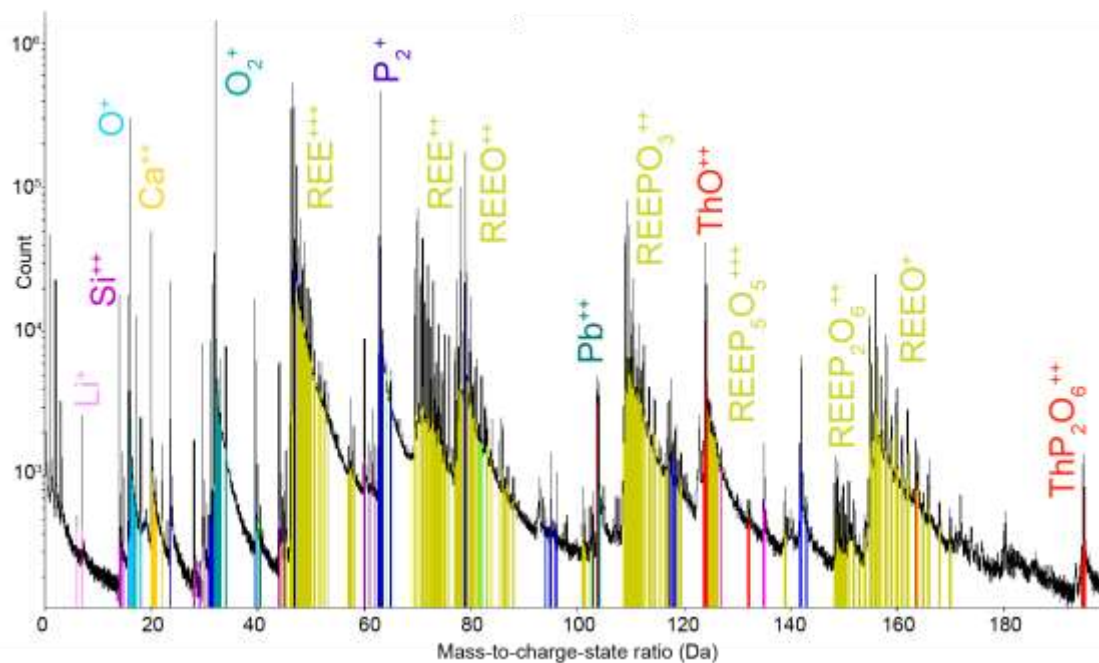


Figure S13. Reconstruction of M3' specimen lift-out from a growth zoning in Mnz17 hosted in rt-quartz and showing S, Pb, Mg, Si and Ca heterogeneous distributions. One dot = one atom

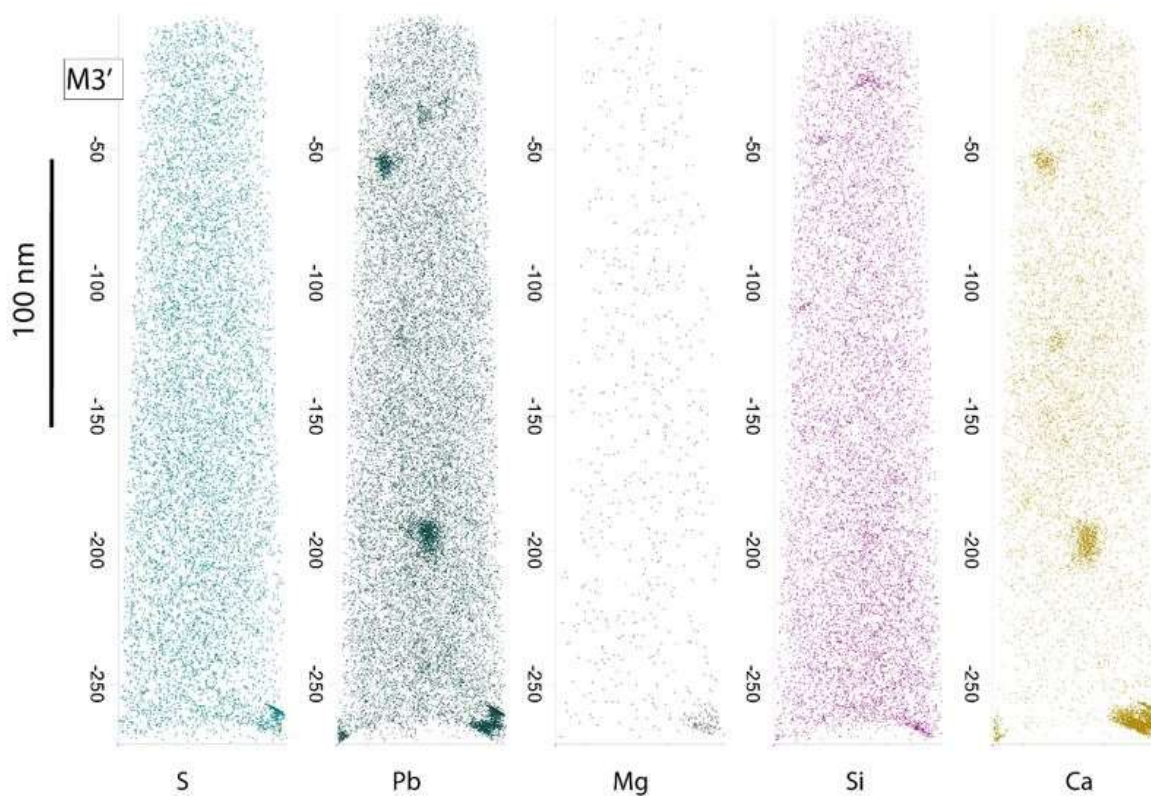


Figure S14. Reconstruction of M17 specimen lift-out from a white dot in Mnz25 hosted in coronitic texture and showing S (blue), Pb (green), Ce (red) and Th (yellow) distributions. The specimen highlights the interface between monazite (reddish area) and galena (blueish area) One dot = one atom

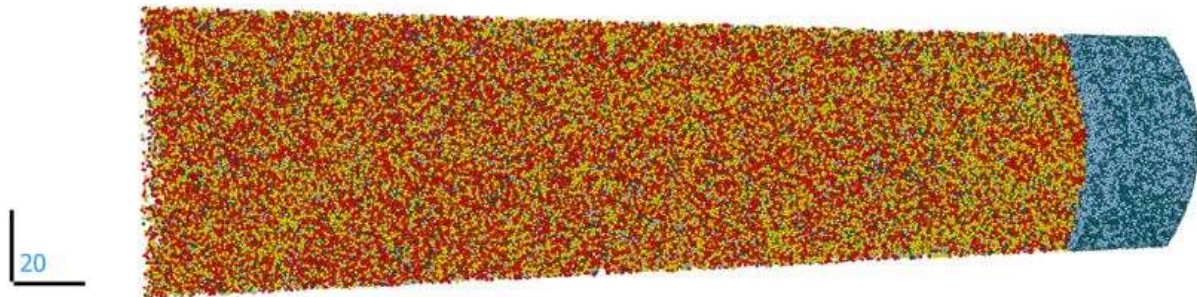


Figure S15. Reconstruction of M22 specimen lift-out from the rim in Mnz25 hosted in coronitic texture and showing S, Pb, Mg, Ca and Si heterogeneous distributions. Enrichments at the top are due to analyses. One dot = one atom

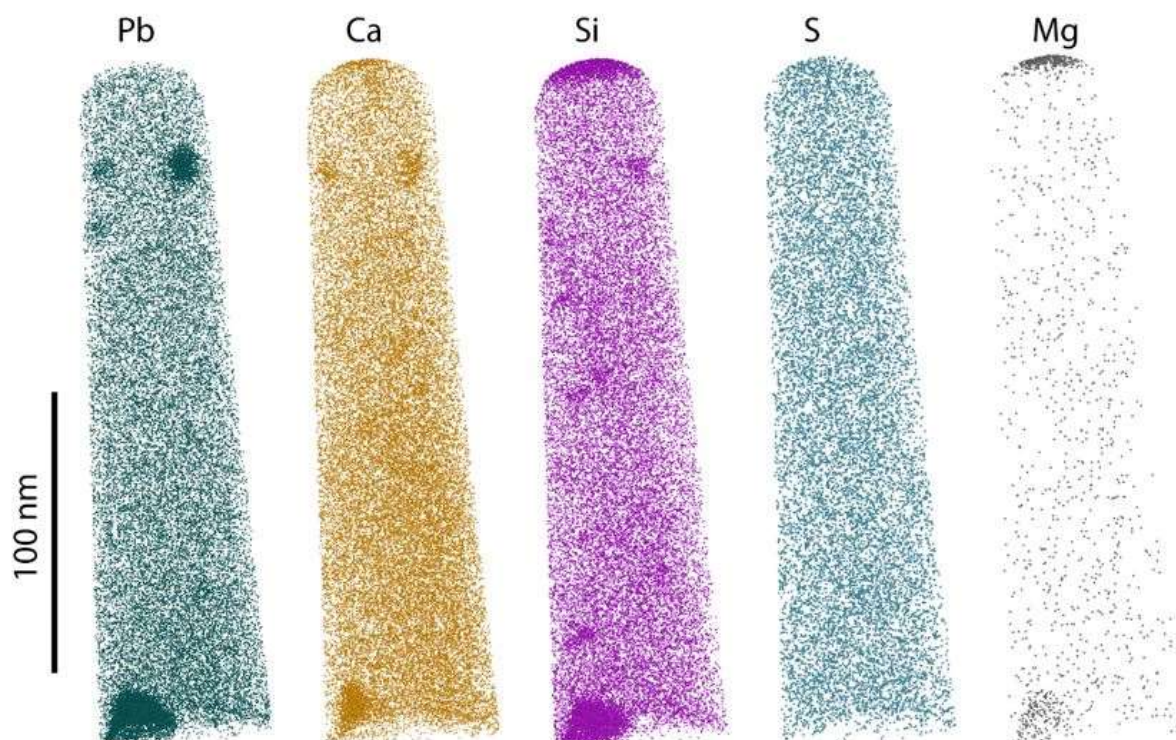


Figure S16. Reconstruction of M21 specimen lift-out from the rim in Mnz25 hosted in coronitic texture and showing S, Pb, Al, Mg, Si and Ca heterogeneous distribution. Enrichments at the top are due to analyses. One dot = one atom

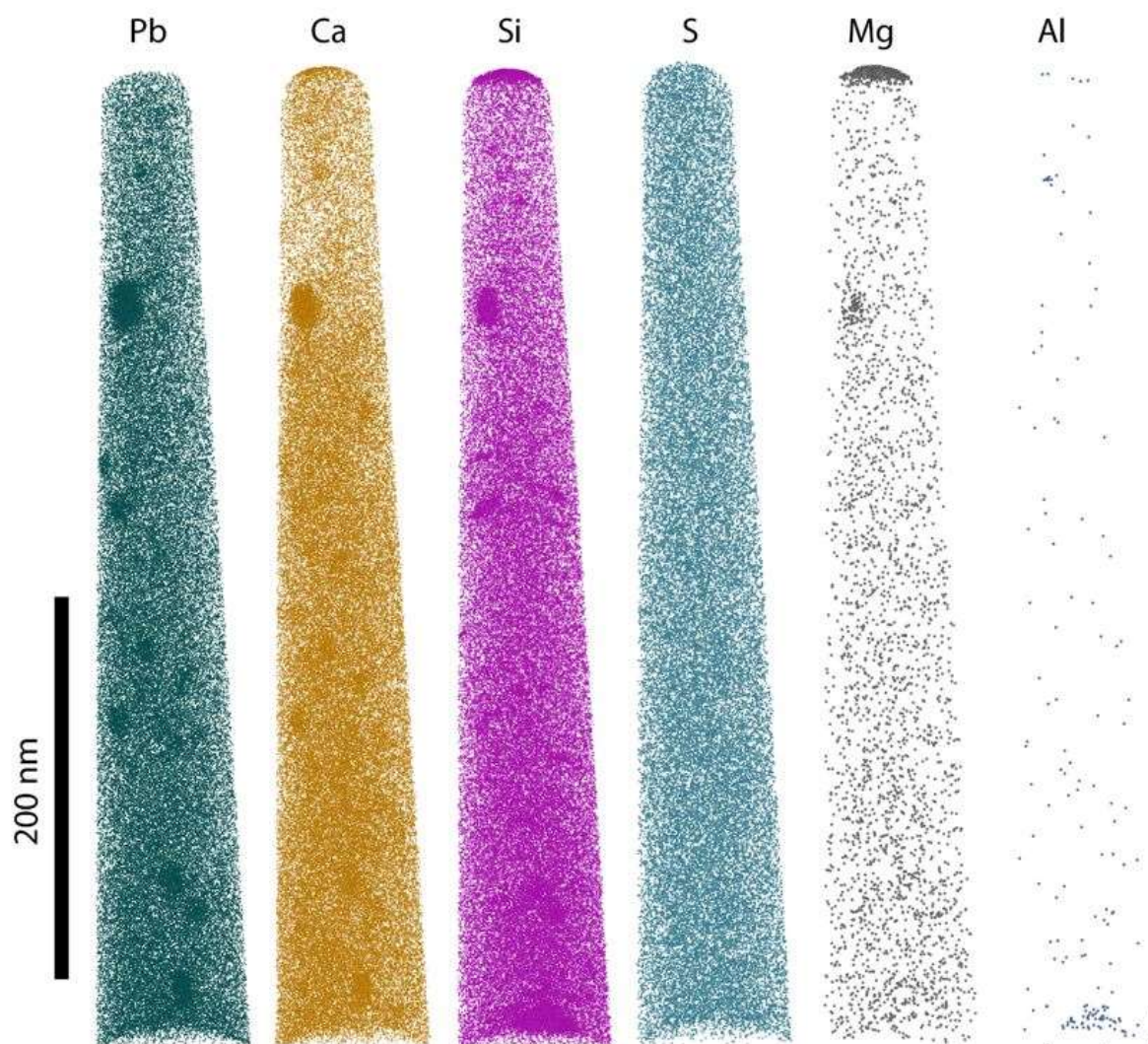


Figure S17. Reconstruction of M3 specimen lift-out from a Th-rich domain in MzA2 hosted in the quartzo-feldspathic matrix and showing S, Pb, Na, Mg, Fe, Al, Ca and Si heterogeneous distributions. Enrichments at the top are due to analyses. One dot = one atom.

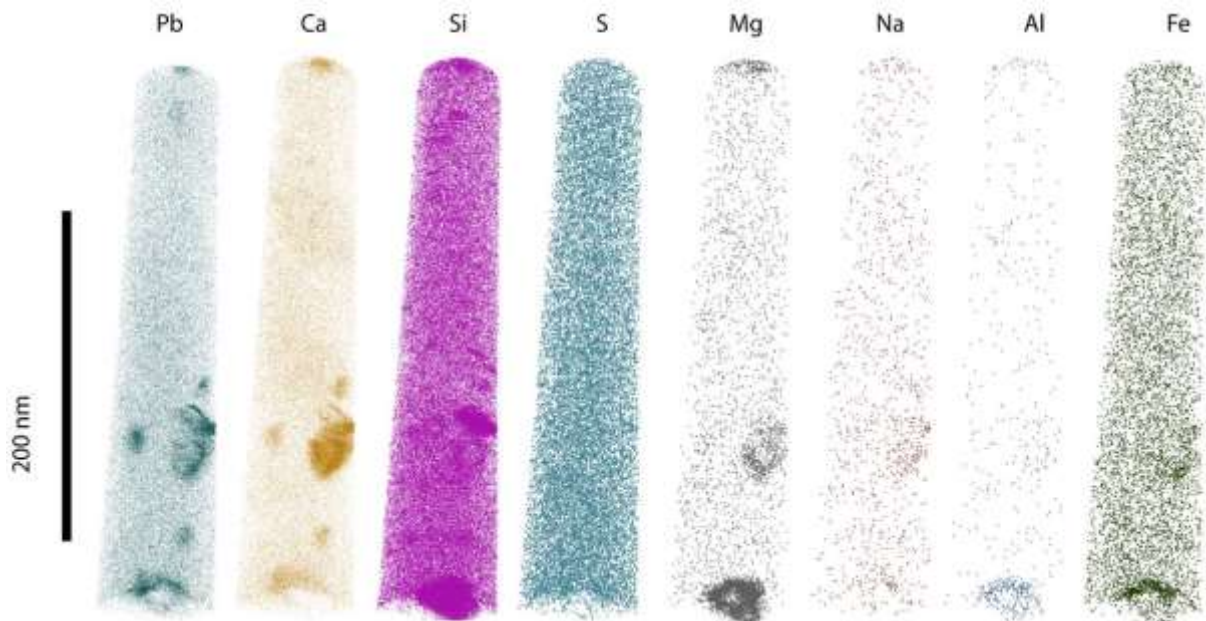


Figure S18. Reconstruction of M2 specimen lift-out from the rim in MzA2 hosted in the quartzo-feldspathic matrix and showing S, Na, Mg, Ca, Si and Pb heterogeneous distributions. Enrichments at the top are due to analyses. One dot = one atom

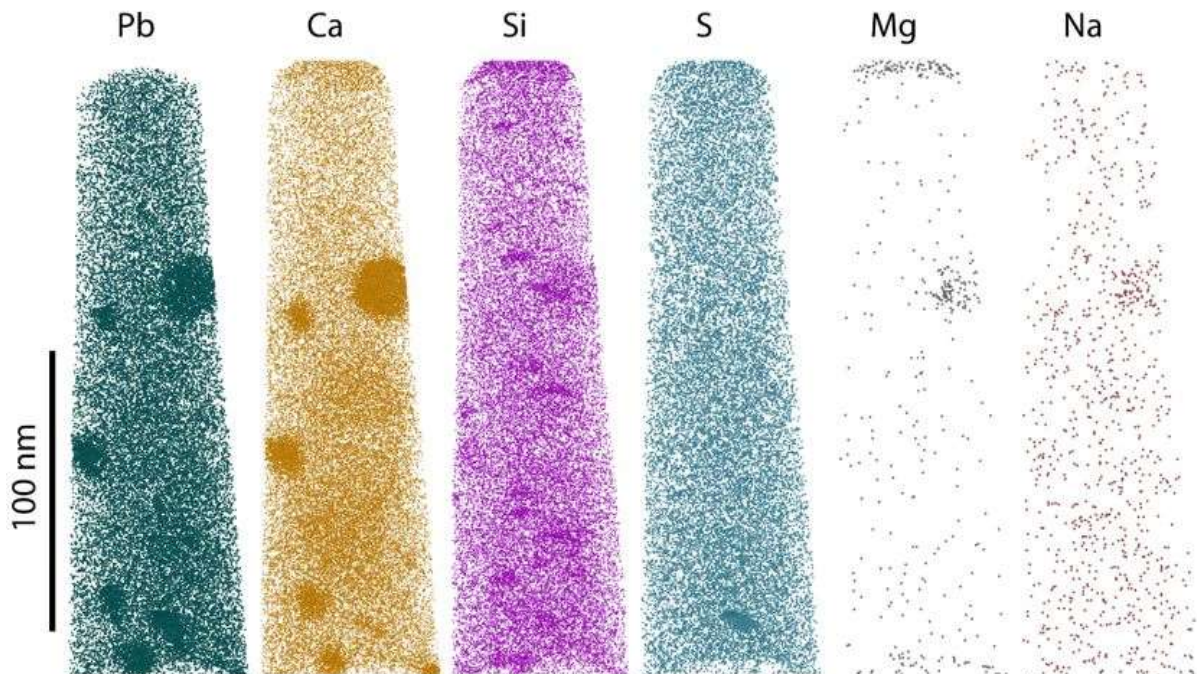
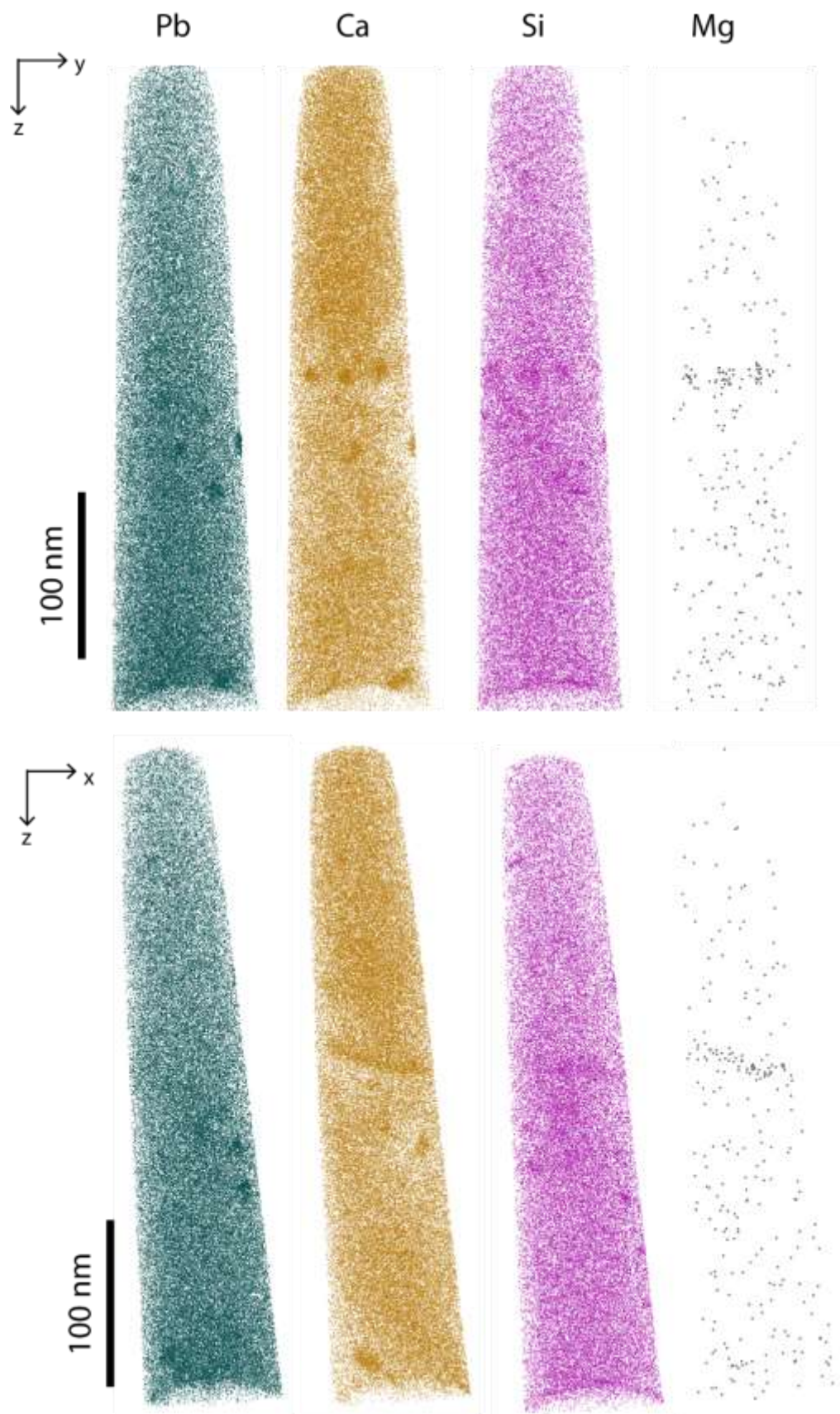


Figure S19. Reconstruction of M5 specimen lift-out from the core in MzA2 hosted in the quartzo-feldspathic matrix Pb, Mg, Ca and Si heterogeneous distributions. One dot = one atom.



TEM results

Figure S20: STEM-DF image of FIB1 showing the presence of fluid inclusions of 100 nm in size (dark domains) and a coarse nanophase of 500 nm in size. Vertical contrast variations are related to the width of the foil.

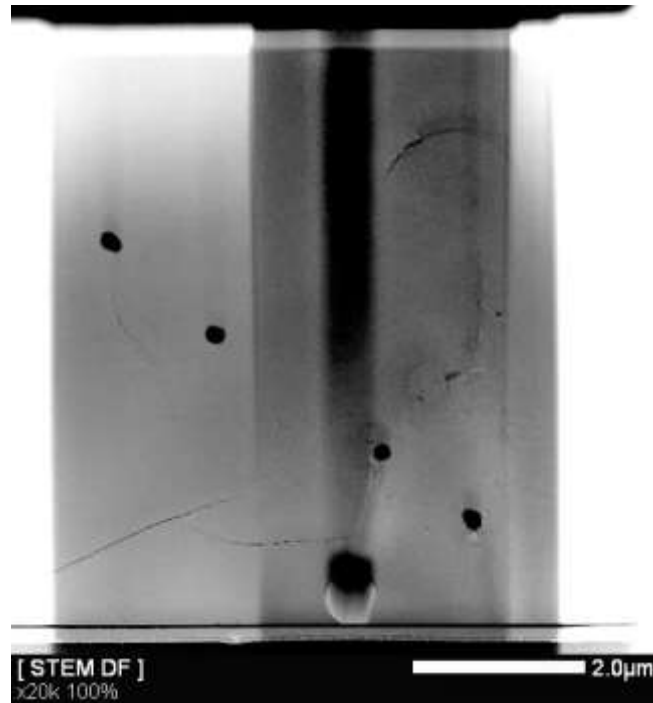


Figure S21: STEM-DF image a polyphased nanophases in FIB3 showing that the crystalline domain (1) correspond to an agglomerate of nanophases associated with an amorphous domain (3) within the monazite (2).

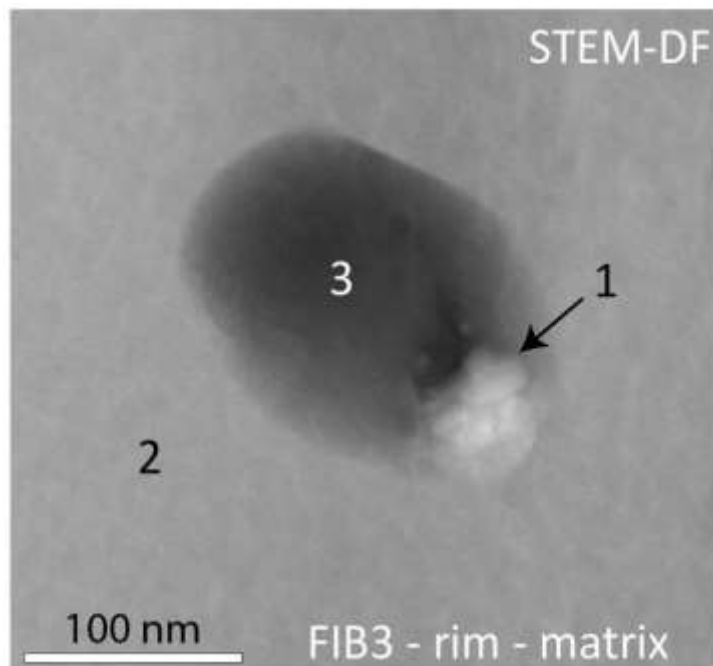


Figure S22: STEM-DF image of FIB4 in Mnz17 hosted in rt-quartz and showing high amount of bright and dark nanophases. Bright ones correspond to crystalline phase while dark ones correspond to amorphous phases. These two crystalline and amorphous features are often associated to form polyphased structures. Dark lines are artefacts due to FIB preparation.

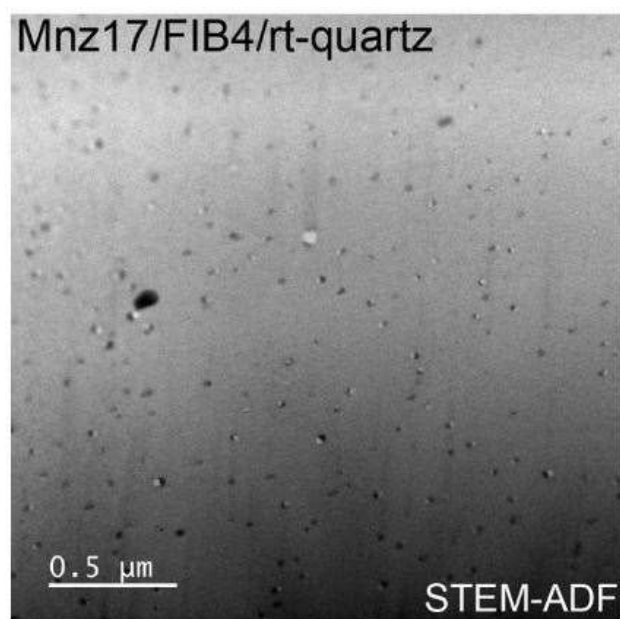
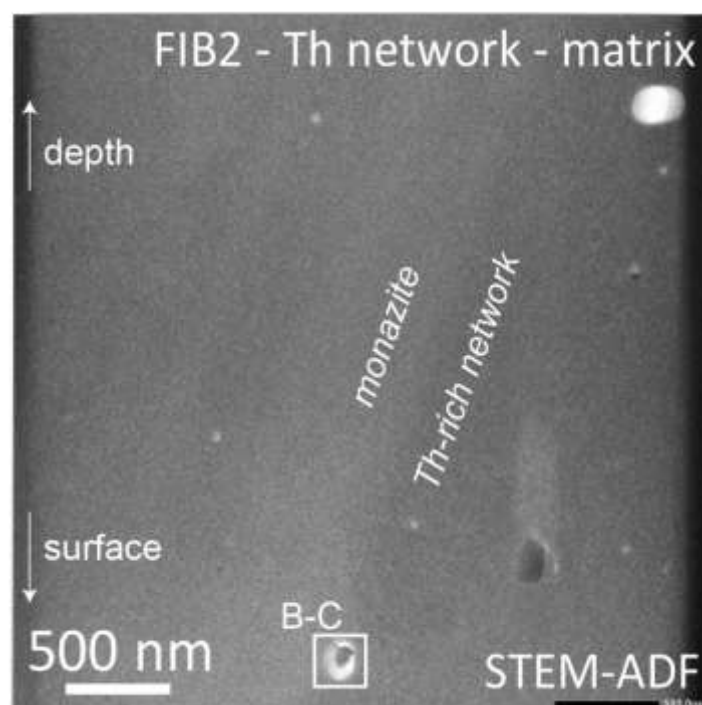


Figure S23: STEM-BF image of FIB2 in Mnz25 hosted in the matrix and showing Th-rich network and bright and dark nanophases. Dark ones correspond to crystalline phase while bright ones correspond to amorphous phases. These two crystalline and amorphous features may be associated to form polyphased structures. There is no difference in the crystallographic orientation between the monazite and the Th-rich network.



Diffraction

Figure S24. A: TEM-BF image of phase 3 in FIB5 (location fig.1). Note the Bragg diffraction contrasts in nanophase and the typical mottled diffraction contrast of monazite. B: Diffraction patterns obtained on phase 3 (white circle on A) presenting diffraction spots of phase 3 and diffraction spots of monazite. Only diffraction spots from phase 3 are measured and correspond to 3.059 Å and 2.957 Å.

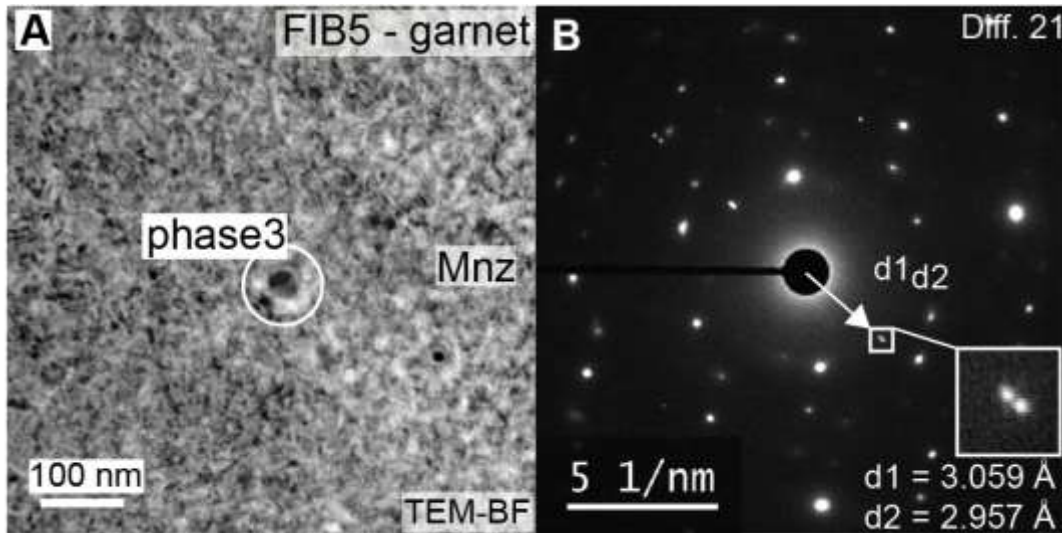
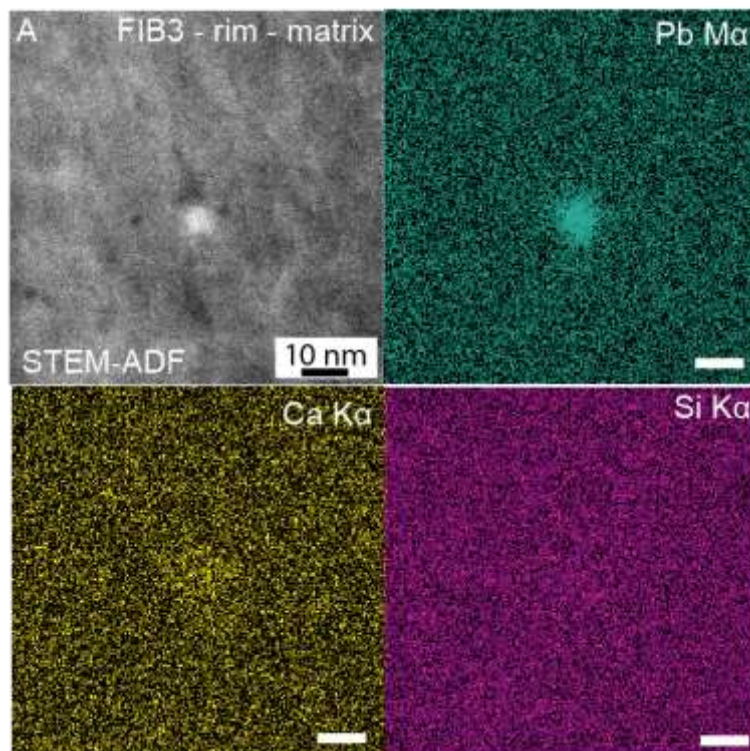
**EDS chemical map obtained with TEM**

Figure S25. EDS maps on cluster. A: STEM-ADF image of one cluster in FIB3 (location fig.1) and EDS chemical maps of Pb, Ca and Si showing high increase of Pb in the cluster along with a lesser increase of Ca while Si remains homogeneous.



Annexe VII-D: (Supplementary data 4) clusters composition

sample	chemical group	diameter (nm)	Pb at.%	Si at.%	Ca at.%	$I\sigma$	total	Trace	decrease
cluster10-3236	highSiPb	6	3.27	5.28	0.46	0.63	0.24	9.01	
cluster6-3222	highSiPb	5	0.99	3.35	0.65	0.32	0.2	4.99	
cluster4-3222	SiPb	6	2.23	2.38	0.42	0.3	0.13	5.03	P, Ce
cluster1-3222	SiPb	5	5.39	4.26	1	0.42	0.23	10.65	P, Ce, O
cluster2-3222	SiPb	5	5.67	4.88	0.76	0.57	0.21	11.31	S
cluster1-3236	CaPb	5	1.16	0.97	4.15	0.42	0.85	6.28	
cluster3-3236	CaPb	6	1.53	0.68	2.74	0.47	0.66	4.95	S
cluster2-3236	CaPb	6	1.04	0.9	2.29	0.3	0.45	4.23	Ce, O, Th
cluster1-3260	CaPb	6	1.8	0.53	2.75	0.53	0.61	5.45	
cluster-3260	CaPb	5	1.26	0.29	2.23	0.29	0.35	4.09	S-U
cluster4-3222	CaPb	5	0.72	0.28	1.87	0.28	0.47	2.89	
cluster1-3222	CaPb	3	0.86	0.32	2.78	0.32	0.57	4.13	
cluster2-3222	CaPb	3	0.69	0.29	1.78	0.29	0.46	2.96	
cluster2-3259	CaPb	7	4.21	2.7	5.32	0.53	0.59	12.23	P, Ce
cluster4-3259	CaPb	9	3.88	1.34	3.66	0.39	0.39	8.88	
cluster3-3222	CaPb	6	1.97	0.4	1.65	0.4	0.36	4.1	U
cluster4-14125	CaPb	9	1.87	0.42	2.28	0.42	0.51	4.7	U
cluster2-3241	PbCaSi	7	8	1.95	4.33	1.95	1.3	15.29	P, Ce
cluster1-3236	PbCaSi	6	4.41	0.95	1.64	0.95	0.47	7.36	
cluster2-3257	PbCaSi	9	8.88	0.93	3.18	0.93	0.58	15.08	
cluster8-3236	PbCaSi	7	3.56	0.43	1.39	0.43	0.28	6.7	S-U
cluster7-3236	PbCaSi	8	2.43	0.38	1.83	0.38	0.34	5.7	
cluster4-3236	PbCaSi	8	2.61	0.4	0.93	0.4	0.24	4.61	S-U
cluster5-3236	PbCaSi	6	2.52	0.42	1.51	0.42	0.33	5.62	
cluster2-3236	PbCaSi	7	2.99	0.52	1.75	0.52	0.4	6.41	
cluster3-3236	PbCaSi	7	2.67	0.64	2.36	0.64	0.57	6.47	S
cluster1-3260	PbCaSi	6	2.99	0.47	2.07	0.47	0.39	6.77	
cluster3-3260	PbCaSi	4	2.48	0.64	0.92	0.64	0.39	4.14	
cluster8-3222	PbCaSi	4	2.82	0.38	0.71	0.38	0.19	4.54	
cluster5-3222	PbCaSi	5	2.29	0.34	1.11	0.34	0.24	3.96	O, Th
cluster3-3241	PbCaSi	8	3.63	0.74	2.59	0.74	0.63	9.18	O
cluster3-3257	PbCaSi	9	3.27	0.35	2.78	0.35	0.32	8.59	
cluster3-3260	PbCaSi	4	2.48	0.64	0.92	0.64	0.39	4.14	
cluster2-14125	PbCaSi	5	3.51	0.53	0.3	0.53	0.16	4.75	

Chapitre VIII. Caractérisation minéralogique multi-échelles des monazites discordantes de l'unité d'Andriamena (Madagascar)

Abstract	311
1. Introduction.....	312
2. Geological background	314
3. Previous studies	315
4. Methods.....	317
5. Results.....	319
5.1. Monazite features at the microscale	319
5.2. EMP dating at the microscale	321
5.3. Monazite features and isotopic dating at the nanoscale	321
6. Discussion	331
6.1. Nanofeatures identification and hypothesis of formation mechanisms.....	331
6.2. Impacts of nanofeatures on isotopic signal at the microscale	335
7. Conclusions.....	337
References	339
Supplementary Materials.....	343

Ce chapitre correspond à un article en cours de préparation pour *Journal of Metamorphic Geology*. Il aborde la perturbation des chronomètres dans la monazite en s'intéressant à la réponse minéralogique du géochronomètre à différentes échelles. Ce chapitre intègre les résultats de précédentes études sur les mêmes grains (ID-TIMS, datation EMP, MET), auxquelles s'ajoutent de nouveaux résultats de caractérisation texturale et isotopique de l'échelle micro- à nanométrique en utilisant le MEB, l'EMPA, le MET et la SAT. Les données géochronologiques U–Th–Pb sont discordantes et la perturbation dérive de différentes causes. Les données historiques obtenues par ID-TIMS sur mono-grain présentent une dispersion liée au mélange dans le volume analytique de domaines isotopiques distincts (domaines internes et surcroissances). Une part de la dispersion des données est également due à une mobilité du Pb radiogénique (perte et redistribution) mise en évidence par la présence de nano-phases de Pb dans les grains de monazite. Les observations texturales à l'échelle nanométrique mettent également en évidence la présence de nano-domaines riches en U dans le réseau cristallin de la monazite. Ce chapitre présente la caractérisation de ces nano-hétérogénéités en s'appuyant sur les résultats et interprétations déjà réalisées sur les monazites d'Antarctique. Des analyses isotopiques *in-situ* à la sonde ionique sont encore attendues et sont indispensables pour développer les interprétations sur les aspects géochronologiques. Toutefois, les résultats de nanogéochronologie obtenus par SAT suggèrent l'enregistrement d'un évènement métamorphique à ~ 1 Ga dans les monazites qui sont en inclusion dans le quartz et le grenat. Les résultats de datation microsonde supportent également cette hypothèse. Cette date n'a jamais été décrite dans la région et son interprétation nécessite de plus amples analyses mais pourrait ajouter des contraintes temporelles à l'évolution géodynamique des terrains au centre nord de Madagascar.

Nanoscale investigations in discordant monazite from Andriamena unit (Madagascar) revealed U and Pb- bearing nanodomains

Article en cours de préparation pour Journal of Metamorphic Geology

Abstract

The discordant monazite grains from Andriamena unit in the center north of Madagascar have been reinvestigated. The rock is a granulite containing numerous monazite grains located in quartz, garnet or in coronitic texture (bt + crd + oamph) that revealed complex discordant dispersion of the data that are historically interpreted as recording at least four geologic episodes occurring from the Archean to the Proterozoic-Cambrian. The percentage of Pb-loss at the grain scale is correlated with the petrographic position of the grains. The monazite grains located in quartz and garnet show the lowest percentage of Pb-loss compared to the grains located in the coronitic texture. Previous electron microprobe dating on these monazite grains revealed an unimodal age at 498 ± 4 Ma obtained in overgrowths (confirmed by this study), while cores show dates dispersion from ~ 2700 to ~ 750 Ma. Nanoscale investigations reveal the presence of Pb-bearing nanophases in agreement with previous studies and identify U-bearing nanodomains that have never been observed. Monazite located in quartz and garnet contain numerous Pb-bearing nanophases compare to monazite located in coronitic texture. There is a clear inverse correlation between the number of Pb-bearing nanophases and the percentage of Pb-loss in monazite grains. This study allowed the distinction between several type of nanofeatures; 1) Pb-bearing nanophases with size ranging from 20 up to 200 nm, forming perhaps Pb-metal nanospheres associated with Si-Ca \pm Mg \pm Al \pm Fe phase that are interpreted as precipitate during a fluid-interaction process that also reset the Th–Pb chronometer at the

nanoscale at 1.09 ± 0.13 Ma, 2) clusters less than 10 nm in size, mostly composed of Pb, U, Ca, \pm Si components which are interpreted as primary U-rich nanodomains, likely forming through cheralite substitutions leading to high Pb content overtime, and 3) U-bearing nanodomains, mostly only consist of U and slightly Pb and that can reach 50 nm in size which seem to be a part of the monazite lattice and not inclusions. Thus, at the microscale, the analytical volume considered for date calculation is a mixing between monazite host and identified nanofeatures. Several elements reveal that monazite located in quartz and garnet may record a disturbing event at ~ 1 Ga; 1) at the nanoscale, $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ dates obtained with APT in homogeneous volume bring an average date of 1.09 ± 0.13 Ga and 2) the chemical dates obtained in monazite located in garnet and in brown and rounded monazite located in quartz are never below ~ 1 Ga. Further investigations, as *in-situ* isotopic dating, are required to well constrain this potential disturbing event.

1. Introduction

Granulite rocks from Andriamena unit (Madagascar) recorded a protracted geological history from the Neoproterozoic to the Neoproterozoic with at least four tectonothermal events at ~ 2.7 Ga, ~ 2.5 Ga, ~ 800 Ma and $530 - 500$ Ma recorded by discordant monazite (Goncalves 2002; Goncalves et al. 2003, 2004; Paquette et al. 2004). Electron microprobe (EMP) dating reveals that the $530 - 500$ Ma ages is recorded in monazites homogeneous overgrowths reflecting a unimodal date population. EMP dating results from the internal domains yield dates spreading between $2700 - 750$ Ma. Even within a single grain dates diverge by several hundred million years. Nanoscale investigations with transmission electron microscopy (TEM) on these monazite reveal that the internal domains contain Pb-bearing nanofeatures (Seydoux-Guillaume et al. 2003). However, the mineralogical nature of such features, the mechanism of their formation and their impact on the calculated dates at the microscale remain uncertain.

Nanoscale investigations with TEM and atom probe tomography (APT) have been undertaken to resolve U–Th–Pb isotopic discordance and misunderstood dates on monazite (Fougerouse et al. 2018, Seydoux-Guillaume et al. 2003, 2019, Chapter VI and VII) from ancient and polymetamorphic contexts. These studies have highlighted the presence of nanofeatures rich in Pb which affects conventional *in-situ* microscale dating methods. Isotopic information brought by APT allow to estimate the impact of such nanofeatures on the measured discordance at the microscale (Seydoux-Guillaume et al. 2019, Chapter VI) and coupled with TEM it allows to identify the mineralogical nature of such features (Seydoux-Guillaume et al. 2019, Chapter VII). The presence of nanofeatures within geochronometers implies either that they were formed early during the crystallization of the geochronometer, or that they were formed secondarily, involving element mobility. In any case, for a good use of monazite as geochronometer, it is essential to well understood the processes which control element mobility, and to well constrain the mineralogical response to this mobility in order to estimate its impact on the U–Th–Pb chronometers.

The aim of this study is to reinvestigate the discordant monazite grains from the Andriamena unit, Madagascar to firstly characterize the mineralogical nature of the Pb-bearing nanofeatures previously observed (Seydoux-Guillaume et al. 2003), then suggest a mechanism of formation and finally try to constrain the impact of such feature on the U–Th–Pb chronometers at the microscale. This study integrates previous isotopic and chemical dating (Goncalves 2002; Paquette et al. 2004) and nanoscale observations (Seydoux-Guillaume et al. 2003), and brings new microscale observations with scanning electron microscopy (SEM), chemical EMP dating, TEM and APT observations and analyses and $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ nanogeochronology with APT. This study highlights a variety of nanofeatures which have never been observed in monazite, proposed explanation for the U–Th–Pb isotopic discordance observed at the microscale and suggests new geochronological constrain for the geological history of the Andriamena unit.

2. Geological background

In the centre of Madagascar, the Andriamena unit is mostly composed of mafic gneisses and migmatitic metapelite. It lies as an allochthon domain on the Antananarivo unit which is composed of archaean granitoids and migmatitic gneisses (Fig. 1a). Rocks from Andriamena record archaean dates of ~ 2.7 Ga obtained in discordant zircon and monazite which may correspond to the protolith age or to an unresolved metamorphic event (Paquette et al. 2004; Kabete et al. 2006). The oldest undisputable metamorphic event is recorded at ~ 2.5 Ga and reached UHT conditions of $1050 \pm 50^\circ\text{C}$ and 11.5 ± 1.5 kbar (Tucker et al. 1999; Goncalves et al. 2004; Paquette et al. 2004; Kabete et al. 2006). The second major thermal overprint in these rocks ($850 - 900^\circ\text{C}$ and 7 kbar) occurred in the 820-760 Ma time period (Goncalves et al. 2004; Paquette et al. 2004). It is associated with an intense magmatic activity of calc-alkaline affinity between 820-760 Ma (Fig. 1b; Guerrot et al. 1993; Handke et al. 1999; Tucker et al. 1999; Kröner et al. 2000; Bybee et al. 2010; Boger et al. 2014, 2015b; Archibald et al. 2016, 2017a; Armistead 2019) and the emplacement of numerous mafic to ultramafic massifs (peridotite, dunite, pyroxenite, and chromitite, Fig. 1b; Guerrot et al. 1993; Bybee et al. 2010) dated at 787 ± 16 Ma (Guerrot et al. 1993). Finally, the last significant metamorphic event is recorded during the Cambrian (530-500 Ma) in amphibolite facies ($650-700^\circ\text{C}$ and 5-7 kbar ; Goncalves et al. 2003) high strain shear zones (Fig. 1b) related to Gondwana amalgamation (Martelat et al. 2000; Goncalves et al. 2003; Tucker et al. 2014; Tang et al. 2018). This event also corresponds to the emplacement of the Andriamena allochthon on the Antananarivo unit at its current position (530-500 Ma; Collins et al. 2000; Kröner et al. 2000; Collins and Windley 2002; Goncalves et al. 2003).

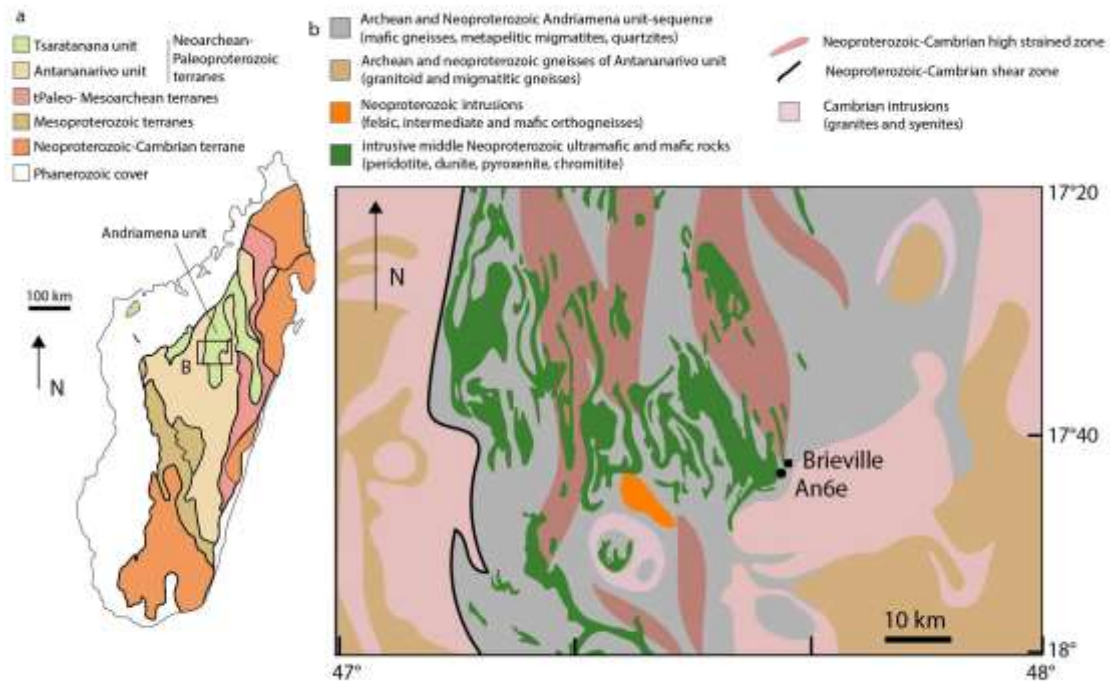


Figure VIII-1 : a: Geological map of Madagascar showing the different tectonic units, from Archibald et al. (2016). b: simplified geological map of the Andriamena unit and the sample location, compile from Goncalves et al. 2003, Rasolomanana et al. 2010, Nédelec et al. 2016 and Archibald et al. (2016)

3. Previous studies

Previous studies have investigated monazite grains from the sample An6e which has been collected in the Andriamena unit, near to Brieville (Fig.1b) (Goncalves 2002; Seydoux-Guillaume et al. 2003; Paquette et al. 2004; Goncalves et al. 2005). The rock-sample is composed of relic of garnet, orthopyroxene and sillimanite and abundant quartz forming a primary paragenesis formed during the Neoproterozoic UHT metamorphic episode (Nicollet 1990; Goncalves et al. 2004). A secondary mineral assemblage composed of orthoamphibole, cordierite and biotite occurring as coronitic texture between garnet and quartz (Fig. 2a) corresponds to near isobaric cooling from 7-8 kbar and 900°C to ~5 kbar and 650°C at ~ 790 Ma (Goncalves et al. 2004). The last amphibolite facies metamorphic event reported in Andriamena unit at 530 – 500 Ma is likely associated with fluids circulations in An6e, inducing overgrowths crystallization in monazite (Paquette et al. 2004).

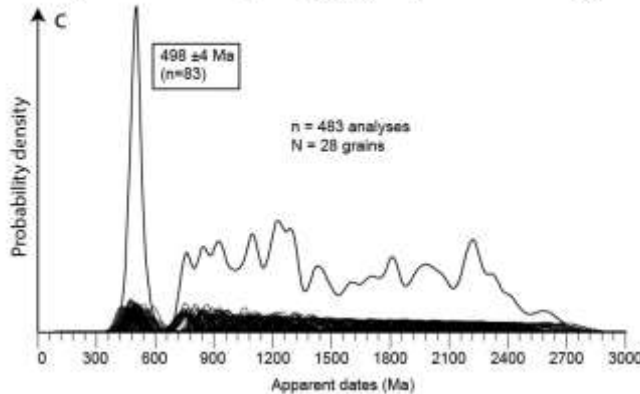
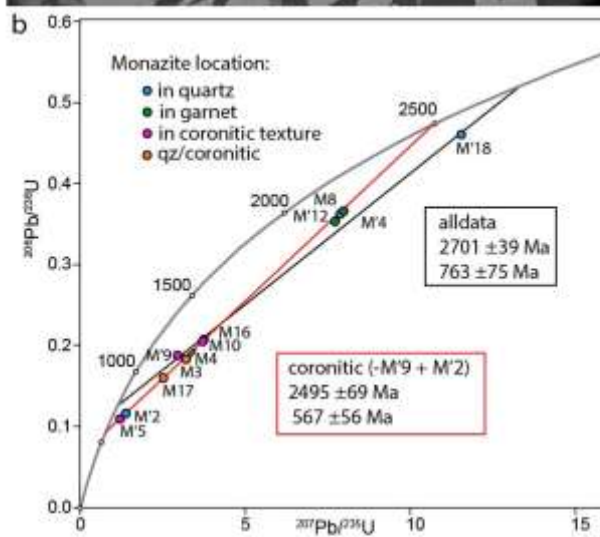
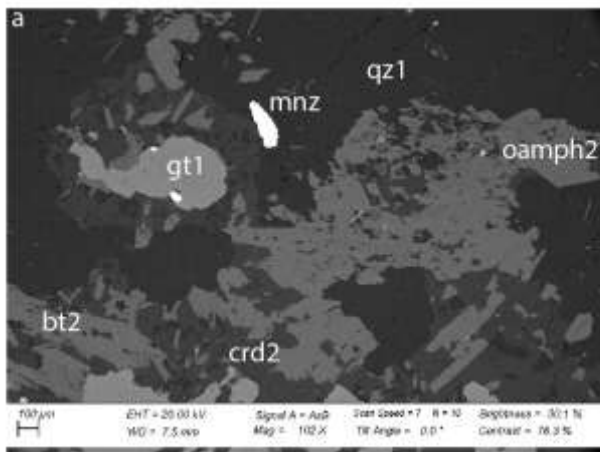


Figure VIII-2: a: BSE image of An6 showing primary garnet and quartz and the secondary coronitic texture composed of ortho-amphibole, cordierite and biotite. Monazite is located in primary quartz near the coronitic texture. b: ID-TIMS results obtained on mono grain of monazite located in quartz (blue), in garnet (green), in coronitic texture (pink) or at the interface between primary quartz and coronitic texture (orange) with several discordia established from the data. The black discordia correspond to the all dataset, the red one correspond to the data obtained on monazite located in coronitic texture or at the interface, excluding M'9 and including M'2 c: EMP chemical dating on 28 monazite grains showing a population of dates with a peak at 498 ± 4 Ma while the rest of the dataset is spread between 750 and 2700 Ma. Dating results come from Paquette et al., (2004). Bt = biotite, crd = cordierite, gt = garnet, mnz = monazite, oamph = orthoamphibole, qz = quartz

Monazite grains are located in quartz, relic of garnet and in the coronitic texture (Fig. 2a) and present textural features such as internal domains, that can be homogeneous or composed by a core and a rim, and overgrowths that correspond to neoformed domains (Goncalves 2002; Paquette et al. 2004). Isotopic dilution-thermal ionization mass spectrometry (ID-TIMS) dating results obtained on micro-drilled mono grain lead to discordant dates (Fig. 2b; Paquette et al. 2004). The all dataset defines a discordia between ~ 2700 Ma and ~ 750 Ma and the dataset of

monazite located in the coronitic texture defines a discordia between ~ 2500 Ma and ~ 550 Ma (Fig. 2b). Chemical dating with electron microprobe (EMP) highlight a homogeneous unimodal population of dates obtained in neoformed overgrowths at 498 ± 4 Ma (Fig. 2c) while the dates obtained on internal domains spread between ~ 750 and ~ 2700 Ma (Fig. 2c; Goncalves 2002; Paquette et al., 2004; Goncalves et al. 2005). Chemical dates obtained in monazite armoured in garnet are never below 1000 Ma (Paquette et al. 2004) as well as the dates obtained in the core of the large brown grains and the rounded homogeneous monazite grains located in quartz (Goncalves 2002). Nanoscale investigations in rounded homogeneous monazite grains located in quartz highlighted the presence of Pb-bearing nanofeatures associated with Ca and Si (Seydoux-Guillaume et al. 2003). These authors suggested that these nanofeatures are likely fluid inclusions or may also be a crystalline phase like margarosanite ($\text{Ca}_2\text{PbSi}_3\text{O}_9$) or local domains in the monazite structure as Pb-cheralite [$\text{PbTh}(\text{PO}_4)_2$]. These nanofeatures impact dates calculation at the microscale because the analytical volume is composed of a mixing of nanoscale isotopic reservoirs.

4. Methods

SEM was undertaken to identify the textural features of monazite on a field emission gun SEM-FEG Zeiss supra 55vp, equipped with energy dispersive spectroscopy (EDS) and back scattered electron (BSE) detectors. The instrument is hosted at the *Ecole Normale Supérieure* in Lyon (France). Observations were conducted under conditions of 20 kV.

EMP for chemical dating was carried out using a CAMECA SXFive at the Micro-characterization center R. Castaing in Toulouse (France), under analytical conditions of 15 kV and 200 nA following the protocol established by Laurent et al. (2016). Data were processed using the R package NiLeDAM (Villa-Vialaneix et al. 2013).

Samples for TEM were prepared using a with a Thermo Fisher Scientific FEI Helios Nanolab 600i focused-ion beam (FIB-SEM) hosted by MANUTECH USD platform, at Hubert Curien laboratory, Saint-Etienne (France). Two FIB foils were prepared in monazite M6 located in the recrystallized coronitic texture (FIB-foils location Fig. 3e) and two were prepared in monazite M15, located in garnet (FIB-foils location Fig. 3a). One FIB foil is coming from M13 monazite located in a quartz (FIB-foil location Fig. 3c) and has been prepared and studied in a previous study (Seydoux-Guillaume et al. 2003) where details of preparation method are reported.

A Tescan Lyra3 Ga⁺ FIB-SEM housed at Curtin University was used for preparation on six needle-shaped APT specimens following established protocols (Rickard et al. 2020). Two specimens (3263 and 3273) were lift-out from the core of monazite M13 (location Fig. 3c), one (14126) from the core and two (14060 and 14061) from overgrowth in monazite M11-10 located in a garnet, and one (14058) from the core of monazite M11-13 hosted in a garnet (location of grains and specimens in Appendix A.S1).

FIB-foils for TEM were observed on a NeoARM200F Cold FEG-TEM owned by the *Consortium Lyon Saint-Etienne de Microscopie* (FED 4092) and hosted within the Hubert Curien Laboratory in Saint-Etienne. The instrument is equipped with a cold-field emission gun and with the latest generation of spherical aberration corrector on the condenser lenses. It is also equipped with a wide-angle energy dispersive X-ray (EDX) spectrometer SDD CENTURIO-X from JEOL, two scanning transmission electron microscopy (STEM) detectors (JEOL and Gatan annular dark field - ADF and JEOL annular bright field - ABF), and an electron energy-loss spectrometer EELS (Gatan GIF Quantum ER). Analyses and observations were operated at 200 kV.

APT analyses were conducted on a CAMECA Local Electrode Atom Probe (LEAP) 4000X HR hosted at the Geosciences Atom Probe Facility at Curtin University, Perth (Australia).

Analyses were conducted using a UV laser ($\lambda = 355$ nm) pulsed at 125-200 kHz and 250-300 pJ and set to a base specimen temperature of 60 K, an evaporation rate of 0.01 atoms/pulse and a detection rate of 1% (details in Appendix B). Processing data was realized with Ivas v3.8.4 and AP Suite 6 software. An evaporation field of 27.02 V/nm and an atomic average of 0.01245 nm³/atom were used as reconstruction parameters following establish protocol (Fougerouse et al. 2021c). ²⁰⁸Pb/²³²Th dates have been calculated from homogeneous volume following the protocol established by Fougerouse et al. (2020).

5. Results

5.1. Monazite features at the microscale

Monazite grains have variable size ranging between 10 – 200 μm . The external shape of the grains depends on their petrographic position with from rounded grains mostly located in garnet and quartz and angular grain ranging from a random shape to automorph located in coronitic texture and quartz. BSE imaging with SEM highlight the presence of internal domains revealed by contrast variations (Fig. 3a, c, e). The studied grains are either homogeneous, or present contrast variations forming either neoformed domains (called overgrowths in Goncalves 2002 and Paquette et al. 2004) penetrating inward from the external rim or internal domains (Fig. 3a, c, e, Appendix A.S2; Goncalves 2002; Paquette et al. 2004). Neoformed domains correspond to dark contrast areas either isolated (white arrow Fig. 3a) or abundant and forming like a rim (white arrow Fig. 3e). Submicrometric features ($\varnothing < 500$ nm) are present only in internal domains but not in overgrowths. They correspond to bright and dark contrast spots visible in high magnification BSE images (Fig. 3b, d, f). Dark submicrometric features form a sort of porosity containing low density material while bright submicrometric features seams to correspond to inclusions containing high density material. Some of these features are composed of both bright and dark contrast domains (Fig. 3b, d, f).

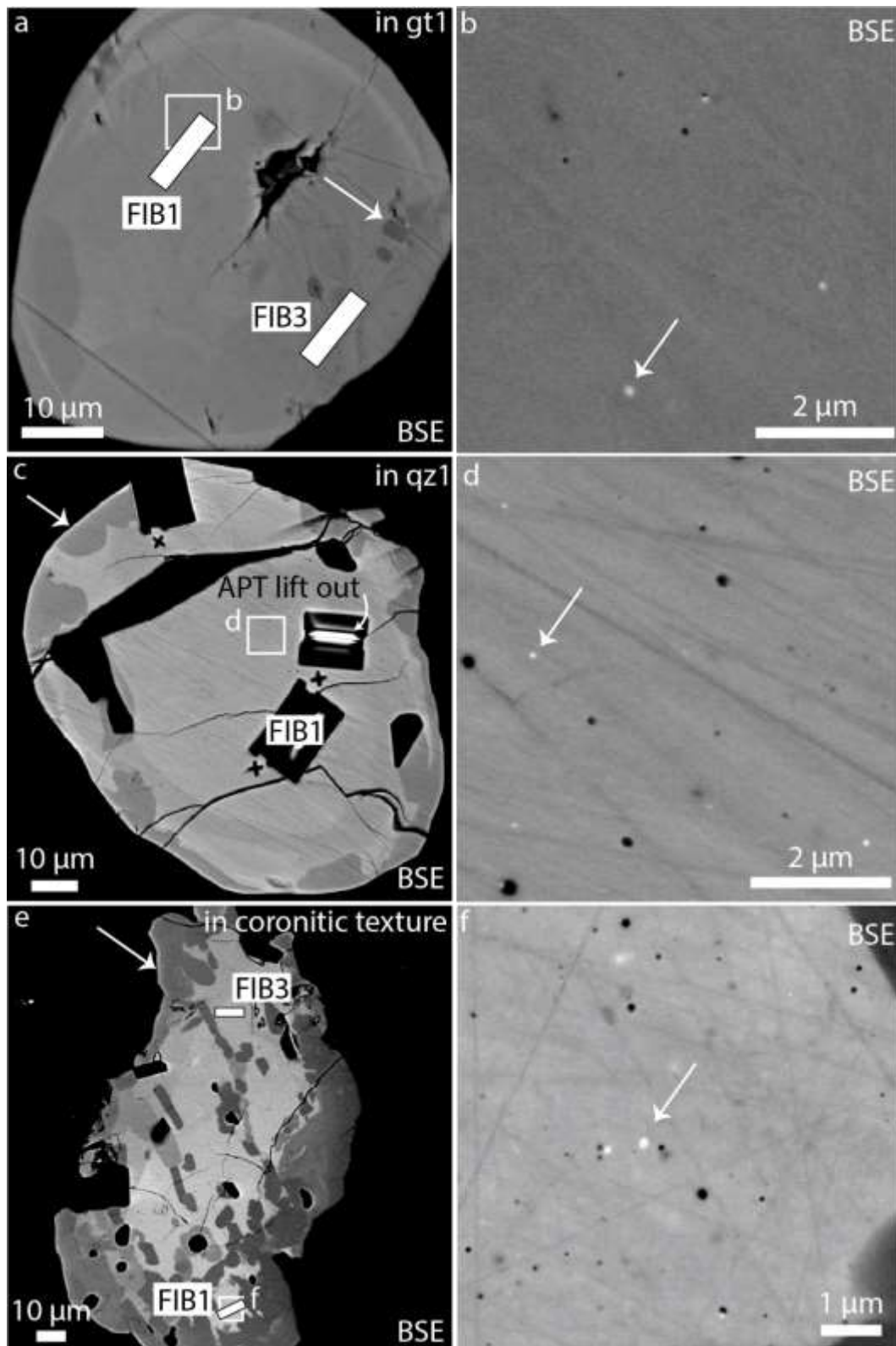


Figure VIII-3: BSE images of monazite grains located in garnet M15 (a, b), in quartz M13 (c, d) or in coronitic texture M6 (e, f). a: M15 grain is rounded and mostly homogeneous with localized neoformed darker domain (white arrow). c: M13 is rounded with a homogeneous bright core and a darker neoformed domain (white arrow) localized on the rim and contains few inclusions of silicate which appear in black. e: M6 grain is xenomorph with a homogeneous bright core and neoformed dark domains forming a rim (white arrow). Silicate inclusions are spatially associated with neoformed domains. The three grains show submicro-porosity (dark spot on BSE images b, d, f) and submicro-features (bright spots indicated by white arrows on BSE images b, d, f) are present only in the bright cores

5.2. EMP dating at the microscale

EMP dating ($n = 51$, Appendix C) has been undertaken in 17 monazite grains mostly located in coronitic texture ($n = 46$), in garnet ($n = 4$) and quartz ($n = 1$). Dated grains present either a homogeneous core or a core-rim internal texture. In the thin section used for dating, only the monazite grains located in coronitic texture show the presence of overgrowths. Chemical dates spread between 449 Ma and 1816 Ma (Appendix A.S3). Dates obtained in overgrowths ($n=9$) range between 449 ± 18 Ma and 536 ± 16 Ma, giving an average date of 496 ± 70 Ma. Dates obtained in monazite grains included in garnet range around ~ 1800 Ma while the rest of the dataset spread between ~ 700 and ~ 1400 Ma.

5.3. Monazite features and isotopic dating at the nanoscale

5.3.1. Transmission electron microscopy results

5.3.1.1. Nanofeatures

Polyphased nanofeatures. STEM-ADF images from grains M15 (located in garnet), M13 (located in quartz) and M6 (located in coronitic texture), taken at the same magnification all display nanofeatures which appear as bright and dark contrast spots (Fig. 4-arrows). Bright contrasts on STEM-ADF images indicate the presence of high-density material while dark contrasts indicate the presence of low-density material. Monazite grains M15 and M13 hosted in garnet and quartz respectively show high concentration of nanofeatures (~ 1 for $0.1 \mu\text{m}^2$) less than 50 nm in diameter (Fig. 4a, b), while monazite M6 included in coronitic texture shows a very low amount of nanofeatures (~ 1 for $0.55 \mu\text{m}^2$) Fig. 4c). Bigger nanofeatures with size ranging between 50 – 100 nm are also present in M13 (Fig. 4b). M13 and M6 monazite also contain nanofeatures only filled by low-density material with size around 100 – 200 nm (Appendix A.S4).

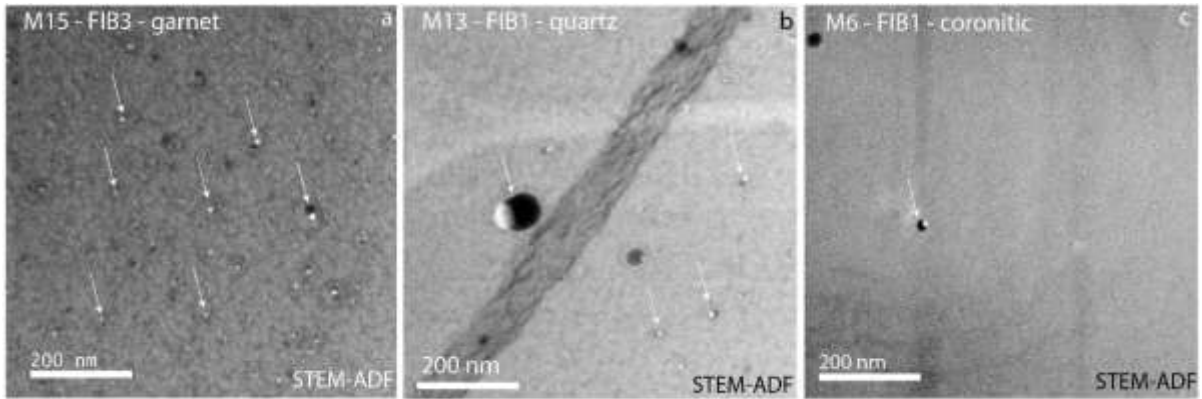


Figure VIII-4: TEM results on monazite hosted in garnet (M15 – FIB3), in quartz (M13 – FIB1) and in coronitic texture (M6 – FIB1). On STEM-ADF images, M15 and M13 show high amount of nanofeatures (arrows) compare to monazite M6.

STEM-ADF images of representative nanofeatures less than 50 nm in size observed in the three monazite grains show that they have a circular morphology and generally composed of two parts. A dark contrast domain (in ADF mode) reaching ~ 20 – 30 nm in size, containing low density material and a high contrast domain forming spheres of less than 10 nm in size, containing high density material (Fig. 5a, b). Large (> 50 nm in size) rounded nanofeatures consist in bright contrast domains on STEM-ADF images that can reach 50 nm in size and dark contrast domains that can reach 30 – 100 nm in size (Fig. 5c, d).

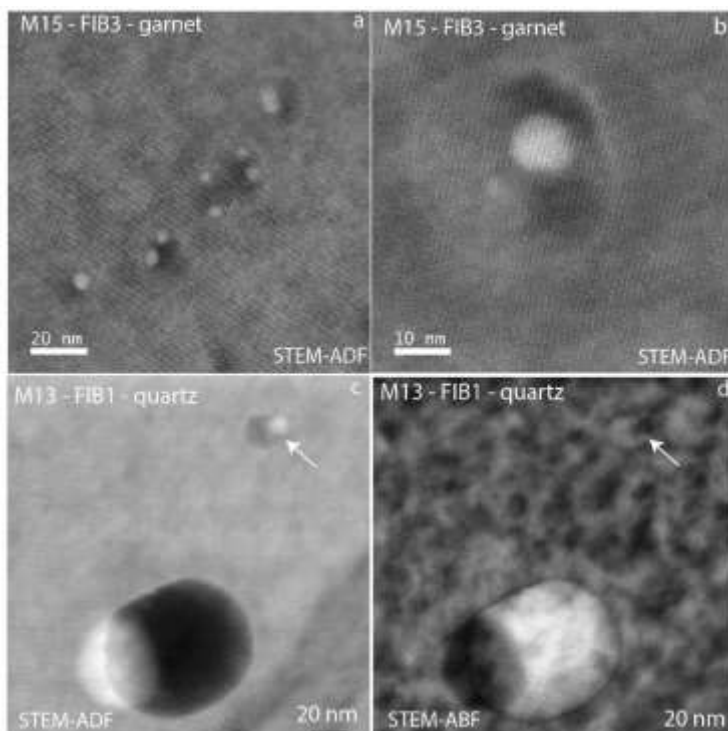


Figure VIII-5: STEM-ADF (a, b, c) and STEM-ABF (d) images of nanofeatures which consist in bright and dark areas below 50 nm in diameter in M15 (a, b) and that can reach 100-150 nm in M13 (c, d). Note the high density of defects in monazite (dark contrast on STEM-ABF image d) and the high-density material on STEM-ADF (white arrow in c) concentrated in highly distorted domains (dark contrast on STEM-ABF d).

Isolated nanofeatures. Nanofeatures characterized by bright contrasts in STEM-ADF mode and dark contrasts in STEM-ABF mode have been observed in M13 and can reach 50 nm in size (Fig. 6a-d). The bright contrasts on STEM-ADF images indicate mostly the presence of high density material. The interface between host monazite and these nanofeatures are diffuse rather than sharp (Fig. 6a-d). HR-STEM ADF/ABF images show that monazite lattice is continuous through the nanofeatures (Fig. 6c, d) and FFT shows the same lattice orientation in monazite and the nanofeatures and that they do not represent amorphous domains (Fig. 6a, b).

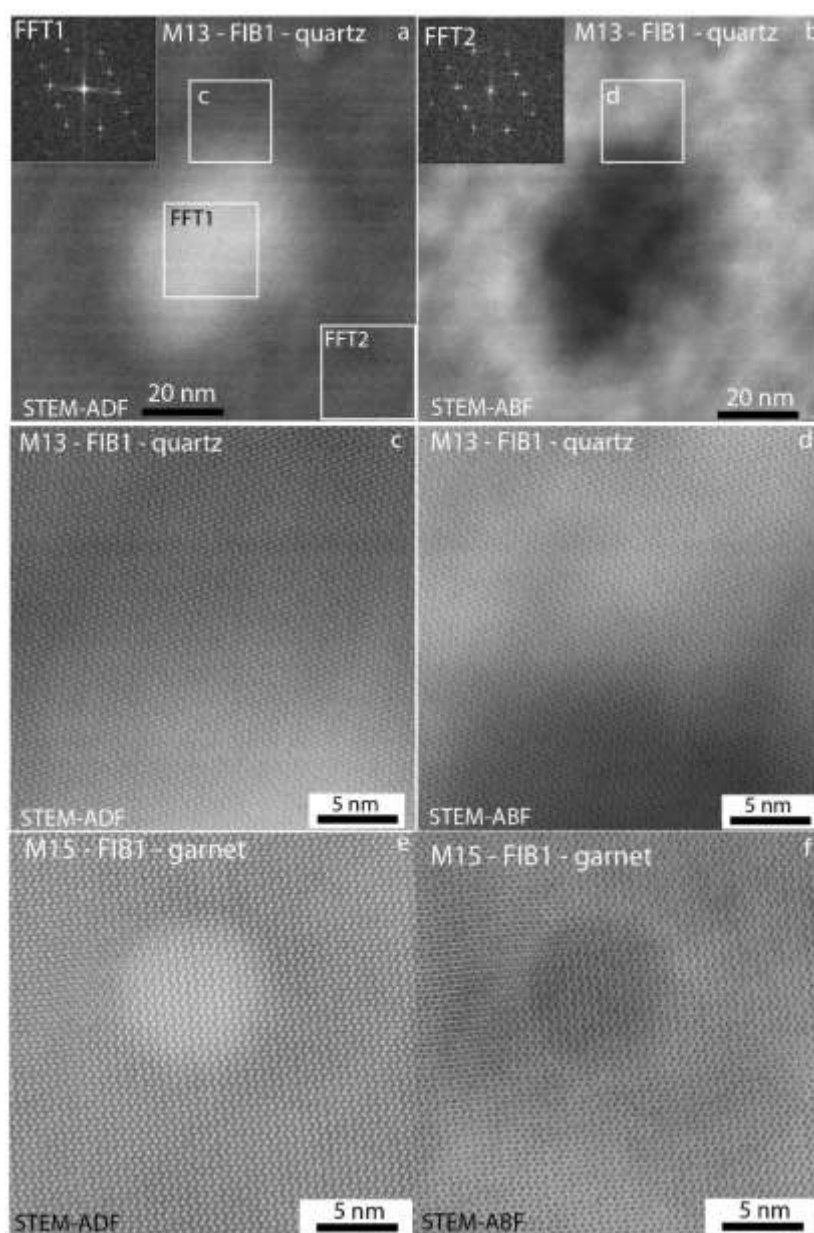


Figure VIII-6: Isolated nanofeature of a few dozen nanometers showing bright contrasts on STEM-ADF (a, c) and dark contrasts on STEM-ABF images (b, d) in M13. On STEM-ADF images, bright isolated nanofeature less than 5 nm in diameter also exist (e) showing dark contrast on STEM-ABF images (f) and mostly consist in Pb.

Smaller nanostructures less than 10 nm in size and characterized by bright contrast on STEM-ADF images and dark contrast on STEM-ABF images have been highlighted (Fig. 6e, f). Monazite lattice appears continuous through these nanostructures (Fig. 6e, f). They consist of high-density material (Fig. 6e) concentrated in highly distorted domain (Fig. 6f).

5.3.1.2. Chemical variations with TEM

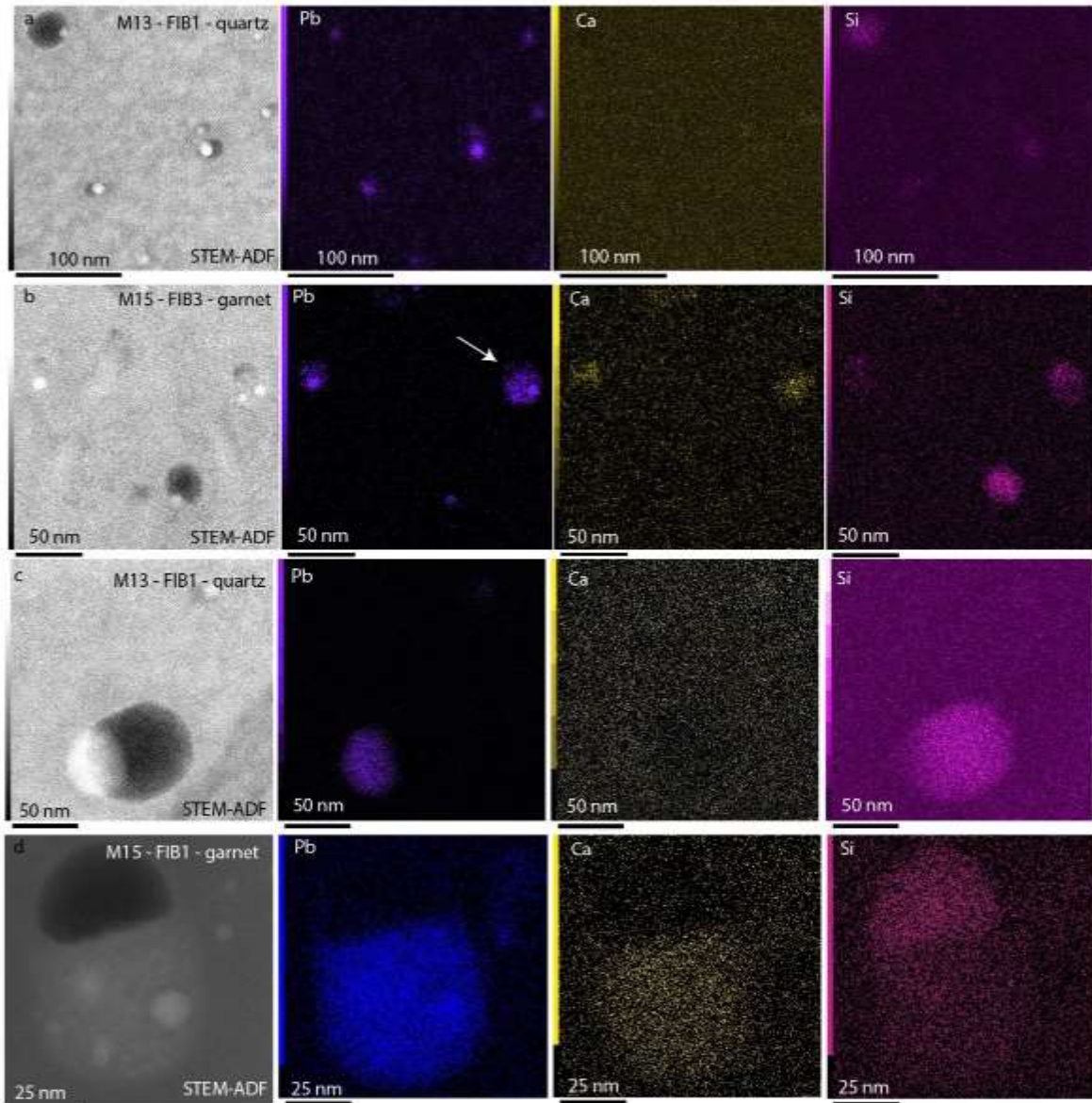


Figure VIII-7: Chemical EDS map results obtained with TEM on nanostructures comparing monazite in quartz (a, M13) and monazite in garnet (b, M15). Location of the chemical maps are shown on STEM-ADF images (left) and chemical maps show the spatial distributions of Pb, Ca and Si. In monazite M15 located in garnet, Ca component may be associated with Pb in the bright areas (b). Chemical EDS maps results obtained on large (c, d > 50 nm in size) Pb-bearing nanoheterogeneities in monazite hosted in quartz (c) and garnet (d). Pb is strictly localized in the bright area that can reach 50 nm in the large nanoheterogeneities while the darker area contains Si. Pb is heterogeneously distributed in bright domain in monazite M15 located in garnet and also contain a Ca component

Chemical EDS maps were performed in FIB-foils extract from M15 and M13 and target polyphased nanostructures (< 50 nm in size). Maps show the chemical variations in Pb, Ca and Si (Fig. 7). Pb is localized in bright domains on STEM-ADF images while dark domains on STEM-ADF images contains Si-rich material (Fig. 7). These polyphased nanostructures may also contain a Ca component slightly expressed in M13 (Fig. 7a) and highly in M15 (Fig. 7b). Chemical EDS maps done on the largest nanostructures (> 50 nm in size) observed in M15 and M13 show the distribution Pb localized in bright domains and Si in the dark domains (Fig. 7c, d). Pb distribution in the bright domain may be heterogeneous and associated with Ca in monazite M15 located in garnet (Fig. 7d).

Chemical EDS map done on isolated nanostructure (50 nm in size) highlighted by only bright contrasts on STEM-ADF images in M13 (Fig. 6a, b) shows a high content of U surrounded by heterogeneous Pb distribution (Fig. 8a). Comparison of EDS spectra done in the monazite and in the nanostructure shows an increase of U and Pb while Ca and Si remain homogeneous. REE and P highly decrease in the nanostructure and slightly Th (Fig. 8b).

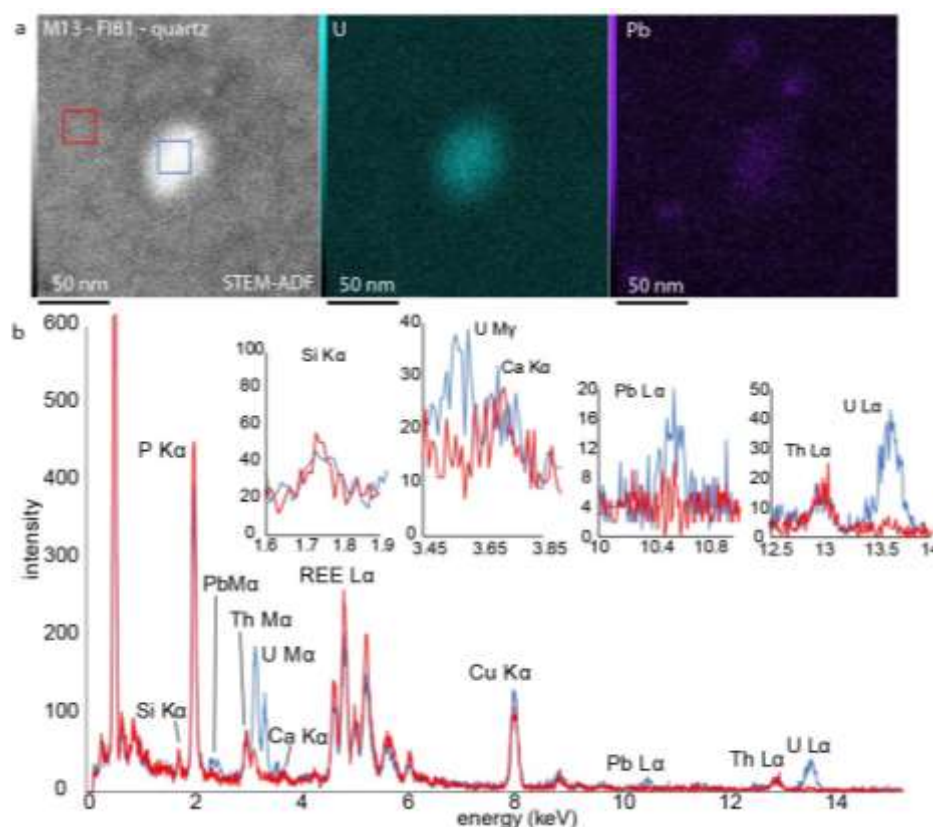


Figure VIII-8: Chemical EDS results obtained on bright isolated nanostructure of 50 nm in size in M13. A: EDS chemical map shows that the bright area mostly consists of U heterogeneous distribution of Pb around. B: Comparison of EDS mass spectra done in monazite (red square) and the nanostructure (blue square) shows a high increase of U and Pb and slight of Ca, a high decrease of P and REE while Si and Th show a slight decrease in the nanostructure.

EDS chemical map on isolated bright nanostructures less than 10 nm in size revealed an enrichment in Pb in the bright area (Appendix A.S6). Nanostructures filled with low-density material observed in M13 are composed of spatially decoupled Si, Fe and \pm Al (Appendix A.S7).

5.3.2. Atom probe tomography results

APT specimens 14060 and 14061 have been prepared in overgrowth domains of M11-13 monazite grain located in garnet (Appendix A.S1). Reconstructions present homogeneous distributions of Pb and Si while Ca form rich clumps highlighted by 1.5 at. % Ca interfaces likely corresponding to cheralite nanodomains (Fig. 9).

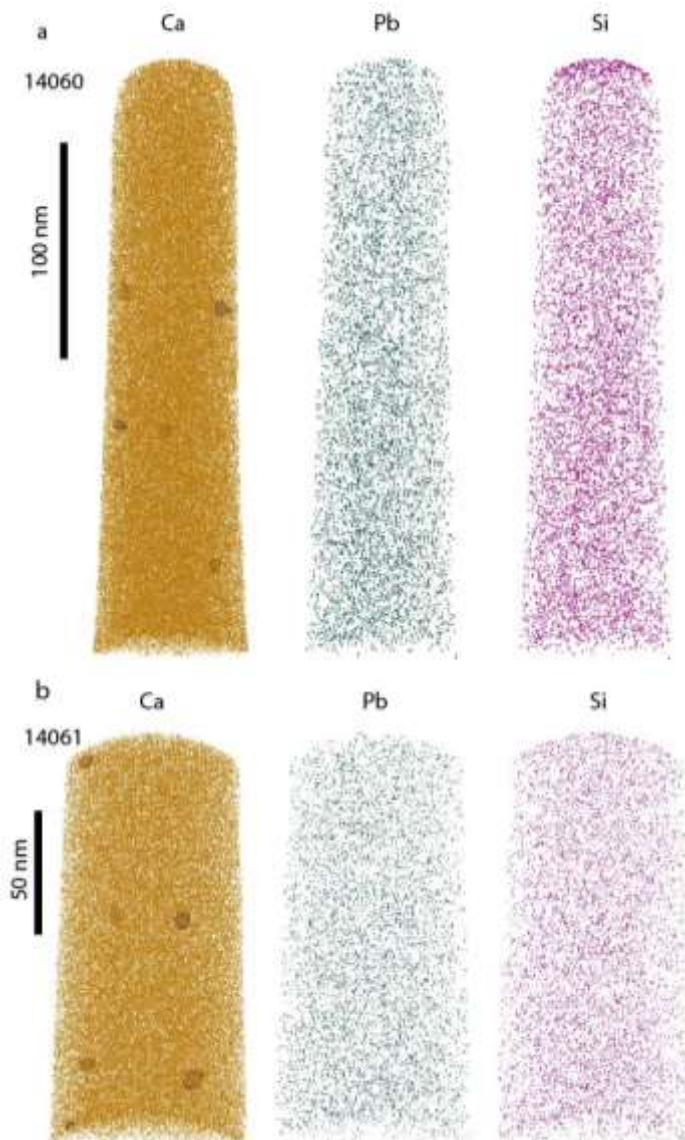


Figure VIII-9: Atom probe reconstructions of specimens 14060 and 14061 lift out on neoformed domain of monazite M11-13 and showing Pb and Si homogeneous distributions while Ca form nanodomains. Ca interface create at Ca = 1.5 at. %. Si enrichment at the top of the tip is due to FIB preparation. One dot = one atom

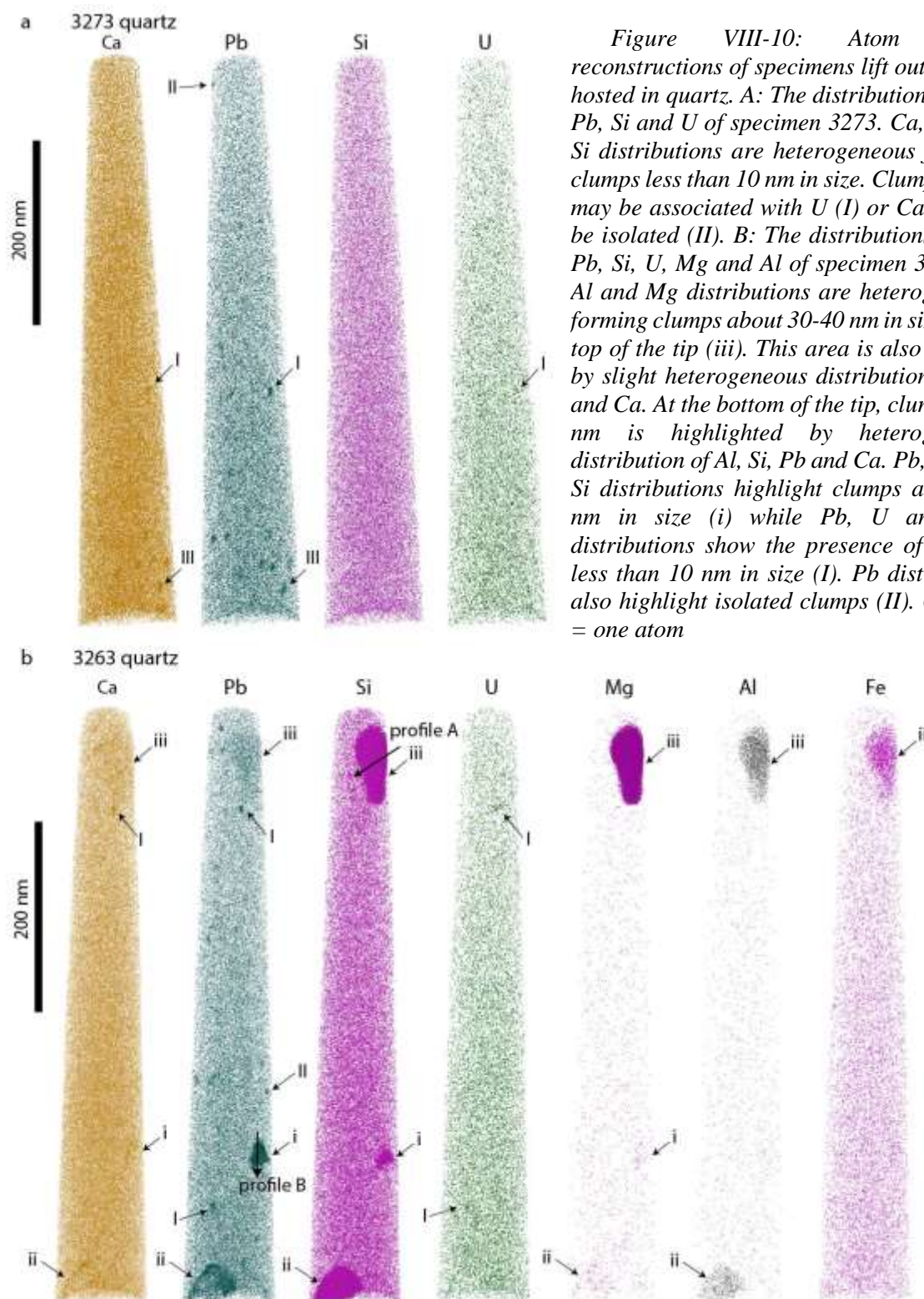


Figure VIII-10: Atom probe reconstructions of specimens lift out in M13 hosted in quartz. A: The distributions of Ca, Pb, Si and U of specimen 3273. Ca, Pb and Si distributions are heterogeneous forming clumps less than 10 nm in size. Clumps of Pb may be associated with U (I) or Ca (III) or be isolated (II). B: The distributions of Ca, Pb, Si, U, Mg and Al of specimen 3263. Si, Al and Mg distributions are heterogeneous forming clumps about 30-40 nm in size at the top of the tip (iii). This area is also marked by slight heterogeneous distributions of Pb and Ca. At the bottom of the tip, clump of 60 nm is highlighted by heterogeneous distribution of Al, Si, Pb and Ca. Pb, Ca and Si distributions highlight clumps about 30 nm in size (i) while Pb, U and \pm Ca distributions show the presence of clumps less than 10 nm in size (I). Pb distribution also highlight isolated clumps (II). One dot = one atom

Two specimens (3273 and 3263) have been prepared in the core area of M13 monazite grain located in quartz. Reconstruction of specimen 3273 and 3263 shows heterogeneous distributions of Ca, Pb, Si and U forming clumps less than 10 nm in size (Fig. 10) corresponding

to high concentration of U + Pb ± Ca (I), or only Pb (II) or Pb + Ca (III). Reconstruction of specimen 3263 shows clump (i) about 25 nm in size highlighted by heterogeneous distributions of Si + Pb ± Ca ± Mg atoms (Fig. 10b). Heterogeneous distribution of Pb + Ca + Si + Al ± Mg atoms highlight nanofeature (ii) about 50 – 60 nm in size at the bottom of the tip. Ca and Pb atoms are localized at the border of the nanofeature. At the top of the tip, Si + Mg + Al + Fe atoms distribution highlight nanofeatures (iii) about 80 – 30 nm in size with a slight increase of Pb + Ca atoms inside (Fig. 10b).

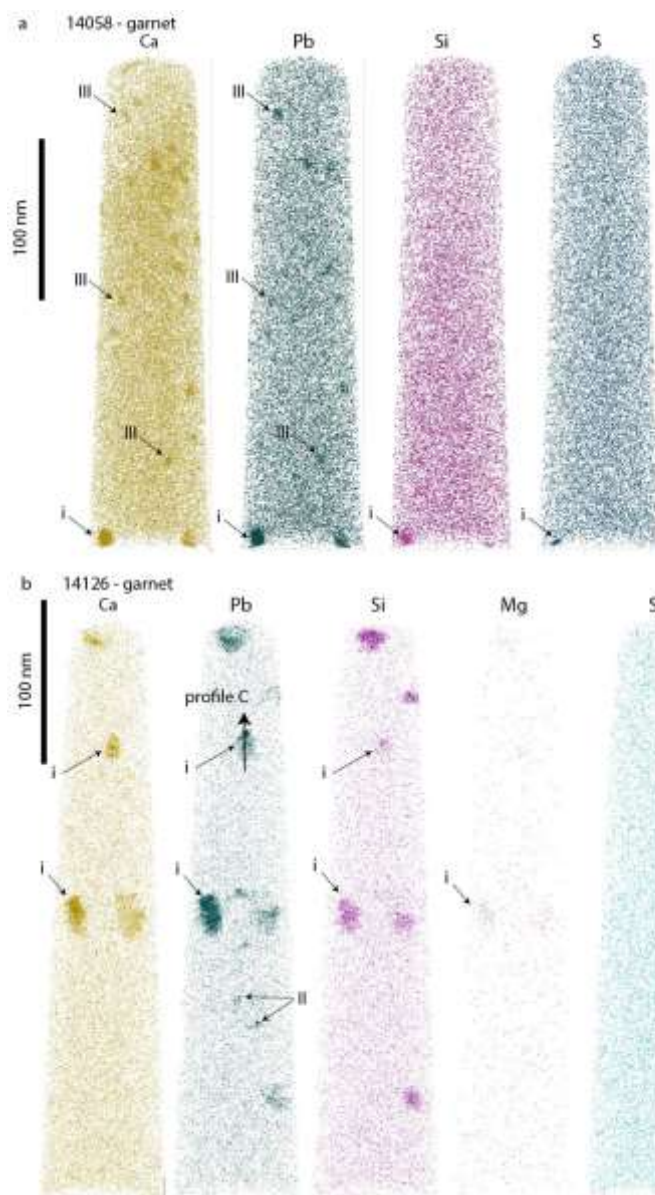


Figure VIII-11: Atom probe reconstructions of specimens lift out in M15 hosted in garnet. A: the distributions of Ca, Pb, Si and S of specimen 14058. Pb and Ca distributions are heterogeneous forming clumps less than 10 nm in size (III). At the bottom of the tip, heterogeneous distributions of Ca, Pb, Si and S form a clump about 10 nm in size (i). B: the distributions of Ca, Pb, Si, S and Mg in the 14126 specimen. Pb, Ca, Si and ±Mg distributions are heterogeneous and form clumps about 20 – 40 nm in size (i) while S distribution is homogeneous. Pb distributions also highlights isolated clumps less than 10 nm in size (II). One dot = one atom

Two specimens have been prepared in the core regions of M11-13 (14058) and M11-10 (14126) monazite grains located in garnet. Reconstruction of specimen 14058 (Fig. 11a) shows a heterogeneous distribution of Ca + Pb forming clumps less than 10 nm in size (III). At the bottom of the specimen, heterogeneous distributions of Ca + Pb + Si + S highlight the presence of clump of 10 nm in size (i). Reconstruction of specimen 14125 (Fig. 11b) present a heterogeneous distribution of Pb + Ca + Si ± Mg while S distribution remains homogeneous. Pb distribution highlights the presence of clumps, less than 10 nm in size (II) while Pb + Si + Ca ± Mg atoms distribution highlight the presence of nanofeatures (i) of ~ 20 nm in size (Fig 11b).

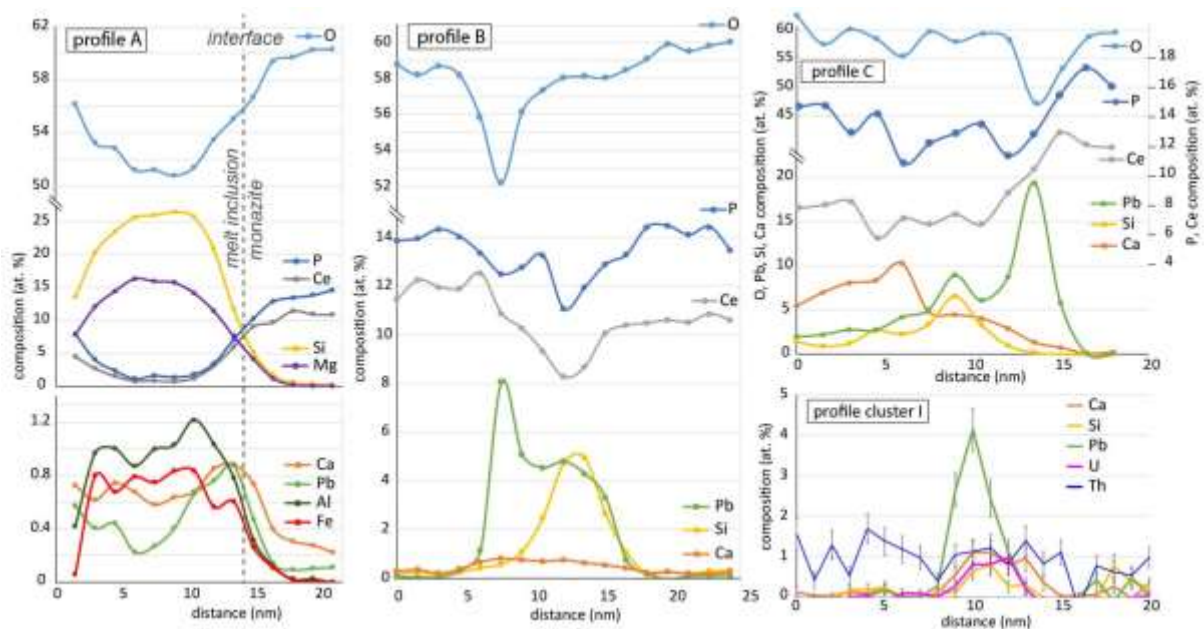


Figure VIII-12: Atom probe profiles along Pb-bearing nanofeatures in 3263 and 14126 (binwidths of 1.5 nm). Chemical profile A show the decrease of O, P and Ce contents along the nanofeature while Si, Mg, Fe and Al contents increase. Pb and Ca contents increase mostly at the interface between monazite and the nanofeature. Chemical profile B shows the decrease of Ce and P contents along the nanofeature. Oxygen contents decrease, spatially coupled with Pb contents increase while Si contents increase slightly offset compare to Pb increase. Ca contents slightly increase along the nanofeature. Chemical profile C shows a decrease of O contents, correlate with an increase of Pb contents while Ca and Si contents increase are offset compare to Pb increase. Chemical profile along cluster show the increase of Pb spatially coupled with increase of U, Ca and Si.

Chemical profiles along (i) and (iii) nanofeatures bring information on the spatial distribution of elements. Profile A done in high Si, Mg, Al domain (iii) show the decrease of

O, Ce and P while Si, Mg, Al and Fe increase (Fig. 12). Pb and Ca concentrations increase mostly at the interface between host monazite and the high Si-Mg nanofeature. Profiles B and C, targeting nanofeatures (i) show a sharp decrease of O spatially coupled with an increase of Pb over 3 nm (Fig. 12). Pb concentration then shows a stage, correlated with Si concentration increasing. Ca concentration shows a slight increase in the nanofeature which is in the 3263 specimen (monazite in quartz) while Ca concentration increases in the nanofeature identified in the 14126 specimen (monazite in garnet; Fig. 12). Profile done along cluster I confirm the high increase of Pb with Si, Ca and U as observed on reconstruction (Fig. 12).

Pb, Ca, Si and U compositions of clumps less than 10 nm in size (I, II and III) have been estimated with atom probe (Appendix D) and plotted in a ternary diagram (Fig. 13). Composition variations mostly spread between Pb and Ca components. Their composition vary between 2.02 – 9.48 Pb at. %, 0.12 – 1.55 Si at. %, 0.14 – 9.73 Ca at. % and 0.06 – 1.02 U at. % (Appendix D). Except for one datapoint, clumps containing > 0.3 U at. % plot closer to the Pb pole than the rest of the dataset (Fig. 13).

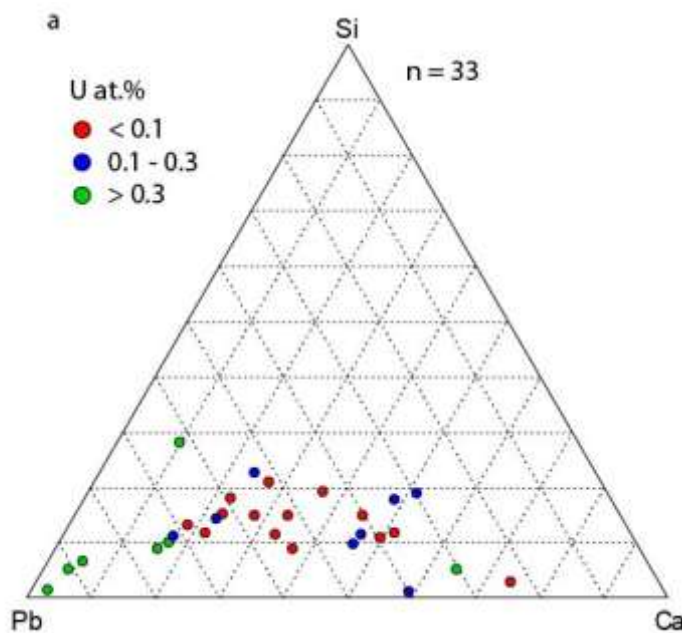


Figure VIII-13: Clusters compositions in ternary diagram constructed with Si, Ca and Pb contents of clusters less than 10 nm in size (n=33) and range by their U contents. Clusters compositions are spread between Pb and Ca pure poles. Clusters with high U contents have compositions close to the Pb pole.

5.3.3. $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ nanogeochronology with atom probe

Ten $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ dates have been calculated from APT specimens (3263, 3273, 14058 and 14126) lift-out in cores of monazite hosted in quartz (M13) and garnet (M11-10 and M11-13). Analytical volumes ($0.0005\ \mu\text{m}^3$) have been selected excluding nanofeatures. Calculated dates range between $945 \pm 216\ \text{Ma}$ (2σ) and $1257 \pm 255\ \text{Ma}$ (2σ) with an average date of $1092 \pm 127\ \text{Ma}$ (2σ) (Fig. 14, Appendix A.S8). The all dataset presents a MSWD of 0.19. No $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ dates have been calculated in 14060 and 14061 specimens because atom probe analyses conditions were not optimized for geochronology (Fougerouse et al. 2020).

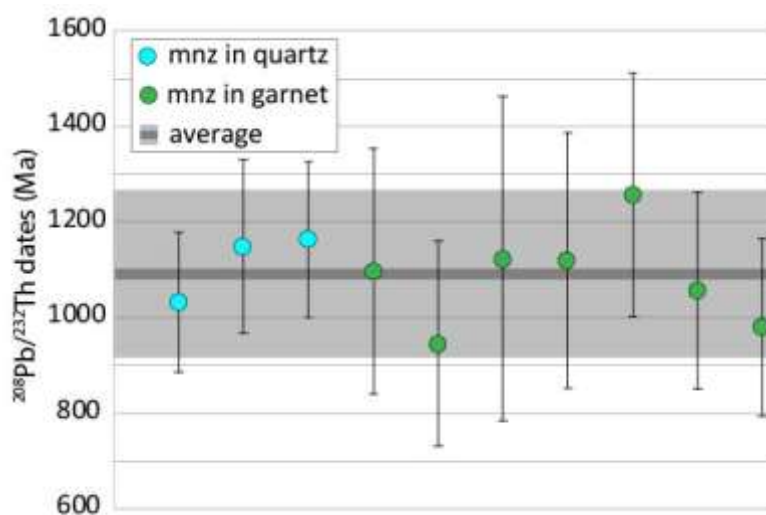


Figure VIII-14: Atom probe $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ dates obtained in monazite located in quartz (blue) and garnet (green) avoiding nanofeatures. Several dates have been calculated along tip in volume of ca. $0.0005\ \mu\text{m}^3$ following Fougerouse et al., (2020) recommendations leading to an average date of $1092 \pm 127\ \text{Ma}$.

6. Discussion

6.1. Nanofeatures identification and hypothesis of formation mechanisms

The chemical variability of the nanofeatures includes several elements. A compilation and a correlation between nanofeatures chemistry observed with TEM and identified with APT have been synthesized in table 1.

Table VIII-1 : Compilation of the chemistry observed for the different nanofeature according to TEM or APT

Nanoheterogeneity	TEM chemistry	APT chemistry
< 50 nm in size, composed of a dark and a bright contrast domains on STEM-ADF images	- Pb + Si (mnz in qz and gt) - Pb + Ca + Si (mnz in gt)	i : - Pb + Si ±Ca ±Mg (mnz in qz and gt) - Pb + Si + Ca ±S ±Mg (mnz in gt)
> 50 nm in size, composed of a dark and a bright contrast domains on STEM-ADF images	- Pb + Si (mnz in qz and gt) - Pb + Ca + Si (mnz in gt)	ii : - Pb ±Ca + Si + Al ±Mg (mnz in qz) - not observed in mnz in gt
50 nm in size, composed of a bright domain on STEM-ADF images	U ±Pb + heterogeneous Pb distribution around (mnz in qz)	not observed
< 10 nm in size, composed of a bright domain on STEM-ADF image	Pb (mnz in coronitic text.)	I : Pb + U ±Ca / II : Pb / III : Pb + Ca ±Si (mnz in qz and gt)
100 - 200 nm in size, fluid inclusion	Si + Fe + Al (mnz in qz and coronitic text.)	iii : Si + Al + Mg + Fe ±Pb ±Ca (mnz in qz)

Pb-bearing polyphased nanofeatures

Nanofeatures (i) $10 < \emptyset < 30$ nm in size (Fig. 10b, 11b) on APT reconstructions are correlated with polyphased nanofeatures less than 50 nm in size observed with TEM. They consist of ~5 nm Pb-rich nanospheres (Fig. 5a, b, Fig. 12) located next to domains containing $Si \pm Ca \pm Mg$ (Fig.7, 10b, 11). APT reconstructions and TEM chemical maps indicate that these nanofeatures observed in garnet hosted monazite may contain higher Ca content and other elements such as S (Fig. 7b, Fig.11). In some cases, Pb can also be slightly spread around the nanospheres associated with Si or Ca (Fig. 7b, 12). Nanofeatures (ii) observed in the 3263 specimen show high content of $Si \pm Al \pm Mg$ and is associated with high $Pb \pm Ca$ content forming clumps localized at the monazite-nanofeature interface (Fig. 10b). They are interpreted to correspond to the nanofeatures > 50 nm observed with TEM (Fig. 5c, d). They are similar in composition to the smaller ones and they likely are the same features but bigger in size.

According to Pb content that can reach 20 at. % in the nanosphere (Fig. 12), the high Si content on APT reconstruction and the textural features on STEM images, these nanofeatures are likely distinct phases in inclusion within monazite. TEM EDS chemical maps (Fig. 7) and

APT profile (Fig. 12) show that Pb is spatially decoupled from Si and Ca, as thus cannot correspond to margarosanite ($\text{Ca}_2\text{PbSi}_3\text{O}_9$; Seydoux-Guillaume et al. 2003). The strong decrease of O within the nanosphere (Fig. 12) may indicated that they consist of Pb metal as already described in zircon (Kusiak et al. 2015) and the presence of both Ca and S (Fig. 11a) may indicate the presence of Pb-rich anhydrite (CaSO_4 ; Seydoux-Guillaume et al. 2019) but unfortunately, diffraction measurements with TEM were not successful to constrain the mineralogical nature of these Pb-bearing nanophases and further studies are required to well constrain the mineralogy of these nano-phases. Based on the study of Napier monazite, the Pb-bearing nanophases could correspond to various minerals including galena (Chapter VII).

Nanofeature (iii) observed in the 3263 specimen show high content of Si, Mg, Al and Fe (Fig. 10) correlating with the composition of inclusions identified with TEM (Appendix A.S7) and are interpreted to be silicate melt inclusion. Trapped melt inclusions ($\text{Si} + \text{Mg} + \text{Al} \pm \text{Fe}$) observed with TEM and APT argue for melt-monazite interactions occurring overtime. Experimental studies have highlighted that fluid interactions may induce trapping of fluid inclusions and nanophases precipitation in monazite (Harlov et al. 2011; Grand'Homme et al. 2018; Budzyn et al. 2021). In the present study, the presence of Mg and Al (Fig. 10b) associated with the Pb-bearing nanophases clearly indicated an external component, as these elements cannot be incorporate in natural monazite (Clavier et al. 2011). Sulphur associated with Pb-bearing nanophases (Fig. 11a) may come from the monazite itself as S may be incorporate in monazite (Laurent et al. 2016). Pb-bearing nanophases associated with silicate inclusions have already been highlighted in monazite from the Napier complex (Chapter VI and VII) and have been interpreted to result from fluid-interactions processes associated with pseudomorphic replacement of the host monazite (Grand'Homme et al. 2016, 2018). The textural similarities between the present monazite and the previous studied ones clearly argue for similar formation process. The difference between the previous studies and the present one is the mineralogical

nature of the Pb-bearing nanophases which in our case correspond rather to Pb-metal while in the monazite from the Napier complex they correspond to galena and Pb-oxides (Chapter VII).

Nanofeatures in monazite lattice: U-bearing nanodomains and Pb clusters

The large U-bearing nanofeatures observed with TEM in monazite M13 located in quartz have not been analyzed with APT or seen in other monazite. The spatial distribution of such nanofeatures may be disparate which lead to missing observation. To our knowledge, U-bearing nanodomains have never been described in monazite. In zircon, U-bearing nanophases have been highlighted (Seydoux-Guillaume et al. 2015), resulting in UO_2 nanophases associated with CaO that precipitate from fluids in zircon nanopores. In the present study, STEM-ADF/ABF images, FFT and EDS spectra show that they consist of very high U content with a slight Pb component within the crystallographic lattice. Pb component must come from the U decay. The presence of nanophases or nanoinclusions in monazite usually shows a sharp and well defined interface between the host monazite and the inclusion (Chapter VI and VII). Here, the diffuse interface between monazite host and the U-bearing nanodomains (Fig. 6a, b) and the fact that they are isolated and not associated with silicate phases may argue for the hypothesis that these features are chemical heterogeneous nanodomains, as big clusters, within the monazite lattice rather than resulting from fluid precipitation as described in zircon (Seydoux-Guillaume et al. 2015). Uranium may be incorporated in the REE crystallographic site through kind of cheralite $[\text{CaU}(\text{PO}_4)_2]$ or coffinite (USiO_4) substitutions. Monazite containing ~ 15 wt. % UO_2 have been reported indicating that the structure may incorporate high amount of U (Gramaccioli and Segalstad 1978). What is surprising is that the monazite grains from An6e do not show a high UO_2 wt.% bulk composition which does not exceed 0.5 wt.% (Goncalves 2002). Therefore, these U-bearing nanodomains must be very localized and sparse. It is worth noting that the U-bearing nanodomains do not present high enough Si or Ca components to compensate U content in the case of cheralite or coffinite nanodomains.

The nanofeatures less than 10 nm in size observed in monazite are qualified as clusters. According to their sizes, the clumps ($\varnothing < 10$ nm) observed on APT reconstructions (indexed I/II/III on APT reconstructions Fig. 10, 11) have been interpreted as clusters as well. Clusters have a variable composition mostly spread between Pb and Ca with variable U content (Fig. 13). Ca-Pb rich clusters (~10 nm) have been previously highlighted in monazite (Fougerouse et al. 2018; Seydoux-Guillaume et al. 2019). They are interpreted as Pb-rich apatite formed through exsolution mechanism shortly after monazite crystallization and composed of $\text{Pb}^* + \text{Pb}_c$ (Fougerouse et al. 2018) or as Pb^* -rich anhydrite (Seydoux-Guillaume et al. 2019). In both cases clusters formed by secondary processes occurring after (even shortly) monazite crystallization. In the present study, STEM-ADF/ABF images show that monazite lattice is continuous through the cluster which may indicate that they consist of crystallographic domains within the monazite lattice with different chemical composition as already described in monazite from the Napier complex (Chapter VII). Clusters observed in the present study are rich in Pb and Ca but differ from the previous ones described in monazite from the Napier complex by the U content. As cluster mostly contain Ca over Si, clusters could be primary U-rich cheralite nanodomains formed during monazite (re)crystallization as the bigger nanodomains. The decay of U in Pb overtime induce the high Pb content currently observed in the cluster. The actual Pb content is sometimes higher than what U decay may produce. It is possible that U-rich cheralite nanodomains act as areas of preferential Pb^* accumulation overtime, favor by α -recoil and α -annealing as described elsewhere (Chapter VII).

6.2. Impacts of nanofeatures on isotopic signal at the microscale

Correlating nanoscale investigations and chemical dating, it appears that overgrowths observed in monazite, which do not contain Pb-bearing nanophases, show a homogeneous unimodal chemical age at 496 ± 70 Ma. This age is in good agreement with the 498 ± 4 Ma age

obtained in previous studies (Fig. 2c; Goncalves 2002; Paquette et al. 2004) which record the Panafrican metamorphic event reported in the region (Goncalves et al. 2003).

At the contrary, monazite internal domains, (homogeneous or showing chemical heterogeneities on BSE images) yielding EMP dates spread between ~ 750 and ~ 2700 Ma (Fig. 2c, 4; this study; Goncalves 2002; Paquette et al. 2004), contain variable number of Pb-bearing polyphased inclusions and U-Pb clusters. Looking at the ID-TIMS results, monazite grains located in quartz and garnet show a lower percentage of Pb* loss along the Discordia than monazite grain located in the coronitic texture (Fig. 2b). The nanoscale investigations reveal that monazite grains located in quartz and garnet contain a high concentration of Pb-bearing polyphased inclusions compare to monazite in the coronitic matrix (Fig. 4). There is thus a negative correlation between the concentration of Pb-bearing polyphased inclusions and the percentage of Pb loss highlighted with conventional microscale dating methods. This trend as already been described in discordant monazite from the Napier complex (Chapter VI). Isotopic analyses with SIMS are required to identify the presence or not of common Pb within these Pb-bearing nanophases. Supposing that all the Pb is radiogenic, as in previous study (Chapter VI), monazite grains located in quartz and garnet show high retention of Pb* within Pb-bearing polyphased inclusions leading to less discordant data at the grain scale.

At the nanoscale, homogeneous volume of monazite located in quartz and garnet record a $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ age at 1.09 ± 0.13 Ga. Previous studies have highlighted that melt-monzazite interactions may lead to a resetting of the chronometers of the monazite matrix at the nanoscale and the trapping of Pb-bearing polyphased inclusions (Chapter VI and VII). According to textural and mineralogical characterization, monazite from this study are likely affected by similar process of melt-monzazite interaction leading to the resetting of chronometers at the nanoscale and the precipitation of Pb-bearing polyphased inclusions. As previously described, armored monazite grains in garnet and quartz are likely preserved from melt access (Chapter

VI and VII) and thus show limited Pb* leaching and high Pb* retention as Pb-bearing polyphased inclusion in the crystal compare to monazite in the coronitic texture. According to the $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ age the resetting of chronometer and thus the melt-monazite interaction with Pb-bearing polyphased inclusions formation might occur at 1.09 ± 0.13 Ga.

A significant divergence between the present study and the previous one on monazite from the Napier is the presence of U clusters. Further isotopic measurements with SIMS are required to estimate if the U-bearing nanodomains impact the isotopic signal at the microscale but if these nanodomains are primary nanoheterogeneities they should not reflect secondary element mobility and thus should not impact the calculated dates at the microscale.

One new information is the $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ dates obtained with APT in monazite located in quartz and garnet that indicate an average dates of 1.09 ± 0.13 . This age has not been previously identified within these samples. The chemical ages obtained in brown and rounded monazite located in quartz and homogeneous monazite grains located in garnet are never below ~ 1 Ga (Goncalves 2002; Paquette et al. 2004). These indicators may argue for the record of a geological event that affect geochronometer at that time but further studies are required to well constrain this potential event.

7. Conclusions

This study highlights new explanations for observed isotopic discordance at the grain scale in monazite. Discordant data obtained by ID-TIMS on monazite grains are related to petrographic position of grains. The nanoscale investigations reveal that monazite located in quartz and garnet contain numerous Pb-bearing polyphased inclusions, maybe corresponding to Pb-metal associated with silicate melt inclusions. Monazite located in the coronitic texture also contain Pb-bearing polyphased inclusions but in lower number. Melt inclusions and associated Pb-bearing nanophases are interpreted to form under melt-monazite interaction

processes as already described in previous natural studies (Chapter VI and VII). At the nanoscale, the $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ ratios obtained on homogeneous volume of monazite located in quartz and garnet bring an age of 1.09 ± 0.13 Ga. We interpret that melt interaction likely occur at ~ 1 Ga inducing the resetting of the monazite at the nanoscale and the trapping and formation of Pb-bearing polyphased inclusions. The amount of Pb-bearing polyphased inclusions trapped is related to grain petrographic position likely reflecting different melt access. At the microscale, the analytical volume considered for date calculations in monazite located in quartz and garnet consist in reset monazite at the nanoscale at 1 Ga and Pb-bearing polyphased inclusions. Monazite also contain U-Pb bearing clusters that are interpreted as primary nanodomains form during (re)crystallization of monazite. This study also brings new constrain for geological history of Andriamena unit likely involving a disturbing event at ~ 1 Ga.

References

- Archibald, D.B., Collins, A.S., Foden, J.D., Payne, J.L., Holden, P., Razakamanana, T., De Waele, B., Thomas, R.J., and Pitfield, P.E.J. (2016) Genesis of the Tonian Imorona-Itsindro magmatic Suite in central Madagascar: Insights from U–Pb, oxygen and hafnium isotopes in zircon. *Precambrian Research*, 281, 312–337.
- Archibald, D.B., Collins, A.S., Foden, J.D., Payne, J.L., Macey, P.H., Holden, P., and Razakamanana, T. (2017) Stenian–Tonian arc magmatism in west–central Madagascar: The genesis of the Dabolava Suite. *Journal of the Geological Society*, 175, 111–129.
- Arcuri, G.A., Moser, D.E., Reinhard, D.A., Langelier, B., and Larson, D.J. (2020) Impact-triggered nanoscale Pb clustering and Pb loss domains in Archean zircon. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 175, 1–13.
- Armistead, S.E. (2019) Tectonic evolution of Madagascar over three billion years of Earth’s history.
- Blum, T.B., Reinhard, D.A., Chen, Y., Prosa, T.J., Larson, D.J., and Valley, J.W. (2018) Uncertainty and sensitivity analysis for spatial and spectral processing of Pb isotopes in zircon by atom probe tomography. *Geophysical Monograph Series*, 232, 327–350.
- Boger, S.D., Hirdes, W., Ferreira, C.A.M., Schulte, B., Jenett, T., and Fanning, C.M. (2014) From passive margin to volcano-sedimentary forearc: The Tonian to Cryogenian evolution of the Anosyen Domain of southeastern Madagascar. *Precambrian Research*, 247, 159–186.
- Boger, S.D., Hirdes, W., Ferreira, C.A.M., Schulte, B., Jenett, T., and Fanning, C.M. (2015) Reply to comment by J-L Zhou on “From passive margin to volcano-sedimentary forearc: The Tonian to Cryogenian evolution of the Anosyen Domain of southeastern Madagascar” by Boger et al. *Precambrian Research*, Volume 247, July 2014, Pages 159-186. *Precambrian Research*, 262, 127–130.
- Budzyń, B., Wirth, R., Sláma, J., Birski, Ł., Tramm, F., Kozub-Budzyń, G.A., Rzepa, G., and Schreiber, A. (2021) LA-ICPMS, TEM and Raman study of radiation damage, fluid-induced alteration and disturbance of U–Pb and Th–Pb ages in experimentally metasomatised monazite. *Chemical Geology*, 583.
- Bybee, G.M., Ashwal, L.D., and Wilson, A.H. (2010) New evidence for a volcanic arc on the western margin of a rifting Rodinia from ultramafic intrusions in the Andriamena region, north-central Madagascar. *Earth and Planetary Science Letters*, 293, 42–53.
- Clavier, N., Podor, R., and Dacheux, N. (2011) Crystal chemistry of the monazite structure. *Journal of the European Ceramic Society*, 31, 941–976.
- Collins, A.S. (2006) Madagascar and the amalgamation of Central Gondwana. *Gondwana Research*, 9, 3–16.
- Collins, A.S., and Windley, B.F. (2002) The tectonic evolution of central and northern Madagascar and its place in the final assembly of Gondwana. *Journal of Geology*, 110, 325–339.
- Collins, A.S., Razakamanana, T., and Windley, B.F. (2000) Neoproterozoic extensional detachment in central Madagascar: Implications for the collapse of the East African Orogen. *Geological Magazine*, 137, 39–51.
- Fougerouse, Saxe, D., Rickard, W., Reddy, S., and Verberne, R. (2021) Standardizing Spatial Reconstruction Parameters for the Atom Probe Analysis of Common Minerals. *Microscopy and Microanalysis*, 1–10.
- Fougerouse, D., Reddy, S.M., Saxe, D.W., Erickson, T., Kirkland, C.L., Rickard, W.D.A., Seydoux-Guillaume, A.M., Clark, C., and Buick, I.S. (2018) Nanoscale distribution of Pb in monazite revealed by atom probe microscopy. *Chemical Geology*, 479, 251–258.
- Fougerouse, D., Reddy, S.M., Kirkland, C.L., Saxe, D.W., Rickard, W.D., and Hough, R.M. (2019) Time-resolved, defect-hosted, trace element mobility in deformed Witwatersrand pyrite. *Geoscience Frontiers*, 10, 55–63.
- Fougerouse, D., Kirkland, C.L., Saxe, D.W., Seydoux-Guillaume, A.M., Rowles, M.R., Rickard, W.D.A., and Reddy, S.M. (2020) Nanoscale Isotopic Dating of Monazite. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 44, 637–652.
- Fougerouse, D., Cavosie, A.J., Erickson, T., Reddy, S.M., Cox, M.A., Saxe, D.W., Rickard, W.D.A., and Wingate, M.T.D. (2021a) A new method for dating impact events – Thermal dependency on nanoscale Pb mobility in monazite shock twins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 314, 381–396.
- Fougerouse, D., Reddy, S.M., Seydoux-Guillaume, A., Kirkland, C.L., Erickson, T.M., Saxe, D.W., Rickard, W.D.A., Jacob, D., and Clark, C. (2021b) Mechanical twinning of monazite expels radiogenic lead. *Geology*, 49, 417–421.
- Goncalves, P. (2003) *Pétrologie et Géochronologie des granulites de Ultra-Hautes Températures de l’unité basique d’Andriamena (Centre-Nord Madagascar). Apport de la géochronologie in-situ U–Th–Pb à l’interprétation des trajets P-T*. Thèse.
- Goncalves, P., Nicollet, C., and Lardeaux, J.M. (2003) Finite strain pattern in andriamena unit (north-central Madagascar): Evidence for late Neoproterozoic–Cambrian thrusting during continental convergence. *Precambrian Research*, 123, 135–157.
- Goncalves, P., Nicollet, C., and Montel, J.M. (2004) Petrology and in situ U–Th–Pb monazite geochronology of ultrahigh-temperature metamorphism from the Andriamena mafic unit, north-central Madagascar. Significance of a petrographical P–T path in a polymetamorphic context. *Journal of Petrology*, 45, 1923–1957.

- Goncalves, P., Williams, M.L., and Jercinovic, M.J. (2005) Electron-microprobe age mapping of monazite. *American Mineralogist*, 90, 578–585.
- Gramaccioli, C., and Segalstad, T. (1978) A uranium-and thorium-rich monazite from a south-alpine pegmatite at Piona, Italy. *American Mineralogist*, 63, 757–761.
- Grand’Homme, A., Janots, E., Seydoux-Guillaume, A.M., Guillaume, D., Bosse, V., and Magnin, V. (2016) Partial resetting of the U–Th–Pb systems in experimentally altered monazite: Nanoscale evidence of incomplete replacement. *Geology*, 44, 4–7.
- Grand’Homme, A., Janots, E., Seydoux-Guillaume, A.M., Guillaume, D., Magnin, V., Hövelmann, J., Höschen, C., and Boiron, M.C. (2018) Mass transport and fractionation during monazite alteration by anisotropic replacement. *Chemical Geology*, 484, 51–68.
- Guerrot, C., Cocherie, A., and Ohnenstetter, M. (1993) Origin and evolution of the west Andriamena Pan African mafic-ultramafic complexes in Madagascar as shown by U–Pb, Nd isotopes and trace elements constraints. *Terra Abstracts*, 5, 387.
- Handke, M.J., Tucker, R.D., and Ashwal, L.D. (1999) Neoproterozoic continental arc magmatism in west-central Madagascar. *Geology*, 27, 351–354.
- Harlov, D.E., Wirth, R., and Hetherington, C.J. (2011) Fluid-mediated partial alteration in monazite: The role of coupled dissolution-reprecipitation in element redistribution and mass transfer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 162, 329–348.
- Joseph, C., Fougereuse, D., Saxey, D.W., Verberne, R., Reddy, S.M., and Rickard, W.D.A. (2021) Xenotime at the Nanoscale: U–Pb Geochronology and Optimisation of Analyses by Atom Probe Tomography. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 45, 443–456.
- Kabete, J., Groves, D., McNaughton, N., and Dunphy, J. (2006) The geology, SHRIMP U–Pb geochronology and metallogenic significance of the Ankisatra-Besakay District, Andriamena belt, northern Madagascar. *Journal of African Earth Sciences*, 45, 87–122.
- Kogawa, M., Watson, E.B., Ewing, R.C., and Utsunomiya, S. (2012) Lead in zircon at the atomic scale. *American Mineralogist*, 97, 1094–1102.
- Kröner, A., Hegner, E., Collins, A.S., Windley, B.F., Brewer, T.S., Razakamanana, T., and Pidgeon, R.T. (2000) Age and magmatic history of the Antananarivo block, central Madagascar, as derived from zircon geochronology and Nd isotopic systematics. *American Journal of Science*, 300, 251–288.
- Kusiak, M.A., Dunkley, D.J., Wirth, R., Whitehouse, M.J., Wilde, S.A., and Marquardt, K. (2015) Metallic lead nanospheres discovered in ancient zircons. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112, 4958–4963.
- Laurent, A.T., Seydoux-Guillaume, A.M., Duchene, S., Bingen, B., Bosse, V., and Datas, L. (2016) Sulphate incorporation in monazite lattice and dating the cycle of sulphur in metamorphic belts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 171.
- Martelat, J.E., Lardeaux, J.M., Nicollet, C., and Rakotondrazafy, R. (2000) Strain pattern and late Precambrian deformation history in southern Madagascar. *Precambrian Research*, 102, 1–20.
- Merdith, A.S., Collins, A.S., Williams, S.E., Pisarevsky, S., Foden, J.D., Archibald, D.B., Blades, M.L., Alessio, B.L., Armistead, S., Plavsa, D., and others (2017) A full-plate global reconstruction of the Neoproterozoic. *Gondwana Research*, 50, 84–134.
- Moine, B., Bosse, V., Paquette, J.L., and Ortega, E. (2014) The occurrence of a Tonian-Cryogenian (~850Ma) regional metamorphic event in Central Madagascar and the geodynamic setting of the Imorona-Itsindro (~800Ma) magmatic suite. *Journal of African Earth Sciences*, 94, 58–73.
- Montel, J.M., Devidal, J.L., and Avignand, D. (2002) X-ray diffraction study of brabantite-monazite solid solutions. *Chemical Geology*, 191, 89–104.
- Nédélec, A., Paquette, J.L., Antonio, P., Paris, G., and Bouchez, J.L. (2016) A-type stratoid granites of Madagascar revisited: Age, Source and links with the breakup of Rodinia. *Precambrian Research*, 280, 231–248.
- Nicollet, C. (1990) Crustal evolution of the granulites of Madagascar. In *Granulites and crustal evolution* pp. 291–310.
- Paquette, J.L., Goncalves, P., Devouard, B., and Nicollet, C. (2004) Micro-drilling ID-TIMS U–Pb dating of single monazites: A new method to unravel complex poly-metamorphic evolutions. Application to the UHT granulites of Andriamena (North-Central Madagascar). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 147, 110–122.
- Peterman, E.M., Reddy, S.M., Saxey, D.W., Snoeyenbos, D.R., Rickard, W.D.A., Fougereuse, D., and Kylander-Clark, A.R.C. (2016) Nanogeochronology of discordant zircon measured by atom probe microscopy of Pb-enriched dislocation loops. *Science Advances*, 2.
- Rasolomanana E, Andriamirado LC, Randrianja R, Ratefiarimino A (2010) Analyse et interprétation des données aéromagnétiques et spectrométriques de la région d’Andriamena. *Madamines* 1:1–14
- Reeves, C. (2014) The position of Madagascar within Gondwana and its movements during Gondwana dispersal. *Journal of African Earth Sciences*, 94, 45–57.

Rickard, W.D.A., Reddy, S.M., Saxey, D.W., Fougereuse, D., Timms, N.E., Daly, L., Peterman, E., Cavosie, A.J., and Jourdan, F. (2020) Novel Applications of FIB-SEM-Based ToF-SIMS in Atom Probe Tomography Workflows. *Microscopy and Microanalysis*, 1–8.

Rino, S., Kon, Y., Sato, W., Maruyama, S., Santosh, M., and Zhao, D. (2008) The Grenvillian and Pan-African orogens: World's largest orogenies through geologic time, and their implications on the origin of superplume. *Gondwana Research*, 14, 51–72.

Salpéteur, I., Martel-Jantin, B., and Rakotomanana, D. (1995) Pt and Pd mobility in ferrallitic soils of the West Andriamena area (Madagascar). Evidence of a supergene origin of some Pt and Pd minerals. *Chronique de la recherche minière*, 520, 27–45.

Seydoux-Guillaume, A.M., Paquette, J.L., Wiedenbeck, M., Montel, J.M., and Heinrich, W. (2002) Experimental resetting of the U–Th–Pb systems in monazite. *Chemical Geology*, 191, 165–181.

Seydoux-Guillaume, A.M., Goncalves, P., Wirth, R., and Deutsch, A. (2003) Transmission electron microscope study of polyphase and discordant monazites: Site-specific specimen preparation using the focused ion beam technique. *Geology*, 31, 973–976.

Seydoux-Guillaume, A.M., Bingen, B., Paquette, J.L., and Bosse, V. (2015) Nanoscale evidence for uranium mobility in zircon and the discordance of U–Pb chronometers. *Earth and Planetary Science Letters*, 409, 43–48.

Seydoux-Guillaume, A.M., Fougereuse, D., Laurent, A.T., Gardés, E., Reddy, S.M., and Saxey, D.W. (2019) Nanoscale resetting of the Th/Pb system in an isotopically-closed monazite grain: A combined atom probe and transmission electron microscopy study. *Geoscience Frontiers*.

Tang, L., Pan, M., Tsunogae, T., Takamura, Y., Tsutsumi, Y., and Rakotonandrasana, N.O.T. (2018) Cordierite-bearing granulites from Ihosy, southern Madagascar: Petrology, geochronology and regional correlation of suture zones in Madagascar and India. *Geoscience Frontiers*.

Tucker, R.D., Ashwal, L.D., Handke, M.J., Hamilton, M.A., Le Grange, M., and Rabeloson, R.A. (1999) U–Pb geochronology and isotope geochemistry of the Archean and proterozoic rocks of north-central Madagascar. *Journal of Geology*, 107, 135–153.

Tucker, R.D., Roig, J.Y., Delor, C., Amlin, Y., Goncalves, P., Rabarimanana, M.H., Ralison, A. V., and Belcher, R.W. (2011) Neoproterozoic extension in the greater dharwar craton: A reevaluation of the “betsimisaraka suture” in madagascar. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 48, 389–417.

Tucker, R.D., Roig, J.Y., Moine, B., Delor, C., and Peters, S.G. (2014) A geological synthesis of the Precambrian shield in Madagascar. *Journal of African Earth Sciences*, 94, 9–30.

Utsunomiya, S., Palenik, C.S., Valley, J.W., Cavosie, A.J., Wilde, S.A., and Ewing, R.C. (2004) Nanoscale occurrence of Pb in an Archean zircon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 4679–4686.

Valley, J.W., Cavosie, A.J., Ushikubo, T., Reinhard, D.A., Lawrence, D.F., Larson, D.J., Clifton, P.H., Kelly, T.F., Wilde, S.A., Moser, D.E., and others (2014) Hadean age for a post-magma-ocean zircon confirmed by atom-probe tomography. *Nature Geoscience*, 7, 219–223.

Valley, J.W., Reinhard, D.A., Ushikubo, T., Snoeyenbos, D.R., Larson, D.J., Strickland, A., Cavosie, A.J., Kelly, T.F., and Lawrence, D.F. (2015) Nano- and micro-geochronology in Hadean and Archean zircons by atom-probe tomography and SIMS: New tools for old minerals. *American Mineralogist*, 100, 1355–1377.

Verberne, R., Reddy, S.M., Saxey, D.W., Fougereuse, D., Rickard, W.D.A., Plavsá, D., Agangi, A., and Kylander-Clark, A.R.C. (2020) The geochemical and geochronological implications of nanoscale trace-element clusters in rutile. *Geology*, XX, 1–5.

Villa-Vialaneix, N., Montel, J.-M., and Seydoux-Guillaume, A.-M. (2013) NiLeDAM: Monazite Datation for the NiLeDAM Team. R Package Version 0.1. <http://niledam.r-forge.r-project.org>, Accessed 12th Jun 2018.

White, L.F., Darling, J.R., Moser, D.E., Reinhard, D.A., Prosa, T.J., Bullen, D., Olson, D., Larson, D.J., Lawrence, D., and Martin, I. (2017) Atomic-scale age resolution of planetary events. *Nature Communications*, 8, 1–6.

Yang, X.A., Chen, Y.C., Liu, S.B., Hou, K.J., Chen, Z.Y., and Liu, J.J. (2015) U–Pb zircon geochronology and geochemistry of Neoproterozoic granitoids of the Maevatanana area, Madagascar: Implications for Neoproterozoic crustal extension of the Imorona-Itsindro Suite and subsequent lithospheric subduction. *International Geology Review*, 57, 1633–1649.

Zhou, J.L., Li, X.H., Tang, G.Q., Liu, Y., and Tucker, R.D. (2018) New evidence for a continental rift tectonic setting of the Neoproterozoic Imorona-Itsindro Suite (central Madagascar). *Precambrian Research*, 306, 94–111.

Supplementary Materials

Appendix VIII-A: Complementary results

Figure S1. A: BSE imaging of the location of M11-13 and M11-10 monazite grains located in garnet. B: BSE imaging of M11-13 monazite grain with location of specimens for atom probe. C: BSE imaging of M11-10 monazite grain with location of the specimen for atom probe

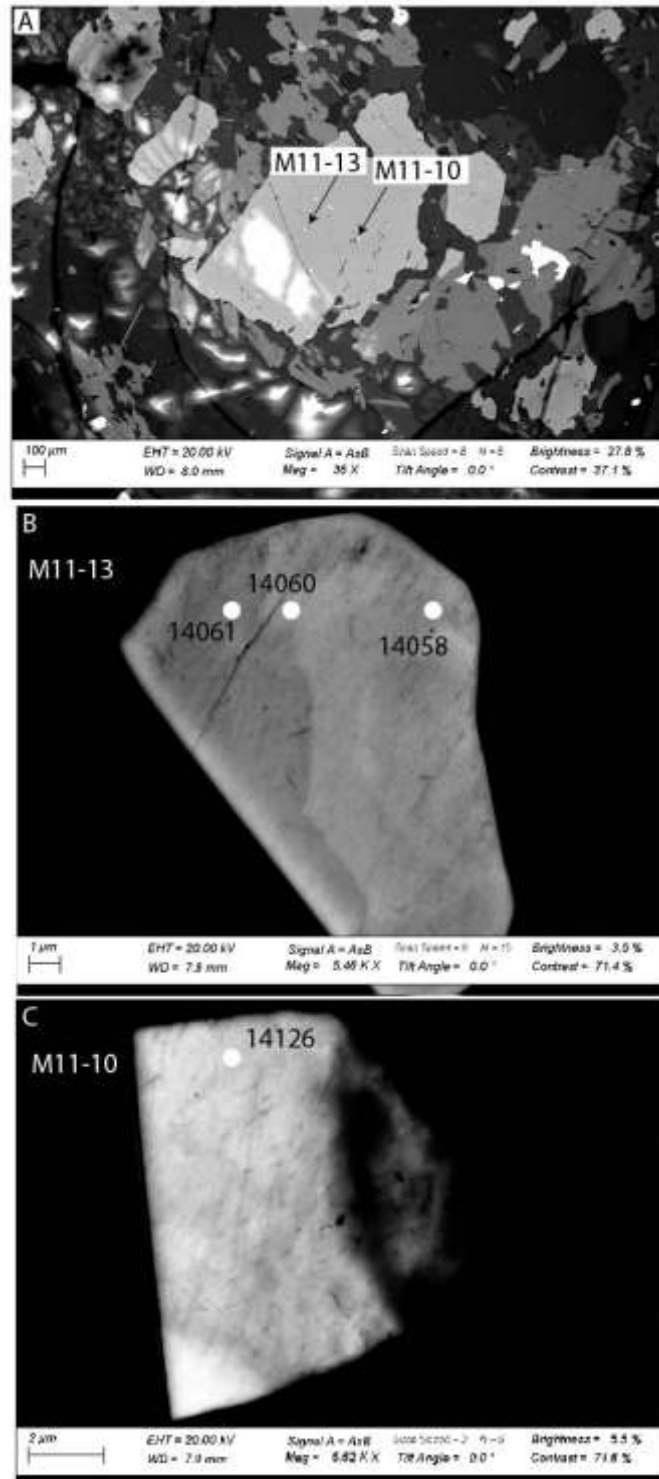


Figure S2. BSE imaging of monazite grains located in quartz (a, b) and in coronitic texture (c, d). Monazite grain located in quartz is automorphe and shows internal contrast variations forming a core-rim texture. The rim contains bright and dark spots. Darker domains corresponding to overgrowths are present. Monazite grain located in coronitic texture is xenomorphe and show heterogeneous internal contrast variations.

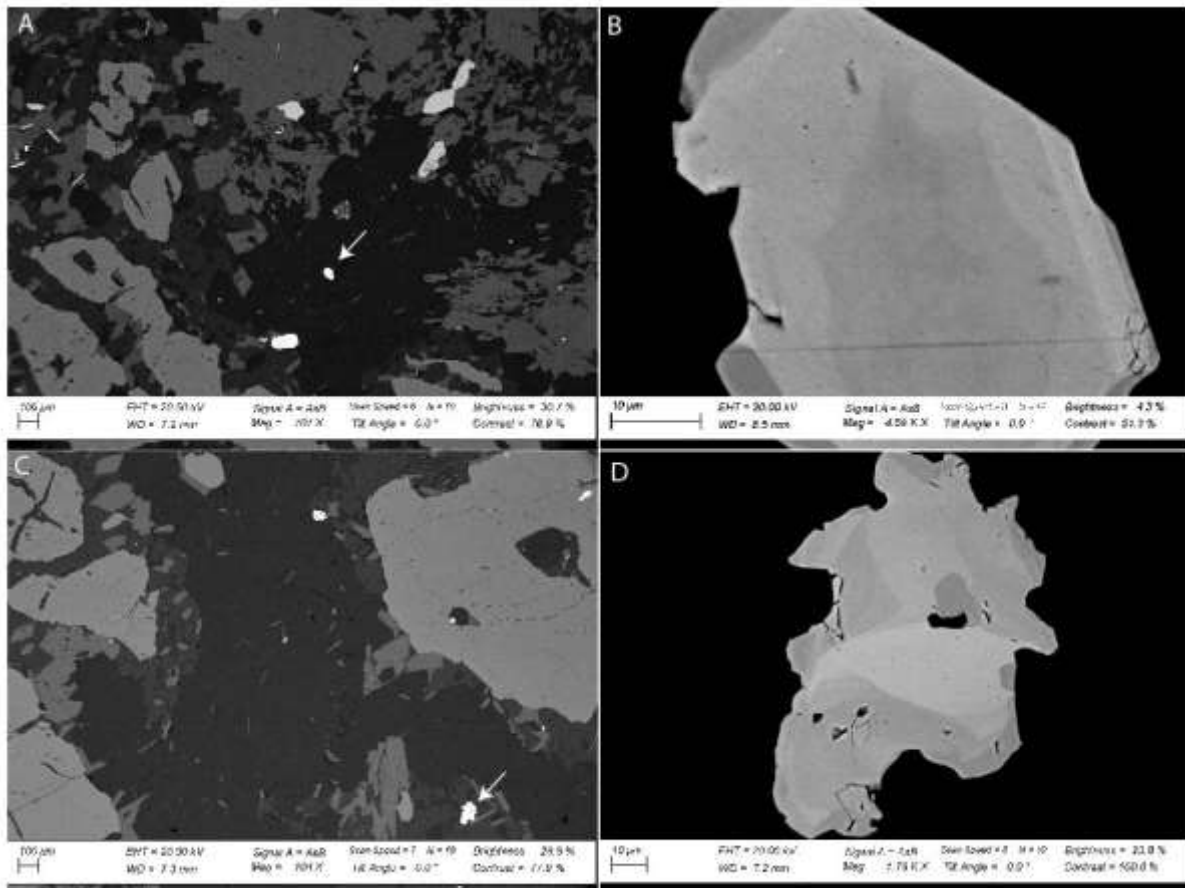


Figure S3. EMP chemical dating results obtained in bright cores of monazite hosted in garnet (green), in quartz (blue) or in coronitic texture (pink) and in neoformed domains of monazite located in coronitic texture (red and grey). The data range between 449 and 1816 Ma. Dates obtained in neoformed domains (n=9, excluding grey dates) shows a mean date of 496 ± 70 Ma (2σ).

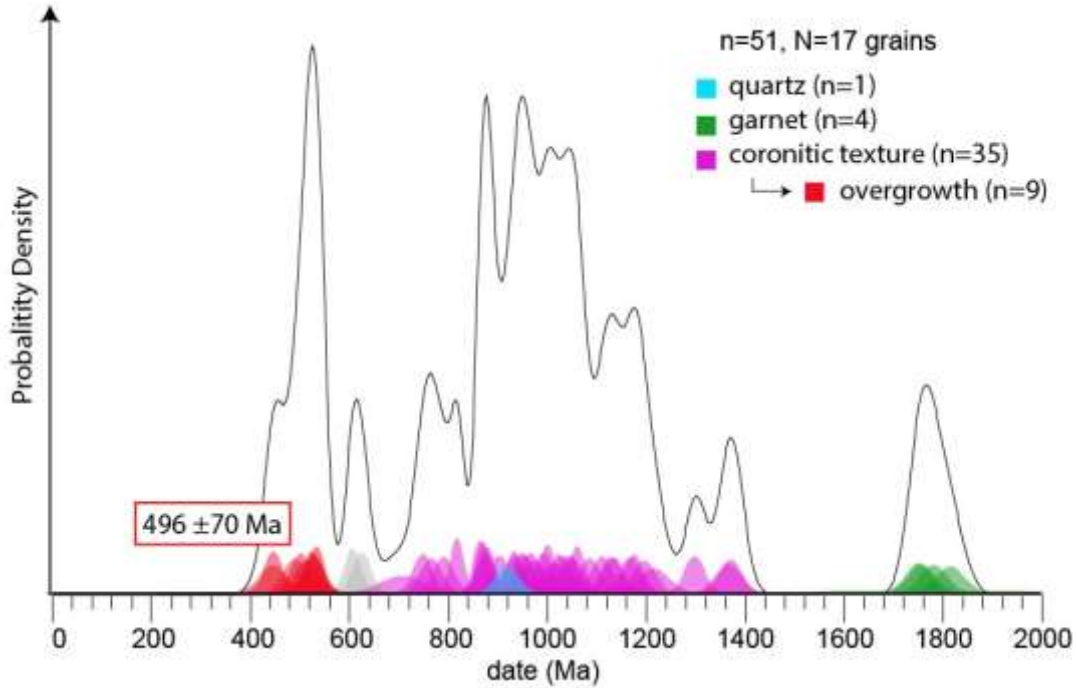


Figure S4. STEM-ADF images of FIB3 in M6 monazite grain located in coronitic texture (A) and FIB1 in M13 monazite grain located in quartz (B) showing fluid inclusions (dark rounded domains)

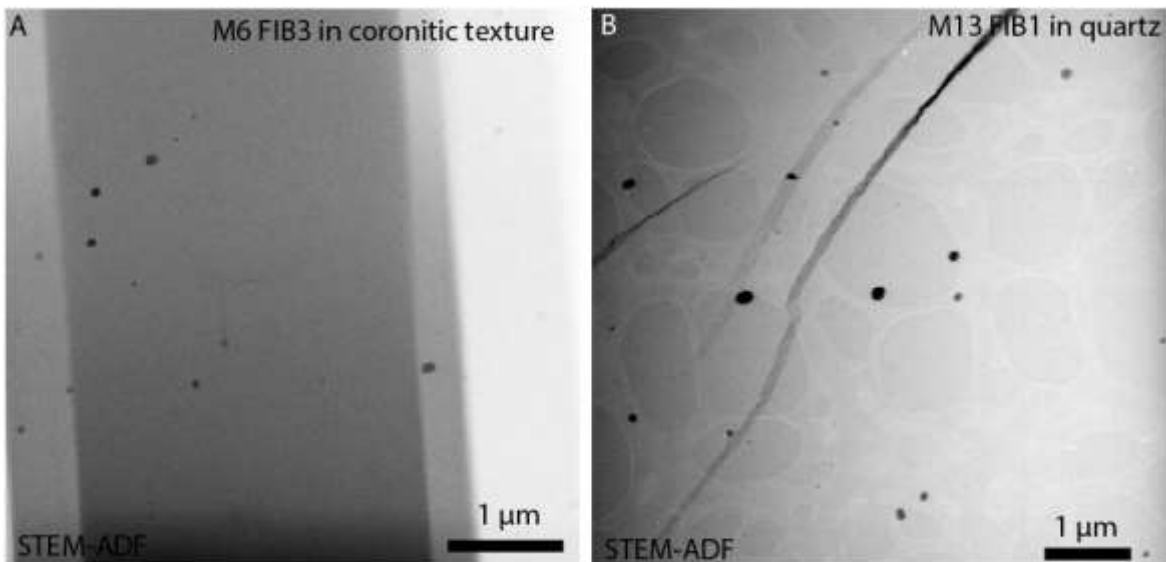


Figure S5. Chemical EDX maps results obtained on small (< 50 nm in size) Pb-bearing nanoheterogeneities in monazite hosted in garnet. Pb is strictly localized in the bright area that is smaller than 10 nm while the darker area contains Si.

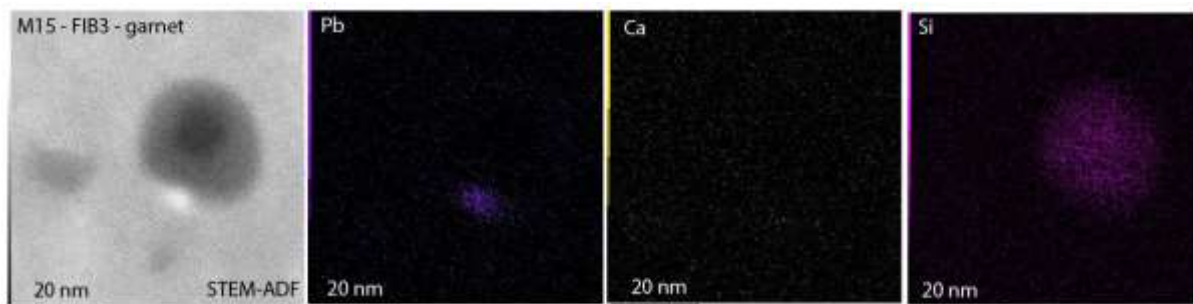


Figure S6. STEM-ADF image and EDX chemical map obtained with TEM on nanoheterogeneity less than 10 nm in size observed in FIB3 in M6 grain located in coronitic texture.

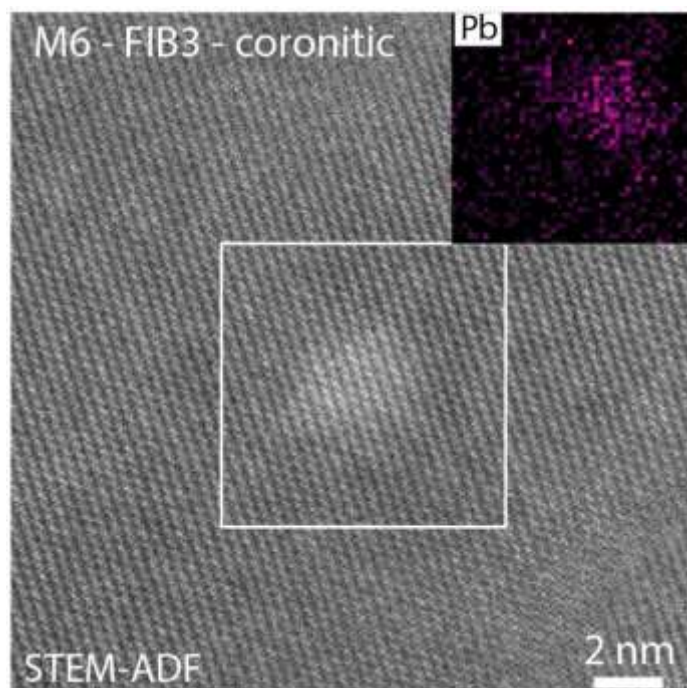


Figure S7. STEM-ADF image and EDX chemical maps obtained with TEM on fluid inclusion observed in FIB1 in M13 monazite grain located in quartz. Scale bars = 100 nm

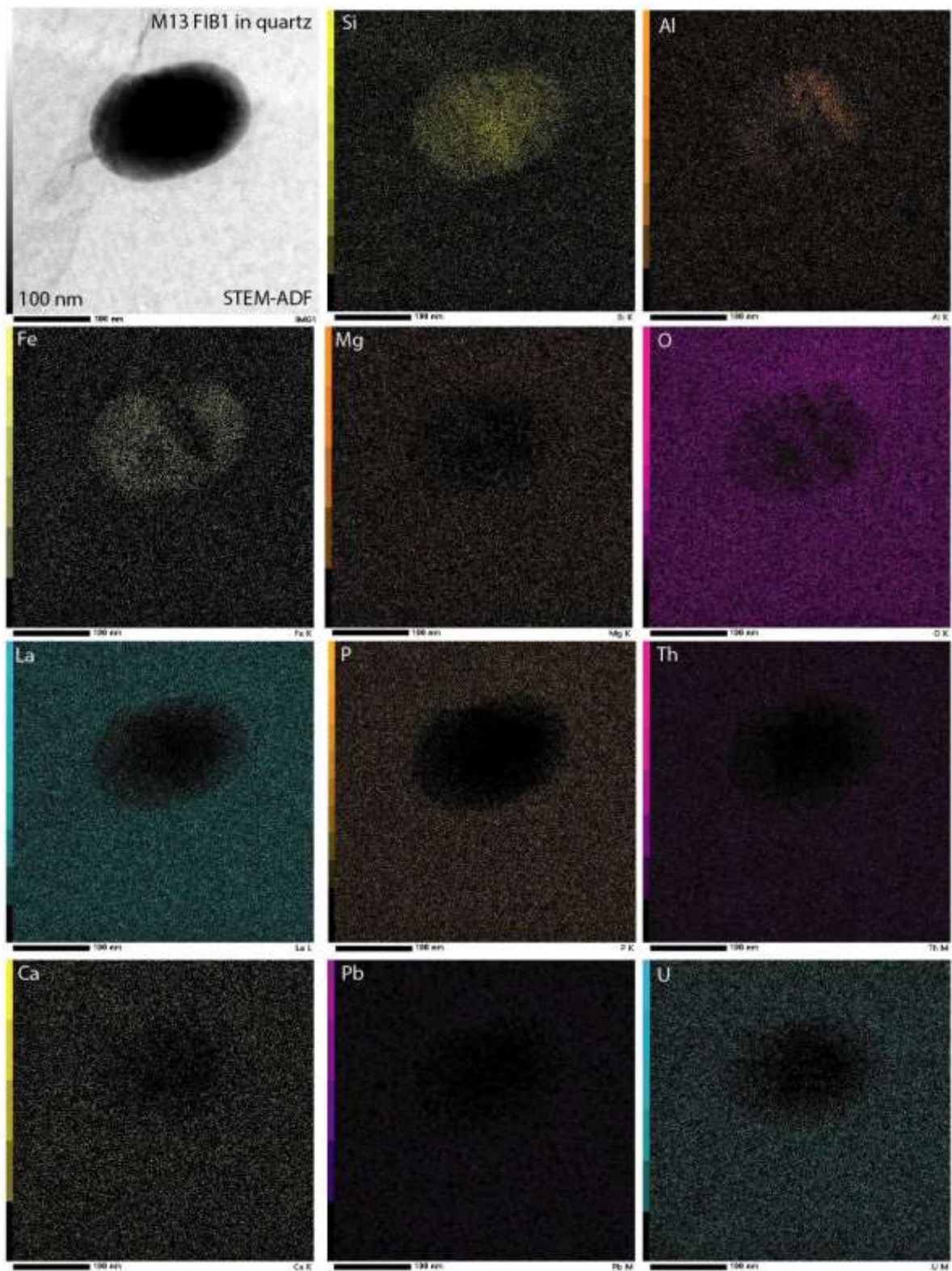


Table S8. Atom probe $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ dates obtained in monazite hosted in quartz and garnet. Several dates have been calculated along tip in volume of ca. $0.0005 \mu\text{m}^3$

Monazite grain	Analyse	corrected $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	2σ	Date (Ma)	2σ
M13	3263_matrix1	0.0884	0.0026	1032	145
	3263_matrix2	0.0975	0.0041	1149	182
	3273	0.0885	0.0026	1163	163
M11-13	14058_matrix1	0.1255	0.0080	1097	257
	14058_matrix4	0.1074	0.0065	945	216
	14026_matrix1	0.1432	0.0123	1123	340
M11-10	14026_matrix2	0.1219	0.0090	1121	267
	14026_matrix4	0.1281	0.0076	1257	255
	14026_matrix5	0.1073	0.0057	1055	206
	14026_matrix6	0.0933	0.0053	980	186
	mean	0.1101	0.0357	1092	175

Appendix VIII-B: APT detailed conditions

Monazite grain	M13	M11-13	M11-10
Specimen	3263 M21	14058 M18	14126 M11
Instrument Model	3272 M19	14060 M21	14061 M21_2
	LEAP 4000X HR		
	Instrument Setting		
Laser Wavelength (nm)	355	355	355
Laser Pulse Energy (pJ)	300	250	300
Pulse Frequency (kHz)	125	200	125
Evaporation Control	Detection rate	Detection rate	Detection rate
Target Detection Rate (%)	1	1	0.5
Nominal Flight Path (mm)	382	382	382
Set Point Temperature (K)	60	60	60
Sample Temperature (K)	69.2	69.2	69.2
Chamber Pressure (Torr)	2.74E-11	3.07E-11	4.63E-11
	2.56E-11	7.30E-11	2.65E-11
	3.19E-11	3.07E-11	3.19E-11

Monazite grain	M13			M11-13			M11-10		
	3263 M21	3272 M19	3273 M22	14058 M18	14060 M21	14061 M21_2	14126 M11		
Specimen									
Data Summary									
RootServer Version	46	46	46	46	46	46	46		
CAMECAROOT version	18.46.533	18.46.533	18.46.533	18.46.533	18.46.533	18.46.533	18.46.533		
Analysis Software	AP Suite 6	AP Suite 6	AP Suite 6	AP Suite 6	AP Suite 6	AP Suite 6	AP Suite 6		
Total Ions	51863903	4272473	64725423	19444803	14004019	11786909	19801281		
Single (%)	72.16	73.03	72.16	67.93	73.08	71.61	70.6		
Multiple (%)	27.42	26.35	27.48	31.71	26.21	27.99	28.98		
Partial (%)	0.42	0.62	0.36	0.36	0.71	0.39	0.42		
Vol//bowl corr. Peak (Da)	Multiple	Multiple	Multiple	Multiple	Multiple	Multiple	Multiple		
M/ Δ M	1081.23	1072.97	1111.82	1032.64	950.45	986.42	1024.46		
M/ Δ M10	469.86	475.42	503.47	456.44	426.68	443.34	457.92		
Time-independent background (ppm/ns)	10.995	12.535	9.992	12.336	29.58	27.779	11.435		

Monazite grain	M13			M11-13			M11-10	
	3263 M21	3272 M19	3273 M22	14058 M18	14060 M21	14061 M21_2	14126 M11	
Specimen								
	Reconstructed							
Final specimen state	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured	Fractured
Pre-/post-analysis imaging	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA	SEM/NA
Radius evolution	"Voltage"	"Voltage"	"Voltage"	"Voltage"	"Voltage"	"Voltage"	"Voltage"	SEM/NA
Field factor (k)	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
Image compression factor	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65
Assumed E-field (V/nm)	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02	27.02
Detector efficiency	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
Avg. atomic volume mm3	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245	0.01245
V initial; V final (V)	3662; 7460	-	3778; 8720	3851; 5822	3186; 5349	3788; 6164	2381; 6014	

Appendix VIII-C: EMP dating results

textural position and textural features of grains	grain	Th (wt.%)	2 σ	^U (wt.%)	2 σ	Pb (wt.%)	2 σ	date (Ma)	2 σ
coronitic-homogeneous	Mnz10	6.51	0.11	0.08	0.01	0.24	0.01	793	21
coronitic-homogeneous	Mnz10	6.18	0.11	0.09	0.01	0.22	0.01	768	21
coronitic-homogeneous	Mnz10	4.99	0.09	0.13	0.01	0.25	0.01	1016	25
coronitic-homogeneous	Mnz10	6.54	0.11	0.18	0.01	0.17	0.01	530	19
coronitic-homogeneous	Mnz10	6.96	0.12	0.08	0.01	0.24	0.01	751	19
coronitic-homogeneous	Mnz5	8.51	0.14	0.07	0.01	0.38	0.01	951	19
coronitic-homogeneous	Mnz5	8.20	0.14	0.06	0.01	0.41	0.02	1088	21
coronitic-homogeneous	Mnz5	8.18	0.14	0.06	0.01	0.45	0.02	1169	21
coronitic-corerim	Mnz2	7.38	0.13	0.08	0.01	0.31	0.01	906	20
coronitic-corerim	Mnz2	6.66	0.11	0.16	0.01	0.32	0.01	978	22
coronitic-corerim	Mnz2	6.88	0.12	0.07	0.01	0.34	0.01	1052	21
gamet-homogeneous	Mnz1	6.87	0.12	0.20	0.01	0.61	0.02	1751	24
gamet-homogeneous	Mnz1	6.54	0.11	0.22	0.01	0.60	0.02	1782	26
gamet-homogeneous	Mnz1	6.10	0.11	0.34	0.01	0.59	0.02	1758	26
coronitic-corerim	Mnz4	7.60	0.13	0.07	0.01	0.34	0.01	957	20
coronitic-corerim	Mnz4	5.90	0.10	0.18	0.01	0.15	0.01	531	21
coronitic-corerim	Mnz3	7.37	0.13	0.06	0.01	0.35	0.01	1035	20
coronitic-corerim	Mnz3	7.55	0.13	0.06	0.01	0.37	0.01	1048	20
coronitic-corerim	Mnz3	12.59	0.21	0.08	0.01	0.62	0.02	1063	16
coronitic-corerim	Mnz8	12.75	0.21	0.11	0.01	0.48	0.02	820	14
coronitic-corerim	Mnz8	6.88	0.12	0.14	0.01	0.31	0.01	936	20
coronitic-homogeneous	Mnz19	11.46	0.19	0.12	0.01	0.47	0.01	873	15
quartz-homogeneous	Mnz17	4.91	0.09	0.06	0.01	0.21	0.01	919	25
gamet-homogeneous	Mnz20	6.70	0.11	0.09	0.01	0.59	0.02	1816	28
coronitic-homogeneous	Mnz6	2.11	0.04	0.05	0.01	0.07	0.01	709	44
coronitic-homogeneous	Mnz6	3.82	0.07	0.17	0.01	0.24	0.01	1218	31
coronitic-corerim	Mnz7	4.98	0.09	0.14	0.01	0.13	0.01	517	22
coronitic-corerim	Mnz7	4.95	0.09	0.14	0.01	0.12	0.01	492	22
coronitic-corerim	Mnz7	3.70	0.07	0.11	0.01	0.08	0.01	449	27
coronitic-homogeneous	Mnz14	8.15	0.14	0.08	0.01	0.38	0.01	995	19
coronitic-homogeneous	Mnz14	7.77	0.13	0.07	0.01	0.50	0.02	1373	23
coronitic-homogeneous	Mnz14	8.84	0.15	0.08	0.01	0.38	0.01	936	18
coronitic-homogeneous	Mnz14	9.21	0.15	0.06	0.01	0.37	0.01	881	16
coronitic-homogeneous	Mnz14	6.60	0.11	0.15	0.01	0.17	0.01	527	18
coronitic-homogeneous	Mnz14	6.93	0.12	0.14	0.01	0.20	0.01	606	16
coronitic-homogeneous	Mnz14	6.25	0.11	0.17	0.01	0.14	0.01	449	18
coronitic-homogeneous	Mnz23	12.33	0.20	0.13	0.01	0.50	0.02	867	14
coronitic-homogeneous	Mnz23	7.31	0.12	0.13	0.01	0.19	0.01	536	16
coronitic-homogeneous	Mnz23	11.23	0.18	0.12	0.01	0.53	0.02	1003	16
coronitic-homogeneous	Mnz18	6.05	0.10	0.16	0.01	0.15	0.01	504	19
coronitic-homogeneous	Mnz18	5.64	0.10	0.20	0.01	0.40	0.01	1368	26
coronitic-homogeneous	Mnz18	6.23	0.11	0.18	0.01	0.19	0.01	625	18
coronitic-homogeneous	Mnz18	7.26	0.12	0.08	0.01	0.41	0.01	1198	23
coronitic-homogeneous	Mnz12	7.90	0.13	0.07	0.01	0.42	0.01	1137	21
coronitic-homogeneous	Mnz12	7.87	0.13	0.07	0.01	0.42	0.01	1131	21
coronitic-homogeneous	Mnz12	8.27	0.14	0.06	0.01	0.37	0.01	969	19
coronitic-homogeneous	Mnz12	8.62	0.14	0.07	0.01	0.52	0.02	1300	20
coronitic-automorphe	Mnz13	7.41	0.13	0.16	0.01	0.32	0.01	878	19
coronitic-automorphe	Mnz13	7.20	0.12	0.17	0.01	0.36	0.01	1026	19
coronitic-automorphe	Mnz13	8.04	0.14	0.06	0.01	0.42	0.01	1113	20
coronitic-automorphe	Mnz13	8.46	0.14	0.07	0.01	0.46	0.01	1177	19

Appendix VIII-D: clusters composition

Specimen	domain	Pb (at.%)	Si (at.%)	Ca (at.%)	U (at.%)
3263	cluster1	2.47	0.34	0.58	<i>dl</i>
	cluster2	3.92	0.97	1.46	0.56
	cluster3	2.32	1.00	1.05	0.15
	cluster4	2.02	<i>dl</i>	0.87	0.06
	cluster5	2.94	0.80	3.24	0.26
	cluster6	6.13	1.10	2.00	0.77
	cluster7	2.62	0.60	0.92	0.15
	cluster8	3.13	1.36	2.59	0.68
	cluster9	2.41	0.73	0.93	0.77
	cluster10	3.38	0.53	0.81	0.28
3273	cluster2	2.81	0.75	1.37	0.59
	cluster3	3.98	1.15	2.56	0.70
	cluster4	3.66	<i>dl</i>	0.63	0.22
	cluster5	3.82	<i>dl</i>	1.59	1.02
	cluster6	2.97	1.20	1.55	0.52
	cluster7	3.19	0.67	1.90	0.53
	cluster8	4.13	0.81	1.11	0.82
	cluster9	2.34	1.24	3.35	0.27
	cluster10	3.42	0.41	0.72	0.07
	cluster11	2.83	1.05	3.17	0.33
	cluster12	2.73	0.75	3.44	0.59
	cluster13	2.42	1.55	4.16	0.20
	cluster14	2.26	0.73	3.15	0.53
	14026	cluster1	4.37	0.34	0.26
cluster2		9.48	0.14	0.25	<i>dl</i>
cluster3		3.27	0.19	0.14	0.10
cluster4		3.09	1.39	0.49	<i>dl</i>
14058	cluster1	4.01	0.65	2.73	0.61
	cluster2	3.05	0.38	9.73	0.40
	cluster3	3.65	0.12	5.41	0.17
	cluster4	4.25	0.75	9.03	<i>dl</i>
	cluster5	4.52	0.99	4.70	0.24
	cluster6	5.76	<i>dl</i>	8.14	0.22
	max	9.48	1.55	9.73	1.02
	min	2.02	0.12	0.14	0.06

dl: detection limit

Chapitre IX. Discussion générale

1.	Conditions requises pour la perturbation des monazites.....	356
1.1.	Les clusters	356
1.2.	Composition du fluide	360
1.3.	Température.....	362
1.4.	La déformation, processus favorisant la circulation de fluides	362
2.	Causes et manifestations des perturbations isotopiques	364
2.1.	A quoi est due la perturbation ? Comment cela se manifeste-t-il ?.....	364
2.2.	Contribution du mécanisme de dissolution-précipitation sur la formation des nano-phases de Pb*	368
3.	De l'importance des études à l'échelle nanométrique	372
4.	Volume analytique « utile » pour l'information géochronologique	375
5.	Implications, recommandations et perspectives.....	378

Cette thèse a pour objet de répondre aux questions liées à la perturbation des chronomètres U–Th–Pb dans la monazite. Quel(s) mécanisme(s) contrôle(nt) cette perturbation ? Comment se manifeste-t-elle ? Quels sont les impacts sur la mesure du temps ? Pour cela, une approche de caractérisation minéralogique de l'échelle micro- à nanométrique a été menée, couplée à des analyses isotopiques de l'échelle du grain à l'échelle nanométrique sur plusieurs échantillons de monazite naturelle de contextes géologiques proches (polymétamorphiques, précambriens et de haut grade métamorphique). La démarche a donc été de coupler la réponse minéralogique du géochronomètre monazite au signal isotopique mesuré afin de mettre en lumière les liens de causalité entre ces deux caractéristiques. Les observations, résultats et interprétations réalisés ont permis de mettre en évidence plusieurs facteurs expliquant la perturbation du signal isotopique. Ces interprétations sont synthétisées et discutées dans cette dernière partie. Les éléments présentés et discutés ci-dessous seront essentiellement basés sur l'étude des monazites d'Antarctique présentée aux chapitres VI et VII et sur l'étude des monazites de Madagascar présentée chapitre VIII. Les observations réalisées sur les monazites d'Inde (chapitre IV) viendront appuyer ou soulever des divergences dans les observations et interprétations.

1. Conditions requises pour la perturbation des monazites

Des conditions pré-requises à la perturbation des monazites sont proposées telles que la présence de clusters et la teneur en Pb de la monazite primaire. D'autres paramètres peuvent intervenir comme la composition et la quantité de fluide ou la température. La déformation semble quant à elle favoriser l'accès des monazites aux fluides.

1.1. Les clusters

La caractérisation nanométrique des monazites d'Antarctique et de Madagascar a mis en évidence la présence de clusters (~10 nm), des nano-domaines riches en Pb* qui ne sont pas des phases distinctes et qui se trouvent dans le réseau cristallin de la monazite (chapitres VII et

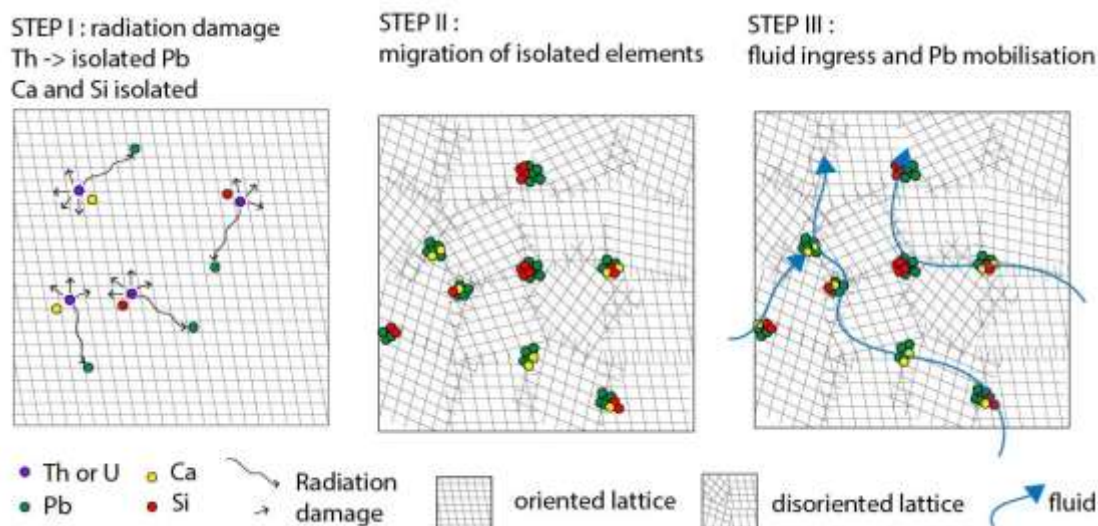


Figure IX-1 : Schéma théorique de formation des clusters de $Pb\pm Ca\pm Si$ observés dans les monazites d'Antarctique. STEP I : La désintégration des atomes de Th et U en Pb entraîne des phénomènes de recul de noyau et de recuit et l'accumulation de défauts d'irradiation. Les reculs de noyau favorise la mobilité des éléments Ca et Si initialement incorporés dans le réseau avec Th et U et la mobilité du Pb dont le rayon ionique est trop large pour entrer dans le réseau. STEP II : Les éléments Pb, Ca et Si s'accumulent dans des zones préférentielles et forment des clusters. STEP III : au passage de fluides les clusters représentent des zones facilement mobilisables et très riches en Pb.

VIII). La matrice de monazite dans laquelle ils se trouvent enregistre un âge $^{208}Pb/^{232}Th$ mesuré par SAT de ~ 1 Ga dans les deux cas. En plus du Pb^* , ces clusters sont composés de Ca et Si dans des proportions variables. Les compositions chimiques extraites par SAT dans ces clusters montrent que les proportions de ces trois éléments reflètent les proportions liées à l'incorporation de Th et U via les substitutions huttonite et cheralite (chapitre VII). Le Ca et Si présents dans les clusters sont donc initialement incorporés en même temps que U et Th au moment de la recristallisation de la matrice (figure IX-1). Le Pb^* présent dans les clusters provient quant à lui de la désintégration radioactive de U et Th. La mobilité des éléments et leur piégeage sous la forme de clusters sont dirigés par des mécanismes liés à la décroissance radioactive de U et Th (chapitre VII) comme le recul du noyau qui favorise la mobilité et le recuit- α qui piège les éléments (figure IX-1 ; Seydoux-Guillaume et al. 2018b). Les éléments s'accumulent et sont piégés dans des zones de défauts cristallographiques, par exemple des boucles de dislocations (figure IX-2). L'existence de clusters implique la présence de zones ayant de très fortes concentrations en Pb^* , facilement mobilisables par des fluides au cours

d'interactions fluides-minéral (figure IX-1). Ces fortes teneurs en Pb^* , mobilisées d'un seul jet, favorisent potentiellement la précipitation de nano-phases par saturation immédiate du fluide en Pb.

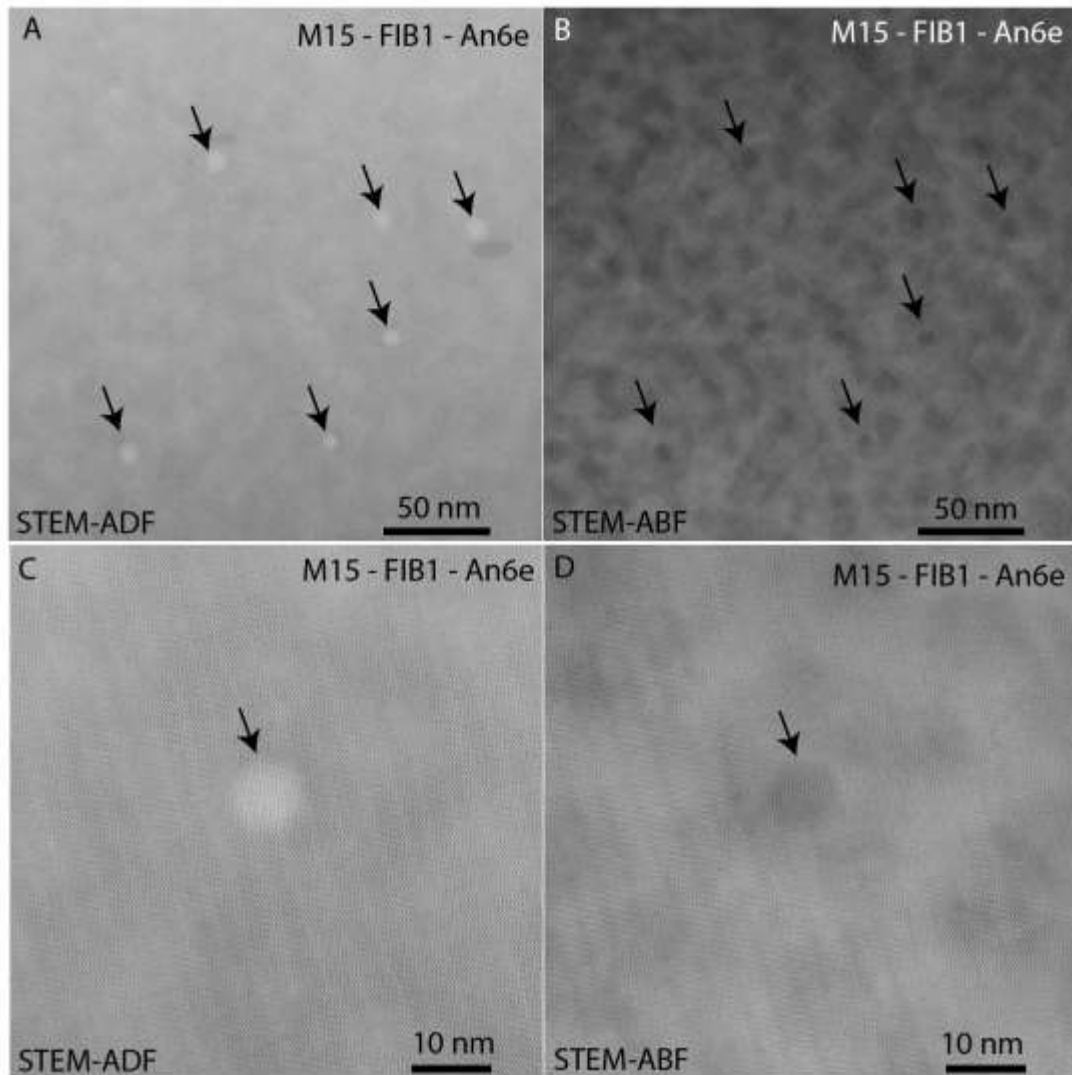


Figure IX-2 : Images STEM ADF (A,C) et STEM-ABF (B,D) de clusters (flèches noires). Les contrastes de Bragg (sombres) sur les images STEM-ABF reflètent la présence de défauts cristallins. Sur l'image B les clusters se confondent avec les défauts cristallographiques présents dans la monazite. Le couplage avec l'image STEM-ADF permet de les identifier.

Les clusters qui sont observés actuellement dans les monazites ne sont pas des précurseurs des nano-phases de Pb qui auraient été préservés. Toutefois, étant donné les échelles de temps similaires entre la cristallisation des monazites d'Antarctique et de Madagascar (~2,5 Ga) et la perturbation des chronomètres (~1 Ga) d'une part et entre la perturbation et aujourd'hui d'autre

part, il est probable que de tels clusters se soient formés dans les monazites primaires entre 2,5 et 1 Ga. La formation des clusters est sans doute favorisée dans des monazites riches en Th et U et qui accumulent beaucoup de Pb* et de défauts d'irradiation sur des échelles de temps de l'ordre du milliard d'années ce qui correspond par exemple à des monazites qui accumulent $\sim 10^{20}$ α/g (monazites d'Antarctique, Seydoux-Guillaume et al. 2004).

Les monazites d'Antarctique contiennent en moyenne 11,6 wt.% ThO et 0,36 wt.% UO₂. En prenant en compte l'âge de la matrice à 1,02 Ga, ces monazites ont accumulé 0,6 wt.% PbO depuis 1,02 Ga. Le Pb* a un rayon ionique théoriquement trop grand pour le réseau cristallin de la monazite. On peut supposer que l'accumulation importante de Pb* interstitiel dans la monazite provoque un état métastable du réseau. La formation de clusters et l'accumulation de Pb* dans ces zones privilégiées à forte densité de défauts, peut correspondre à une réponse pour minimiser l'énergie du réseau cristallin. En comparaison, les monazites concordantes à ~ 2 Ga (DIG19) étudiées par Seydoux-Guillaume et al. (2004) contiennent ~ 10 wt.% ThO et 0,25 wt.% UO₂ et ont accumulé $\sim 0,9$ wt.% PbO. Il serait intéressant d'observer en détail ces monazites concordantes pour vérifier si des clusters similaires se sont formés au cours du temps. Un autre exemple provient des expériences d'altération de monazite de Budzyn et al. (2021), qui montrent des monazites très poreuses à l'échelle nanométrique et la formation de nano-phases denses. Les monazites dans ces expériences ont un âge de ~ 1 Ga et pourraient donc potentiellement contenir des clusters précurseurs qui déclencheraient la formation de nano-phases lorsque des fluides entre en jeu.

Les clusters observés dans les monazites d'Antarctique diffèrent des précédents clusters d'anhydrite (CaSO₄) mis en évidence dans des monazites du Rogaland, Norvège (Seydoux-Guillaume et al. 2019). Dans cette précédente étude, les clusters (~ 10 nm) correspondent à des exsolutions d'anhydrite formées de façon précoce et réparties de façon homogène dans la monazite (~ 50 nm entre chaque clusters), dans lesquelles le Pb* radiogénique migre par

diffusion au fur et à mesure qu'il est formé dans la monazite. La diffusion du Pb sur quelques nanomètres est favorisée par un métamorphisme de UHT qui affecte les roches pendant 100 Ma. La diffusion est stoppée lorsque les conditions de température ne permettent plus la mobilité du Pb. Ces clusters sont beaucoup moins riches en Pb (~ 0,1 at.% de Pb) que ceux observés dans les monazites d'Antarctique (~4 at. % de Pb) car ils accumulent du Pb* pendant seulement 100 Ma tandis que les clusters mis en évidence dans cette thèse accumulent du Pb* depuis environ 1 Ga. La formation des clusters dans les monazites du Rogaland dépend de la température et de la présence d'exsolutions initiales tandis que la formation des clusters dans les monazites d'Antarctique dépend des quantités initiales de U et Th et du temps. D'autres types de clusters ont été mis en évidence dans des monazites d'Inde (Fougerouse et al. 2018). Ces clusters contiennent également peu de Pb (0,75 at. %) par rapport à ceux mis en évidence dans cette thèse. Ils contiennent en revanche beaucoup de Ca (~10 at. %) contrairement à ceux d'Antarctique (~1,4 at.%) et sont interprétés comme étant potentiellement des exsolutions de type apatite ($\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3[\text{OH},\text{Cl},\text{F}]$), riches en Pb ($\text{Pb}^* + \text{Pb}_c$) mais ces interprétations restent spéculatives.

1.2. Composition du fluide

La présence de fluides fait intervenir le processus de dissolution-précipitation qui est primordiale pour perturber le signal isotopique dans les monazites (Teufel and Heinrich 1997; Seydoux-Guillaume et al. 2002a). Les monazites ayant cristallisé dans des conditions de UHT, il est possible qu'elles aient piégé des inclusions de liquide silicaté issu de la fusion partielle au moment de leur cristallisation (Cesare et al. 2015). Cependant la plupart des inclusions silicatées observées sont associées aux nano-phases de Pb et forment ensemble des inclusions polyphasées. Elles sont donc interprétées comme étant majoritairement secondaires et piégées en même temps que les nano-phases de Pb précipitent. L'évènement perturbateur à 1 Ga reporté dans le Napier se produit dans des conditions du faciès amphibolite donc probablement dominé

par des fluides CO₂-H₂O (Valley et al. 1990). L'altération des feldspaths et des biotites de UHT apportent certainement des éléments alcalins (Na, Ca, K) et des halogènes (F, Cl) formant des fluides particulièrement efficace pour réagir avec la monazite (Teufel and Heinrich 1997; Seydoux-Guillaume et al. 2002a; Harlov et al. 2007, 2011; Harlov and Hetherington 2010; Hetherington et al. 2010; Williams et al. 2011; Budzyń et al. 2015; Shazia et al. 2015; Grand'Homme et al. 2018; Budzyń et al. 2021). On pourrait espérer que les inclusions silicatées reflètent en partie la composition du fluide, pourtant elles sont composées de Si ±Mg ±Al ± Fe (chapitres VII et VIII), le K n'a pas été détecté et Na apparait seulement en trace dans la composition obtenue par SAT de certaines inclusions. Les analyses par SAT n'ont pas non plus révélé la présence de H ou C (e.g. Dubosq et al. 2021), ni la présence d'halogène. Les hypothèses sur la composition du fluide ayant réagi avec les monazites restent donc assez spéculatives.

La composition du fluide impacte la formation de ligands, le pH, les conditions redox et donc la mobilisation des éléments chimiques et notamment du Pb*. Les phases qui ont précipité dans les monazites d'Antarctique et de Madagascar sont des galènes, des oxydes de Pb (Antarctique) et possiblement du Pb métal (Madagascar). La composition du fluide et les conditions redox influencent la nature minéralogique des phases qui précipitent. Par exemple, des études expérimentales montrent que le remplacement d'une monazite à des températures de 750°C en présence d'un fluide riche en Ca et Na-Ca (+ biotite, muscovite, albite et feldspaths potassiques) induit la formation de nano-hétérogénéités de type cheralite au sein de la monazite (Budzyn et al. 2021). Il apparait pourtant difficile de contraindre la composition du fluide à partir de la minéralogie des nano-phases observées dans les monazites étudiées au cours de cette thèse.

Les monazites d'Inde se trouvent dans des poches de leucosome ce qui indique qu'elles ont (re)cristallisé dans des conditions d'anatexie en présence de liquide silicaté issu de la fusion

partielle. Les études expérimentales montrent qu'un fluide de type liquide silicaté de composition granitique peut entraîner des processus de dissolution-précipitation dans la monazite (Montel 1986; Rapp and Watson 1986; Duc-Tin and Keppler 2015; Rustad 2015; Varga et al. 2020). Il est donc envisageable que le fluide qui a réagit avec les monazites dans le cas des échantillons d'Inde soit le liquide silicaté issu de la fusion partielle. Une étude plus poussée est nécessaire pour valider cette hypothèse.

1.3. Température

Nous avons peu de témoin pour contraindre les conditions de température de l'évènement perturbateur dans les monazites d'Antarctique et les données géochronologiques obtenues à Madagascar ne permettent pas non plus d'associer la perturbation à un évènement métamorphique dont les conditions de température sont connues et détaillées. Toutefois, dans les deux cas des monazites d'Antarctique et de Madagascar, la perturbation n'est pas liée directement aux évènements métamorphiques de UHT. Il semble que les conditions de UHT ne soient pas directement requises pour la formation des nano-phases de Pb^* bien que pour les monazites d'Inde, la perturbation est probablement liée à l'évènement de UHT à 550 – 500 Ma. Par contre, la cristallisation initiale des monazites en conditions de UHT peut favoriser l'incorporation de Th et U en grande quantité dans le réseau qui ensuite favorise la formation de clusters de Pb^* , sans doute nécessaires à la précipitation de nano-phases de Pb^* .

1.4. La déformation, processus favorisant la circulation de fluides

La matrice quartzo-feldspathique dans laquelle se trouvent les monazites d'Antarctique a en partie recristallisé à 1,02 Ga durant l'épisode métamorphique associé au complexe du Rayner (Black et al. 1983). La recristallisation de la matrice est favorisée par la déformation qui affecte les terrains durant cet évènement. Les feldspaths ternaires recristallisent en plagioclase et feldspaths potassiques. Le quartz primaire qui a cristallisé dans des conditions de UHT et qui

contient des exsolutions de rutile recristallise en des cristaux de quartz exempts de Ti (figure IX-3A, B). Cette déformation et recristallisation rend la matrice perméable et favorise la circulation de fluides associés au métamorphisme ce qui entraîne entre autre la cristallisation de biotite secondaire (figure IX-3A, B). Les zones de matrice non recristallisée et préservant les caractéristiques de cristallisation en conditions UHT correspondent aux feldspaths mésoperthitiques et aux quartz contenant des exsolutions de rutile (figure IX-3C). Les monazites préservées dans ces portions de matrice et notamment dans les quartz à exsolutions de rutile sont peu discordantes, ce qui reflète une perte en Pb^* limitée à l'échelle du grain.

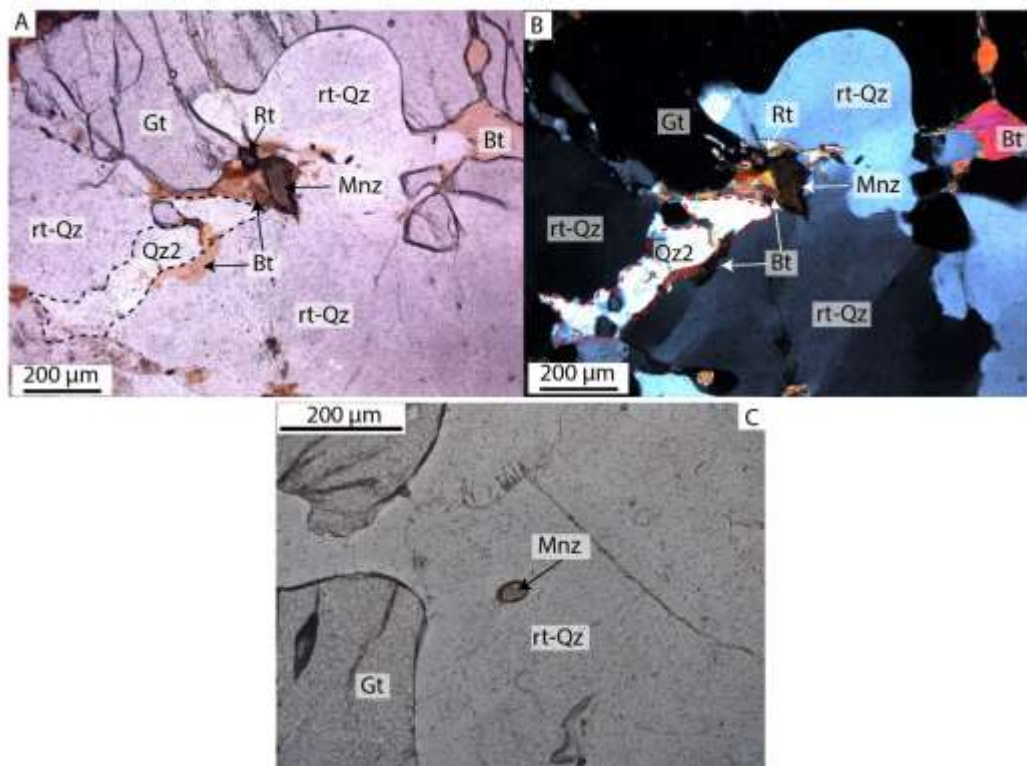


Figure IX-3 : Photos au microscope optique en lumière non analysée (A, C) et en lumière polarisée (B) de la matrice quartzo-feldspathique des monazites d'Antarctique. Bt : biotite, Gt : grenat, Qz 2 : quartz recristallisé, rt-Qz : quartz à exsolutions de rutile, Mnz : monazite, Rt : rutile

Cette perte limitée est probablement liée à une quantité limitée de fluides réactifs. Les monazites en inclusion dans le quartz et le grenat sont mieux protégées de l'accès aux fluides que les monazites aux joints de grain. Les faibles quantités de fluides réactifs entraînent une saturation en Pb^* plus rapide et donc une précipitation plus importante de nano-phases. Il est

intéressant de noter que si le grenat est considéré comme efficace pour protéger les cristaux de monazite, dans le cas des monazites d'Antarctique et de Madagascar, les dates les plus vieilles sont obtenues dans des cristaux qui se trouvent dans des quartz (chapitres VI et VIII, Paquette et al. 2004). En revanche, les monazites qui se trouvent dans la matrice recristallisée, au contact de biotite et de quartz recristallisé, présentent une perturbation plus importante et des pertes en Pb^* conséquentes à l'échelle du grain. Cela peut s'expliquer par des quantités plus importantes de fluides ce qui induit une saturation en Pb^* moins vite atteinte.

La déformation semble donc jouer un rôle important sur l'accès des monazites par les fluides en rendant plus « perméable » certains domaines recristallisés ce qui induit une perte en Pb^* plus importante dans les monazites se trouvant dans ces zones. Il est toutefois intéressant de noter que les monazites n'enregistrent pas cette déformation ou n'en garde pas les traces au vue des résultats EBSD (chapitre VII).

2. Causes et manifestations des perturbations isotopiques

2.1. A quoi est due la perturbation ? Comment cela se manifeste-t-il ?

2.1.1. Piégeage d'une partie du Pb radiogénique (Pb^*)

Les observations et analyses texturales ont mis en évidence la présence de nombreuses nano-phases porteuses de Pb dans les grains de monazite d'Antarctique et de Madagascar et qui sont supposées dans celles d'Inde. Les analyses isotopiques dans les monazites d'Antarctique permettent d'affirmer que le Pb présent dans ces nano-phases est entièrement d'origine radiogénique, qu'il s'est formé dans la monazite primaire au cours du temps et qu'il ne provient pas d'une source extérieure. Cette affirmation est supposée dans les monazites de Madagascar (les analyses SIMS attendues permettront entre autre de vérifier cette hypothèse).

Dans certaines conditions (notamment en présence de clusters), lorsque la monazite primaire est affectée par un évènement perturbateur faisant intervenir des fluides, le Pb^* formé

dans cette monazite primaire depuis la première cristallisation n'est pas totalement perdu à l'échelle du grain (ce qui le cas échéant remettrait les chronomètres à zéro à l'échelle micrométrique) mais en partie redistribué et conservé dans le grain, sous la forme de nano-phases qui peuvent être de différentes natures minéralogiques (galène, oxyde de Pb, Pb métal). Cette capacité à retenir une partie du Pb* permet de préserver, à l'échelle du grain, l'information géochronologique des événements antérieurs à l'évènement perturbateur (e.g. pour les monazites d'Antarctique l'âge de cristallisation à 2,44 Ga).

Les nano-phases de Pb* observées dans les monazites d'Antarctique et de Madagascar sont présentes dans une matrice de monazite indiquant un âge à ~1 Ga. La corrélation entre ces deux âges ne reflète pas un artefact analytique car la datation par SAT et le protocole de correction établi ont montré leur efficacité pour dater un panel d'âges entre 2800 – 500 Ma (Fougerouse et al. 2020, 2021a, b). Les monazites d'Antarctique et de Madagascar enregistrent des âges de cristallisation à ~2,5 Ga dans les deux cas. Le temps écoulé entre la cristallisation et l'évènement perturbateur lié à la formation des nano-phases de Pb, de l'ordre de 1,5 Ga peut représenter un seuil limite en dessous duquel les monazites n'auront pas accumulé suffisamment de Pb* (se traduisant par une absence de cluster) pour que, lors de l'évènement perturbateur, ces quantités importantes de Pb* permettent la précipitation de nano-phases et sa rétention dans le grain. Cet âge à environ ~1 Ga correspond également à l'amalgamation du supercontinent Rodinia. On peut supposer que les conditions métamorphiques de haut grade induites par l'amalgamation des terrains dans la formation des orogénèses des supercontinents apportent des conditions P-T-fluides particulières qui favorisent la mobilité et la rétention du Pb* dans les monazites et peut-être plus généralement dans les géochronomètres au sens large (Kusiak et al. 2015; Whitehouse et al. 2017; Lyon et al. 2019).

2.1.2. La donnée géochronologique à l'échelle micrométrique

À l'échelle micrométrique, le volume analytique (LA-ICP-MS, EMP, SIMS) correspond donc essentiellement à un mélange entre une monazite néoformée (souvent qualifiée de « *altered monazite* » dans les articles scientifiques), remise à zéro à l'échelle nanométrique durant l'évènement perturbateur, et des nano-phases de Pb^* . Le Pb^* contenu dans les nano-phases s'est formé dans la monazite primaire entre la première cristallisation et l'âge de perturbation des chronomètres. Ce Pb^* garde la signature radiogénique de l'histoire qui a précédé la perturbation (i.e. l'âge de cristallisation). La discordance des dates, est due au fait qu'une partie du Pb^* est sorti du grain. Si la totalité du Pb^* produit dans la monazite primaire était conservée dans les nano-phases alors, bien que le volume analytique soit hétérogène d'un point de vue minéralogique (présence de monazite et de nano-phases de Pb^*), les équilibres isotopiques seraient conservés et les dates seraient concordantes car le système (le grain) serait resté clos (pas de perte ni de gain d'élément). C'est donc une réorganisation minéralogique impliquant avant tout une perte en Pb^* à l'échelle du grain qui induit la perturbation des chronomètres à l'échelle micrométrique. Plus il y aura de Pb^* primaire dans le volume analytique plus les données géochronologiques seront proches de l'âge de cristallisation initial. Par exemple dans le cas des monazites d'Antarctique, les grains qui se trouvent dans le quartz ou le grenat indiquent des âges apparents les plus proches de l'âge de cristallisation car ils ont conservé, sous la forme de nano-phases, quasiment 60-70 % du Pb^* initial (figure IX-4).

2.1.3. Le lien entre la perturbation et la présence de nanophases

La perte en Pb^* est donc limitée à l'échelle du grain grâce à la précipitation de nano-phases (figure IX-4). La quantité de nano-phases présentes est corrélée à la position texturale des grains de monazite. Dans les deux cas étudiés, en Antarctique comme à Madagascar, les monazites qui se trouvent en inclusion dans le quartz et le grenat contiennent beaucoup de nano-phases de Pb^* . Les observations sur les monazites d'Antarctique en inclusion dans le quartz et le grenat

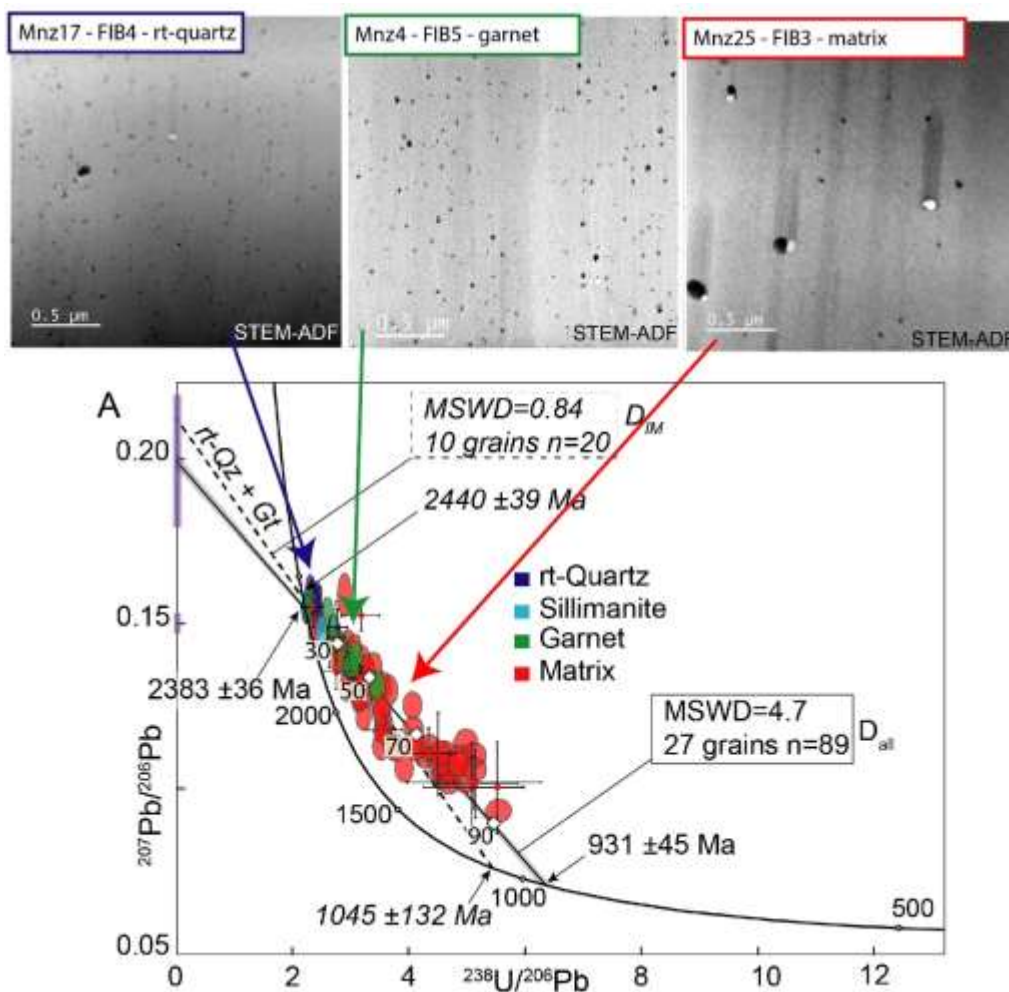


Figure IX-4 : Résultats de datation isotopique par LA-ICP-MS (ellipses) et SIMS (croix) montrant que la dispersion des données est liée à la position texturale des grains de monazite. Les observations texturales à l'échelle nanométrique en mode STEM-ADF pour chacun des groupes de monazite montre la présence de nanophases de Pb dont la quantité est fonction de la position pétrographique des grains. Donc la dispersion des données discordantes est fonction de la quantité de nanophases de Pb présentes dans les grains. Erreurs à 2 sigmas.

montrent environ une nano-phase de Pb pour $0,02 \mu\text{m}^2$, ce qui reflète moins de 50 % de perte de Pb^* (figure IX-4). En revanche, les monazites qui se trouvent aux joints de grains contiennent moins de nano-phases de Pb^* (~ 1 pour $1,4 \mu\text{m}^2$), ce qui traduit une perte en Pb^* plus importante à l'échelle du grain jusqu'à 80-90 % (figure IX-4). Des données isotopiques *in-situ* sont attendues pour quantifier précisément le pourcentage de perte de Pb^* à l'échelle du grain pour les monazites de Madagascar. Les monazites d'Inde se localisent toutes aux joints de grains dans le leucosome (aucune monazite en inclusion dans le grenat) et à ce jour il n'y a pas de lien clair entre la position pétrographique des grains et le degré de perturbation des chronomètres.

Par contre, toutes les dates obtenues qui s'étalent entre 800 et 1800 Ma sont obtenues dans des zones contenant des nano-phases denses (probablement de Pb). Il y a donc dans ces monazites également un lien évident entre la présence de nano-phases et la perturbation des chronomètres.

2.2. Contribution du mécanisme de dissolution-précipitation sur la formation des nano-phases de Pb*

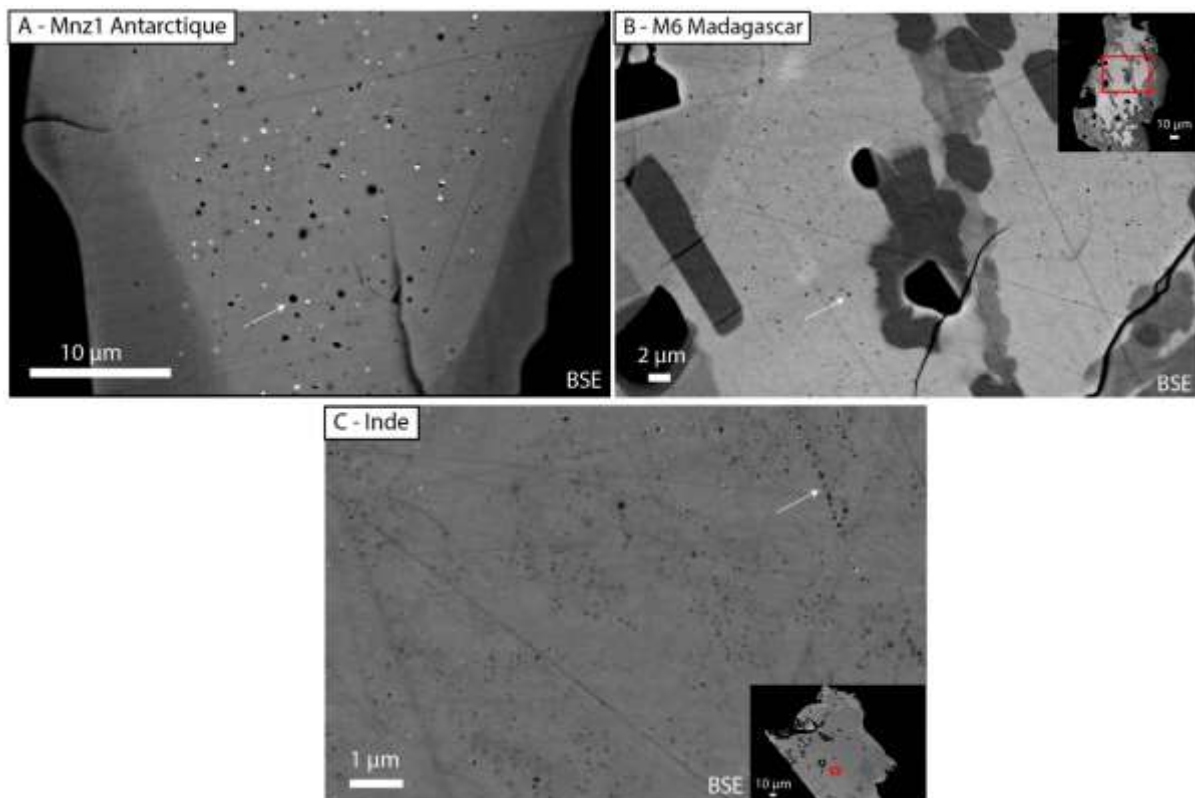


Figure IX-5 : Images BSE de grains de monazite d'Antarctique (A), de Madagascar (B) et d'Inde (C) montrant la nano-porosité (inclusions sombres indiquées par les flèches) associée aux nano-inclusions de Pb (inclusions claires).

La présence d'une nano-porosité remplie par des phases silicatées amorphes dans l'ensemble des monazites d'Antarctique et dans tous les domaines internes des grains, témoigne d'interactions fluides (figure IX-5A). Cette porosité est associée aux nano-phases de Pb* formant ainsi des inclusions polyphasées. Dans les monazites de Madagascar, les domaines où les chronomètres sont perturbés présentent également une forte porosité remplie par des phases silicatées amorphes associées aux nano-phases de Pb tandis que les domaines aux dates

homogènes en sont exempts (figure IX-5B). L'alignement de la porosité dans les monazites d'Inde témoigne particulièrement de la circulation de fluide (figure IX-5C). Cet alignement de la porosité est également observé au MET dans les monazites d'Antarctique (figure IX-6).

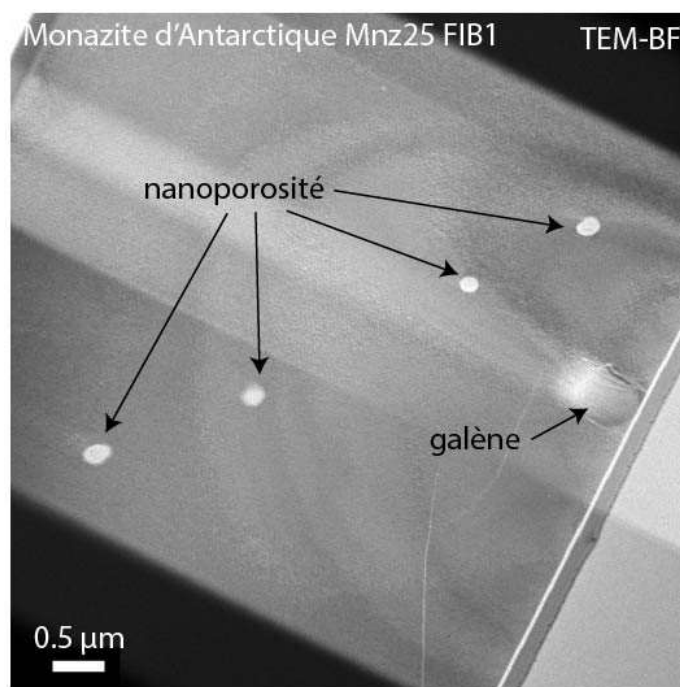


Figure IX-6 : Image en mode TEM-BF de la coupe FIB1 extraites dans le grain Mnz25 dans l'échantillon d'Antarctique montrant l'alignement de la porosité. Une inclusion de galène est également présente.

Sous l'action de fluide de composition variée (e.g. NaOH, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$, NaOH 2N, KOH 2N, $\text{CaCl}_2 + \text{SiO}_2$, $\text{HNO}_3 + \text{Pb} + \text{SiO}_2$, liquide silicaté per-alumineux) et dans une large gamme de conditions de température (250-1000 °C), la monazite réagit à des mécanismes de dissolution-précipitation (Teufel and Heinrich 1997; Seydoux-Guillaume et al. 2002a; Harlov and Hetherington 2010; Hetherington et al. 2010; Budzyn et al. 2011; Williams et al. 2011; Harlov et al. 2011; Budzyń et al. 2015b, 2021; Shazia et al. 2015; Grand'Homme et al. 2016, 2018; Varga et al. 2020). Cela se traduit par la cristallisation d'une monazite secondaire néoformée qui peut venir en surcroissance sur la monazite primaire (e.g. Seydoux-Guillaume et al. 2002a) ou en remplacement de la monazite primaire (e.g. Grand'Homme et al. 2018). Ce remplacement s'accompagne du piégeage d'une porosité pérenne ou temporaire, vide ou

comblée par des phases silicatées, au niveau du front de réaction (figure IX-7 ; Grand'homme et al. 2018 ; Varga et al. 2020). Les inclusions silicatées observées dans les monazites naturelles de cette thèse témoignent donc de processus de dissolution-précipitation entraînant un remplacement à l'échelle nanométrique. Lors du remplacement les chronomètres sont remis à zéro dans la monazite néoformée qui ne contient donc pas de Pb^* primaire dans sa structure. Le Pb^* formé initialement dans la monazite primaire est mobilisé par les fluides, une partie sort du grain tandis qu'une proportion précipite sous la forme de nano-phases et reste piégée dans le grain. La proportion de Pb^* qui précipite est fonction de la quantité de fluide réactif dont l'accès dépend de la position pétrographique des monazites. La précipitation des nano-phases de Pb^* se produit probablement au front de réaction, associée à la formation de la nano-porosité et au piégeage d'inclusions silicatées (Grand'Homme et al. 2018 ; Varga et al. 2020). Ce mécanisme de formation est vérifié en partie grâce aux quantifications isotopiques réalisées sur les monazites d'Antarctique mais encore doit être validée pour les monazites d'Inde et de Madagascar.

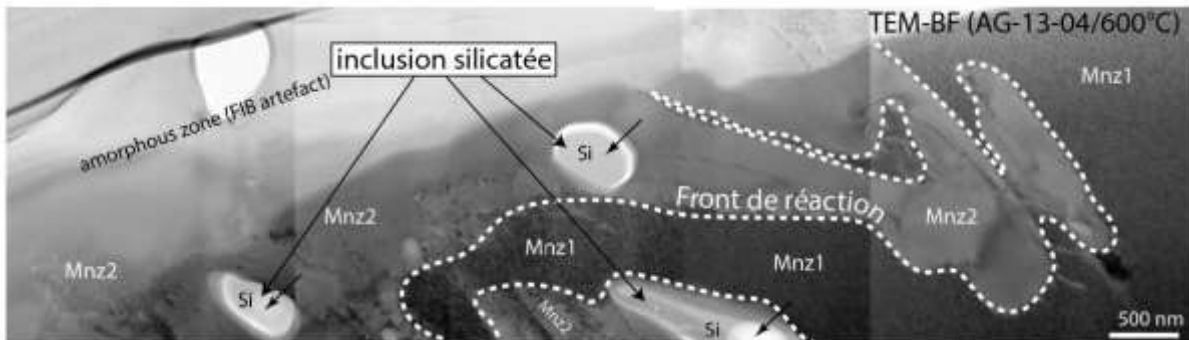


Figure IX-7 : Images en mode TEM-BF des données expérimentales de Grand'Homme et al. 2018 montrant le front de réaction entre la monazite primaire (Mnz1) et la monazite secondaire (Mnz2). Des inclusions silicatées sont piégées au front de réaction. Les domaines de Mnz1 présentent des contrastes sombres liés à la présence de nombreux défauts d'irradiation accumulés au cours du temps tandis que les domaines de Mnz2 néoformés en sont dépourvus et présentent des contrastes plus clairs.

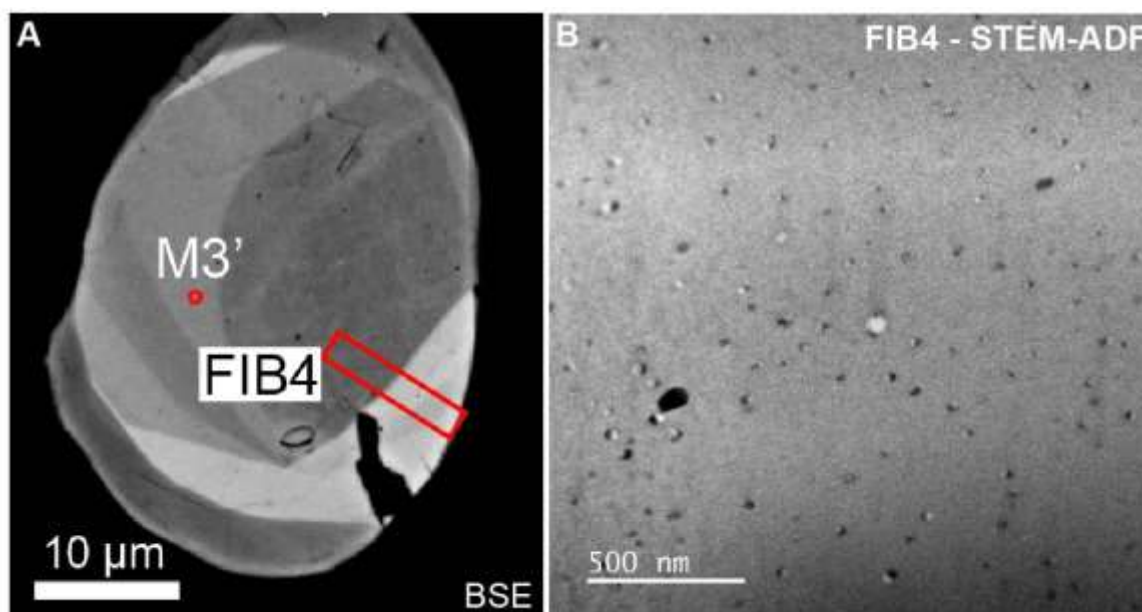


Figure IX-8 : Image SEM en mode BSE (A) du grain Mnz17 dans l'échantillon d'Antarctique présentant des zonations de croissance et image en mode STEM-ADF de la coupe FIB4 (localisation A) montrant une importante hétérogénéité texturale à l'échelle nanométrique avec la présence de nombreuses nano-phases de Pb (contrastes clairs) et d'inclusions silicatée (contrastes sombres).

Une observation qui entre en contradiction apparente avec le mécanisme de dissolution-précipitation est la préservation de zonations chimiques primaires. Par exemple le grain Mnz17 en inclusion dans un quartz préserve des zonations de croissance primaires malgré une texture très hétérogène à l'échelle nanométrique (figure IX-8). Les contrastes BSE des images des monazites expérimentales de Budzyn et al. (2021) ne permettent pas d'affirmer totalement l'absence de porosité mais le cœur du grain est exempt des phases minéralogiques qui se forment sur les bords du grain et apparaît donc peu/moins altéré. Pourtant le cœur de cette monazite est également affecté par de profonds changements texturaux et minéralogiques à l'échelle nanométrique (figure IX-9). Il est donc envisageable que les monazites du Napier (et celles de Madagascar également) aient préservé les compositions et textures chimiques initiales malgré de profonds changements texturaux à l'échelle nanométrique.

Les données isotopiques mesurées sur les monazites altérées de Budzyn et al. (2021) montrent une perte en Pb très importante dans les expériences entre 250-450°C. Les

observations texturales montrent un remplacement à l'échelle nanométrique et une porosité s'est formée mais les grains ne contiennent pas de nano-phases. A 750°C, les expériences montrent la formation de nano-phases associées à la porosité et les données isotopiques présentent une faible perte en Pb. Certaines zones présentent même un gain en Pb. Bien que les auteurs interprètent ces nano-phases comme étant de la cheralite, les interprétations restent spéculatives et ces nano-phases pourraient contenir une composante de Pb. Globalement, ces études expérimentales reproduisent plutôt bien les textures des observations naturelles et permettent de confirmer le fait que la formation de nano-phases permet probablement de limiter la perte en Pb dans les grains de monazite affectés par des processus de dissolution-précipitation dans des conditions de température du faciès amphibolite (~750°C ; Budzyn et al. 2021).

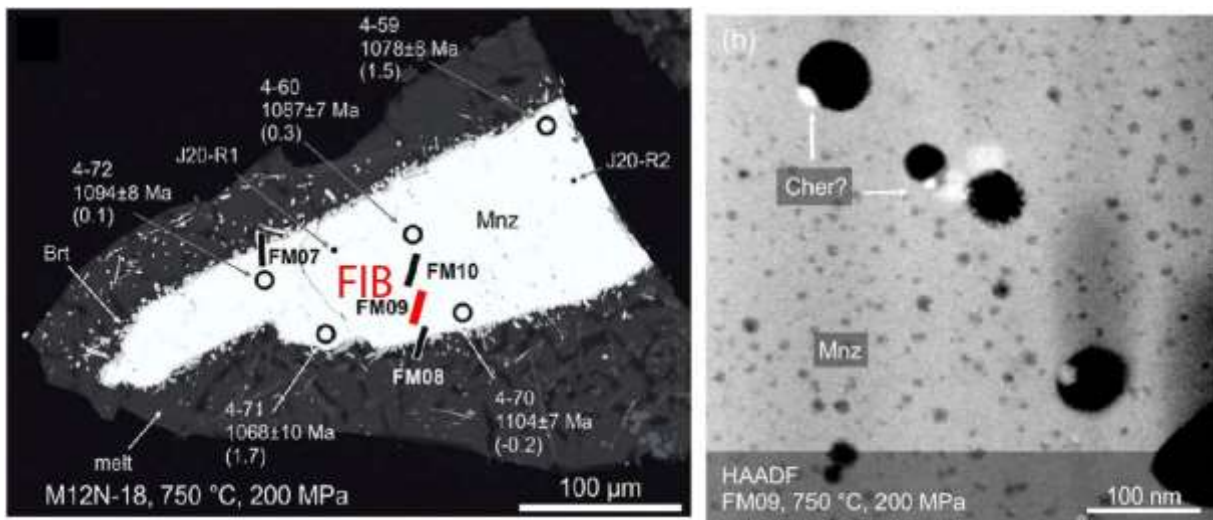


Figure IX-9 : Résultats d'altération expérimentale de monazite par dissolution-précipitation montrant les observations à l'échelle nanométrique du cœur du grain. Le cœur du grain est affectés par de profonds changements texturaux. D'après Budzyn et al. (2021)

3. De l'importance des études à l'échelle nanométrique

Les résultats de cette thèse remettent en question certaines notions de perturbations chronométriques et représentations classiques généralement acceptées. D'autres concepts restent inchangés, par exemple le fait que la perturbation des chronomètres est essentiellement due à une perte en Pb* dans le volume analytique liée à des processus de dissolution-

précipitation. En revanche, cette thèse remet par exemple en cause le fait que les monazites les moins perturbées « isotopiquement », c'est-à-dire celles qui donnent les âges les plus proches de l'âge de cristallisation (proche de la concordia), sont celles qui sont les plus perturbées « minéralogiquement », qui sont les plus hétérogènes d'un point de vue minéralogique.

Cette affirmation peut être difficile à concevoir si l'on recherche le volume analytique le plus homogène d'un point de vue minéralogie. Or en géochronologie ce qui est recherché pour obtenir des données concordantes ce n'est pas l'homogénéité minéralogique mais l'équilibre isotopique. Il faut considérer le grain (ou plutôt le volume analytique considéré) comme un système clos, dans lequel tous les réarrangements minéralogiques et texturaux peuvent s'opérer, tant que rien ne sort ou n'entre du système, les équilibres isotopiques seront préservés et les chronomètres ne seront pas perturbés. La répartition homogène des transformations texturales est également importante pour préserver les équilibres isotopiques et pour garder une information isotopique utile et des volumes plus ou moins « clos » à l'échelle micrométrique. Par exemple dans les monazites d'Antarctique qui sont en inclusion dans les quartz et qui conservent le mieux l'information isotopique de l'âge de cristallisation à l'échelle du grain, les nano-phases de Pb^* sont réparties de façon homogène dans les grains (figure IX-4). En revanche, les monazites qui se trouvent dans la matrice recristallisée montre une répartition hétérogène, qui se reflète par une dispersion plus importante des données isotopiques obtenues à l'échelle micrométrique (aussi due à une perte en Pb^* plus importante ; figure IX-4). Un autre exemple intéressant pour illustrer cette proposition sont les monazites du Rogaland, Norvège (Laurent et al. 2016 ; Seydoux Guillaume et al. 2019). Ces monazites présentent des réarrangements texturaux à l'échelle nanométrique (mobilité du Pb) mais sans perte de Pb^* à l'échelle du grain, donc sans ouverture du système, ce qui n'affecte pas les chronomètres qui restent concordants même s'ils donnent des dates qui s'étalent sur plusieurs millions d'années (Seydoux-Guillaume et al. 2019).

Dans cette thèse, l'étude jusqu'à l'échelle nanométrique des monazites d'Antarctique a enfin permis de comprendre à quoi était due la discordance observée dans l'étude de Black et al. (1984). Ces interprétations suggèrent de nouveaux concepts pour le fonctionnement du géochronomètre monazite et des explications pour d'autres cas de monazites aux chronomètres perturbés comme en Inde ou à Madagascar. A l'échelle du grain, l'information isotopique des événements primaires est conservée malgré de profonds changements minéralogiques à l'échelle nanométrique. En revanche, à l'échelle nanométrique elle enregistre des informations isotopiques d'événements postérieures qui révèlent d'autres informations sur les processus qui ont affecté la monazite. Par exemple, dans les monazites d'Antarctique, l'étude des nano-phases présentes, et la caractérisation chimique et isotopique de ces nano-phases a permis de mettre en évidence plusieurs événements secondaires. Les mesures isotopiques et la composition chimique en éléments traces sur les galènes attestent de ces événements et témoignent de deux générations de galène. Les mesures isotopiques à l'échelle nanométrique peuvent donc se révéler très importantes pour contraindre les événements qui ont affecté les monazites ou d'autres géochronomètres, et plus généralement pour contraindre l'histoire géologique des roches dans lesquelles ils se trouvent. La monazite peut donc enregistrer de nombreux événements géologiques à différentes échelles.

Cette étude a également permis de mieux appréhender le fonctionnement de la monazite en tant que minéral. Par exemple la mise en évidence des clusters permet de mieux comprendre l'accommodation du Pb^* dans le réseau cristallin qui est une question en suspens depuis de nombreuses années. La caractérisation à l'échelle nanométrique a aussi permis de proposer des liens de cause à effet entre différentes nano-hétérogénéités. Par exemple que la présence de clusters favorise la précipitation de nano-phases.

Toute cette étude et les interprétations qui ont pu être proposées reposent avant tout sur un couplage des techniques d'analyses pour faire le lien entre l'échelle micrométrique et

nanométrique mais également à chaque échelle pour faire le lien entre la minéralogie et la géochronologie. Le lien entre le minéral et le géochronomètre à l'échelle du grain est bien maîtrisé du fait des nombreuses années d'utilisation de la monazite en géochronologie. En revanche à l'échelle nanométrique la possibilité de coupler l'information minéralogique et structurale grâce au MET, et l'information géochronologique et isotopique grâce à la SAT n'est possible que depuis très récemment (Valley et al. 2014). Ces deux techniques sont très complémentaires et seront peut-être même indissociables pour répondre à certaines problématiques notamment pour identifier des mécanismes minéralogiques et les contraindre temporellement. Bien que de nombreuses améliorations soient à venir pour améliorer les reconstructions et la quantification chimique des analyses SAT, il paraît difficile d'imaginer que l'utilisation des SAT laser puisse un jour permettre de reconstruire l'arrangement cristallographique initial d'un matériel non conducteur. Or l'information cristallographique, accessible en MET, est essentielle pour identifier une phase minérale. De la même façon, bien que ces techniques permettent toutes deux des observations à l'échelle nanométrique, elles ne représentent pas du tout les mêmes résolutions spatiales ni volumes analytiques. Le MET permet d'avoir une vision plus large des processus qui s'opèrent à l'échelle nanométrique (e.g. images des nombreuses nano-phases figure IX-4) tandis que la SAT permet de cibler très précisément une nano-structure (e.g. une galène). Par exemple dans les cas d'étude de cette thèse, l'utilisation de la SAT seule n'aurait pas permis de rendre compte des quantités différentes de nano-phases dans les monazites. Inversement, l'utilisation du MET seul n'aurait pas permis de répondre à la question de l'origine du Pb dans ces nano-phases.

4. Volume analytique « utile » pour l'information géochronologique

Le volume analytique considéré pour l'acquisition des données géochronologiques est très important. Selon le volume considéré, les équilibres isotopiques peuvent être préservés ou non. Par exemple à l'échelle du grain, les monazites d'Antarctique sont affectées par une perte

partielle en Pb* ce qui reflète une ouverture du système au cours du temps. En revanche à l'échelle nanométrique le système est resté clos depuis 1,02 Ga dans le cas des monazites d'Antarctique. Le choix du volume analytique considéré et utilisé dépend également de ce qui est requis : une précision spatiale pour atteindre des volumes de matière où les systèmes ont évolué de manière close, c'est-à-dire des volumes analytiques nanométriques dans le cas des monazites de cette thèse, ou pour atteindre des précisions analytiques et limiter les incertitudes temporelles.

La limite à l'obtention d'une donnée géochronologique utilisable est donc soit contrainte par des incertitudes temporelles trop importantes qui rendent l'information trop floue pour être interprétée en termes de processus géologiques se déroulant à l'échelle du million d'année, ou par des volumes analytiques trop grands qui ne correspondent pas à un volume de matière où les systèmes isotopiques ont évolué en système « clos ». Par exemple les données géochronologiques obtenues par SAT présentent dans certains cas une précision sur la donnée de l'ordre de $\pm 30\%$ due à la faible quantité d'atomes considérés (et le protocole de correction) ce qui peut rendre les données difficiles à interpréter. Ces erreurs importantes entraînent le calcul de MSWD inférieurs à 1 pour chaque jeu de données d'Antarctique (VI) et de Madagascar (chapitre VIII). Cela reflète une surestimation des erreurs et peut donner l'impression que le jeu de données représente une seule population d'âge. A noter également que seule une centaine de milliers d'atomes sont pris en compte pour le calcul de dates qui sont extrapolées pour l'ensemble des grains. Parallèlement, les données obtenues par ID-TIMS sur les monazites de Madagascar, pourtant très précises, correspondent à un volume hétérogène de monazite, entre autres de domaines internes et de surcroissances (si on ne considère pas les nano-phases de Pb). De telles données peuvent également être difficile à interpréter malgré leur haute précision.

Ainsi le volume analytique « utile » dépend de l'information recherchée. Par exemple dans des cas complexes de superposition de perturbation des chronomètres (plusieurs évènements successifs, mobilité de plusieurs éléments) comme dans les monazites de Madagascar où la dispersion des données géochronologiques est contrôlée par plusieurs vecteurs (mélange de domaine interne et de surcroissance, perte en Pb^* à l'échelle du grain), le besoin d'information et de précision ne se trouve pas forcément dans la résolution spatiale mais bien dans la résolution analytique. En effet, bien que les observations à l'échelle nanométrique apportent d'importants éléments de réponse, il est essentiel aujourd'hui d'obtenir des informations isotopiques quantitatives *in-situ* pour comprendre et contraindre la dispersion des données géochronologiques dans ce cas d'étude.

La clé se trouve en partie dans la corrélation et la multiplicité des techniques utilisées et donc des informations obtenues. Par exemple, couplées à des mesures isotopiques « classiques », les informations isotopiques obtenues par SAT peuvent révéler des histoires géochronologiques invisibles ou difficiles à comprendre à l'échelle micrométrique. Cette thèse a montré le besoin de descendre à l'échelle nanométrique pour atteindre un volume analytique où les chronomètres U–Th–Pb ont évolué dans un système clos et donc la nécessité d'utiliser la SAT. Ces informations sont seulement disponibles à l'échelle nanométrique, mais leur interprétation nécessite d'avoir l'information isotopique à l'échelle micrométrique. Et inversement il est possible d'interpréter correctement les mesures isotopiques obtenues à l'échelle micrométrique seulement grâce aux mesures isotopiques à l'échelle nanométrique.

L'utilisation de la SAT en géochronologie, systématiquement couplée à des mesures isotopiques à l'échelle micrométrique, a ainsi permis de répondre à de nombreuses interrogations sur la source des radionucléides et sur l'impact de leur mobilité au cours du temps sur les chronomètres (Valley et al. 2014, 2015; Peterman et al. 2016; Fougrouse et al. 2018, 2019, 2021b; Montalvo et al. 2019; Seydoux-Guillaume et al. 2019). Evidemment de

nombreuses améliorations sont encore attendues pour perfectionner les mesures et la quantification (chimique et isotopique) par SAT notamment pour améliorer la qualité des spectres de masse (diminution des traînes thermique) ou la résolution en masse et l'efficacité des détecteurs (couplage réflectron et détecteur) mais la SAT a déjà montré son utilité pour répondre à de nombreuses problématiques malgré les problèmes analytiques existants. Son utilisation en géosciences, par exemple pour les études futures des matériaux extra-terrestres des retours des explorations martiennes, est très prometteuse et de nombreux laboratoires s'attèlent au perfectionnement de cet instrument de pointe et novateur en géoscience.

5. Implications, recommandations et perspectives

Ce travail a d'importantes conséquences sur la compréhension des processus minéralogiques dans la monazite et donc sur son utilisation en tant que géochronomètre. Nous l'avons vu, différentes informations géochronologiques peuvent être extraites selon l'échelle considérée ce qui peut se révéler utile pour contraindre l'histoire géologique d'une roche (chapitre VI). Pour des applications en géochronologie il est évident qu'une étude texturale très précise des grains sélectionnés pour la datation est nécessaire. La simple utilisation d'un MEB FEG suffit à réaliser des observations texturales poussées. Cette recommandation s'applique à la monazite mais également aux autres géochronomètres comme le zircon, qui peuvent également être affectés par de profondes transformations texturales et minéralogiques au cours du temps (Valley et al. 2014, 2015; Kusiak et al. 2015, 2019; Peterman et al. 2016, 2019; Piazzolo et al. 2016; Whitehouse et al. 2017; Lyon et al. 2019).

Un autre point intéressant mis en évidence durant cette thèse est qu'en géochronologie le grenat a longtemps été perçu comme le minéral le plus à même de protéger les géochronomètres (Zhu et al. 1994; Montel et al. 2000). Or les observations et résultats de cette thèse montrent que les grains de monazite qui sont les plus à même de conserver l'âge de cristallisation sont ceux qui se trouvent dans le quartz primaire qui est préservé des recristallisations postérieures

induites par la déformation. Dans des roches de UHT les monazites en inclusion dans le quartz non recristallisé seraient donc à privilégier pour dater les événements primaires. Les raisons de ces observations intrigantes sont un axe de recherche à explorer et il serait également intéressant de voir si cela s'applique également au zircon.

Des réponses sont encore attendues pour les monazites de Madagascar notamment sur les natures minéralogiques des nano-phases de Pb qui n'ont pas encore été clairement identifiées à ce jour. Les résultats SAT suggèrent toutefois la présence d'au moins deux types minéralogiques de nano-phases, avec et sans soufre. De plus, la quantification isotopique du Pb dans ces nano-phases n'a pour le moment pas été concluante et il serait intéressant de persévérer dans cet axe de recherche. Seules des monazites en inclusion dans le quartz et le grenat ont été analysées par SAT et donnent un âge SAT moyen à 1,09 Ga. On pourrait s'attendre à ce que les pointes extraites dans des monazites localisées dans la texture coronitique donnent des dates à ~790 Ma qui correspond à l'intercepte inférieur de la discordia et la valeur minimum des données de datation microsonde (surcroissances exclues), mais cela reste à vérifier.

Dans le cas des monazites d'Inde, sur le même modèle que les monazites d'Antarctique, on peut envisager que 1) les nano-inclusions denses, visibles sur les images BSE soient constituées de Pb et que 2) la monazite soit remise à zéro à ~550 Ma à l'échelle nanométrique. Les nano-inclusions de Pb* permettraient de préserver l'âge de l'évènement à ~1,9 Ga. Les données de microsonde obtenues sur les monazites d'Inde suggèrent la présence de soufre dans les domaines perturbés et donc potentiellement associé aux nano-phases de Pb. On peut donc se demander si la présence de soufre, qui est observée dans les trois cas d'étude, crée des conditions particulières favorables à la précipitation de nano-inclusions de Pb.

La nanogéochronologie a ouvert des portes pour dater des événements géologiques dont l'information peut être seulement extraite à l'échelle nanométrique. Toutefois, elle requière encore des améliorations notamment pour tenter de réduire les erreurs importantes sur les dates.

Il pourrait également être intéressant, comme il a été développé pour le xénotime (Joseph et al. 2021), d'utiliser le couple ^{206}Pb - ^{238}U pour dater les monazites avec la SAT lorsque celles-ci contiennent suffisamment de U.

Il serait également intéressant de réussir à reproduire les observations naturelles dans des expériences en laboratoire afin de contraindre les conditions de rétention du Pb^* dans la monazite. Pour le moment cette particularité n'a été observée que dans quelques monazites, toutes provenant de contexte UHT (quand bien même la rétention ne se produit pas lors d'un événement de UHT). Il serait intéressant d'étudier plus en détail les échantillons d'Inde ou d'autres monazites dans le complexe du Napier (par exemple des échantillons de Mc Intyre Island près de Zircon Point non présentés dans cette thèse) pour essayer de préciser les conditions physico-chimiques qui permettent la rétention du Pb^* dans la monazite. Dans le cas des monazites d'Inde, en plus de répondre à cette problématique générale de perturbation des chronomètres dans la monazite, cela pourrait apporter des éléments de réponse à un éventuel événement ancien effacé dans les occurrences pétrographiques mais peut être préservé dans la monazite (Harley and Nandakumar 2016).

Est-ce que cette capacité de rétention du Pb^* dans la monazite est plus courante qu'on ne le pense ? Est-ce que cette caractéristique est réservée aux monazites qui proviennent de roches anciennes et donc qui ont potentiellement des clusters dans leur structure ? Est-ce que le fait d'avoir subi un événement UHT est nécessaire ? Probablement que la cristallisation des monazites dans un contexte UHT favorise la formation de nano-domaines (type clusters) et donc la formation de nano-phases. Est-ce que de telles monazites peuvent être observées dans des contextes plus jeunes (actuel à cambrien) ? Toutes ces questions restent encore en suspens mais à travers cette thèse, la monazite, bien souvent effacée devant le zircon, a montré sa puissance en tant que géochronomètre pour préserver l'information d'événements anciens et sa capacité à enregistrer plusieurs événements à différentes échelles dans un seul grain. Cette thèse

a montré que derrière la perturbation des chronomètres se cache une explication minéralogique et que la nanogéochronologie peut nous permettre de contourner cette perturbation pour en tirer des informations géochronologiques constructives.

Bibliographie

- Allègre CJ (1967) Methode de discussion geochronologique concordia generalisee. *Earth and Planetary Science Letters* 2:57–66. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(67\)90173-2](https://doi.org/10.1016/0012-821x(67)90173-2)
- Allègre CJ (2008) *Isotope Geology*. Cambridge University Press
- Allègre CJ, Albarède F, Grünenfelder M, Köppel V (1974) 238U/206Pb-235U/207Pb-232Th/208Pb Zircon Geochronology in Alpine and Non-Alpine Environment. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 43:194
- Archibald DB, Collins AS, Foden JD, et al (2016) Genesis of the Tonian Imorona-Itsindro magmatic Suite in central Madagascar: Insights from U-Pb, oxygen and hafnium isotopes in zircon. *Precambrian Research* 281:312–337. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2016.05.014>
- Archibald DB, Collins AS, Foden JD, et al (2017a) Stenian–Tonian arc magmatism in west–central Madagascar: The genesis of the Dabolava Suite. *Journal of the Geological Society* 175:111–129. <https://doi.org/10.1144/jgs2017-028>
- Archibald DB, Collins AS, Foden JD, Razakamanana T (2017b) Tonian arc magmatism in central madagascar: The petrogenesis of the imorona-itsindro suite. *Journal of Geology* 125:271–297. <https://doi.org/10.1086/691185>
- Arcuri GA, Moser DE, Reinhard DA, et al (2020) Impact-triggered nanoscale Pb clustering and Pb loss domains in Archean zircon. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 175:1–13. <https://doi.org/10.1007/s00410-020-01698-w>
- Armistead SE (2019) Tectonic evolution of Madagascar over three billion years of Earth 's history
- Arnoldi L, Silaeva EP, Gaillard A, et al (2014) Energy deficit of pulsed-laser field-ionized and field-emitted ions from non-metallic nano-tips. *Journal of Applied Physics* 115:. <https://doi.org/10.1063/1.4879315>
- Asami M, Suzuki K, Grew ES (2002) Chemical Th-U-total Pb dating by electron microprobe analysis of monazite, xenotime and zircon from the Archean Napier complex, East Antarctica: Evidence for ultra-high-temperature metamorphism at 2400 Ma. *Precambrian Research* 114:249–275. [https://doi.org/10.1016/S0301-9268\(01\)00228-5](https://doi.org/10.1016/S0301-9268(01)00228-5)
- Barnes CJ, Majka J, Jeanneret P, et al (2021) Using Th-U-Pb geochronology to extract crystallization ages of Paleozoic metamorphic monazite contaminated by initial Pb. *Chemical Geology* 582:. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120450>
- Bartlett JM, Dougherty-Page JS, Harris NBW, et al (1998) The application of single zircon evaporation and model Nd ages to the interpretation of polymetamorphic terrains: An example from the Proterozoic mobile belt of south India. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 131:181–195. <https://doi.org/10.1007/s004100050387>
- Bas P, Bostel A, Deconihout B, Blavette D (1995) A general protocol for the reconstruction of 3D atom probe data. 87:298–304
- Belyatsky B V., Rodionov N V., Antonov A V., Sergeev SA (2011) The 3.98–3.63 Ga zircons as indicators of major processes operating in the ancient continental crust of the east Antarctic shield (Enderby Land). *Doklady Earth Sciences* 438:770–774. <https://doi.org/10.1134/S1028334X11060031>
- Bingen B, Demaiffe D, Hertogen J (1996) Redistribution of rare earth elements, thorium, and uranium over accessory minerals in the course of amphibolite to granulite facies metamorphism: The role of apatite and monazite in orthogneisses from southwestern Norway. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60:1341–1354. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00006-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00006-3)
- Black LP, Fitzgerald JD, Harley SL (1984) Pb isotopic composition, colour, and microstructure of monazites from a polymetamorphic rock in Antarctica. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 85:141–148
- Black LP, Harley SL, Sun SS, McCulloch MT (1987) The Rayner Complex of East Antarctica: complex isotopic systematics within a Proterozoic mobile belt. *Journal of Metamorphic Geology* 5:1–26. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.1987.tb00366.x>
- Black LP, James PR, Harley SL (1983a) The geochronology, structure and metamorphism of early Archean rocks at Fyfe Hills, Enderby Land, Antarctica. *Precambrian Research* 21:197–222
- Black LP, James PR, Harley SL (1983b) Geochronology and geological evolution of metamorphic rocks in the Field Islands area, East Antarctica. *Journal of Metamorphic Geology* 1:277–303. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.1983.tb00276.x>
- Black LP, Williams IS, Compston W (1986) Four zircon ages from one rock : the history of a 3930 Ma-old granulite. 427–437
- Blavette D, Bostel A, Sarrau JM, et al (1993) An atom probe for three-dimensional tomography. *Nature* 363:432–435. <https://doi.org/10.1038/363432a0>
- Blum TB, Reinhard DA, Chen Y, et al (2018) Uncertainty and sensitivity analysis for spatial and spectral processing of Pb isotopes in zircon by atom probe tomography. *Geophysical Monograph Series* 232:327–350. <https://doi.org/10.1002/9781119227250.ch16>
- Boger SD, Hirdes W, Ferreira CAM, et al (2014) From passive margin to volcano-sedimentary forearc: The Tonian to Cryogenian evolution of the Anosyen Domain of southeastern Madagascar. *Precambrian Research* 247:159–186. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2014.04.004>

- Boger SD, Hirdes W, Ferreira CAM, et al (2015a) The 580-520Ma Gondwana suture of Madagascar and its continuation into Antarctica and Africa. *Gondwana Research* 28:1048–1060. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2014.08.017>
- Boger SD, Hirdes W, Ferreira CAM, et al (2015b) Reply to comment by J-L Zhou on “From passive margin to volcano-sedimentary forearc: The Tonian to Cryogenian evolution of the Anosyen Domain of southeastern Madagascar” by Boger et al. *Precambrian Research*, Volume 247, July 2014, Pages 159-186. *Precambrian Research* 262:127–130. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2015.02.018>
- Bosse V (2016) Géochronologie U-Th-Pb in situ dans les roches métamorphiques et magmatiques : des clés pour l'interprétation et les implications géodynamiques. HDR
- Bosse V, Boulvais P, Gautier P, et al (2009) Fluid-induced disturbance of the monazite Th-Pb chronometer: In situ dating and element mapping in pegmatites from the Rhodope (Greece, Bulgaria). *Chemical Geology* 261:286–302. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.10.025>
- Bouvaist J, Weigel D (1970) Sesquioxide de plomb, Pb₂O₃. I. Détermination de la structure. *Acta Crystallographica Section A* 26:501–510. <https://doi.org/10.1107/S0567739470001316>
- Brandon AD, Meen JK (1995) Nd isotopic evidence for the position of southernmost Indian terranes within East Gondwana. *Precambrian Research* 70:269–280. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(94\)00047-U](https://doi.org/10.1016/0301-9268(94)00047-U)
- Brandon DG, Ralph B, Ranganathan S, Wald MS (1964) A field ion microscope study of atomic configuration at grain boundaries. *Acta Metallurgica* 12:813–821. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(64\)90175-0](https://doi.org/10.1016/0001-6160(64)90175-0)
- Braun I, Bröcker M (2004) Monazite dating of granitic gneisses and leucogranites from the Kerala Khondalite Belt, southern India: implications for Late Proterozoic crustal evolution in East Gondwana. *International Journal of Earth Sciences* 93:13–22
- Braun I, Kriegsman LM (2003) Proterozoic crustal evolution of southernmost India and Sri Lanka. Geological Society, London, Special Publications 206:169–202
- Braun I, Montel JM, Nicollet C (1998) Electron microprobe dating of monazites from high-grade gneisses and pegmatites of the Kerala Khondalite Belt, southern India. *Chemical Geology* 146:65–85. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00005-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00005-9)
- Broom-Fendley S, Smith MP, Andrade MB, et al (2020) Sulfur-bearing monazite-(Ce) from the Eureka carbonatite, Namibia: oxidation state, substitution mechanism, and formation conditions. *Mineralogical Magazine* 84:35–48. <https://doi.org/10.1180/mgm.2019.79>
- Budzyń B, Harlov DE, Williams ML, Jercinovic MJ (2011) Experimental determination of stability relations between monazite, fluorapatite, allanite, and REE-epidote as a function of pressure, temperature, and fluid composition. *American Mineralogist* 96:1547–1567. <https://doi.org/10.2138/am.2011.3741>
- Budzyń B, Jastrzębski M, Kozub-Budzyń GA, Konečný P (2015a) Monazite Th-U-total Pb geochronology and P-T thermodynamic modelling in a revision of the HP-HT metamorphic record in granulites from stary gierałtów (NE Orlica-Śnieżnik dome, SW Poland). *Geological Quarterly* 59:700–717. <https://doi.org/10.7306/gq.1232>
- Budzyń B, Jastrzębski M, Kozub-Budzyń GA, Konečný P (2015b) Monazite Th-U-total Pb geochronology and P-T thermodynamic modelling in a revision of the HP-HT metamorphic record in granulites from stary gierałtów (NE Orlica-Śnieżnik dome, SW Poland). *Geological Quarterly* 59:.. <https://doi.org/10.7306/gq.1232>
- Budzyń B, Konečný P, Kozub-budzyń GA (2015) Stability of monazite and disturbance of the Th-U-Pb system under experimental conditions of 250-350°C and 200-400 MPa. *Annales Societatis Geologorum Poloniae* 85:405–424
- Budzyń B, Wirth R, Sláma J, et al (2021) LA-ICPMS, TEM and Raman study of radiation damage, fluid-induced alteration and disturbance of U-Pb and Th-Pb ages in experimentally metasomatised monazite. *Chemical Geology* 583:.. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120464>
- Buick IS, Clark C, Rubatto D, et al (2010) Constraints on the Proterozoic evolution of the Aravalli-Delhi Orogenic belt (NW India) from monazite geochronology and mineral trace element geochemistry. *Lithos* 120:511–528. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2010.09.011>
- Bunton JH, Olson JD, Lenz DR, Kelly TF (2007) Advances in pulsed-laser atom probe: Instrument and specimen design for optimum performance. *Microscopy and Microanalysis* 13:418–427. <https://doi.org/10.1017/S1431927607070869>
- Bybee GM, Ashwal LD, Wilson AH (2010) New evidence for a volcanic arc on the western margin of a rifting Rodinia from ultramafic intrusions in the Andriamena region, north-central Madagascar. *Earth and Planetary Science Letters* 293:42–53. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.02.017>
- Campbell IH, Czamanske GK, Fedorenko VA, et al (1992) Synchronism of the Siberian Traps and the Permian-Triassic boundary. *Science* 258:1760–1763
- Cao M, Evans NJ, Reddy SM, et al (2019) Micro- and nano-scale textural and compositional zonation in plagioclase at the Black Mountain porphyry Cu deposit: Implications for magmatic processes. *American Mineralogist : Journal of Earth and Planetary Materials* 104:391–402

- Cappelli C, Pérez-Huerta A (2020) Effect of crystallographic orientation on atom probe tomography geochemical data? *Micron* 137:102910. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2020.102910>
- Carson CJ, Ague JJ (2008) Early Palaeozoic metasomatism of the Archaean Napier Complex, East Antarctica. Geological Society, London, Special Publications 308:283–316
- Carson CJ, Ague JJ, Coath CD (2002a) U-Pb geochronology from Tonagh Island, East Antarctica: Implications for the timing of ultra-high temperature metamorphism of the Napier Complex. *Precambrian Research* 116:237–263. [https://doi.org/10.1016/S0301-9268\(02\)00023-2](https://doi.org/10.1016/S0301-9268(02)00023-2)
- Carson CJ, Ague JJ, Grove M, et al (2002b) U-Pb isotopic behaviour of zircon during upper-amphibolite facies fluid infiltration in the Napier Complex, East Antarctica. *Earth and Planetary Science Letters* 199:287–310. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(02\)00565-4](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(02)00565-4)
- Čenki B, Braun I, Bröcker M (2004) Evolution of the continental crust in the Kerala Khondalite Belt, southernmost India: Evidence from Nd isotope mapping, U-Pb and Rb-Sr geochronology. *Precambrian Research* 134:275–292. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2004.06.002>
- Čenki B, Kriegsman LM (2005) Tectonics of the Neoproterozoic southern granulite terrain, South India. *Precambrian Research* 138:37–56
- Cerezo A, Godfrey TJ, Smith GDW (1988) Application of a position-sensitive detector to atom probe microanalysis. *Review of Scientific Instruments* 59:862–866
- Černok A, White LF, Anand M, et al (2021) Lunar samples record an impact 4.2 billion years ago that may have formed the Serenitatis Basin. *Communications Earth & Environment* 2:1–9. <https://doi.org/10.1038/s43247-021-00181-z>
- Cesare B, Acosta-Vigil A, Bartoli O, Ferrero S (2015) What can we learn from melt inclusions in migmatites and granulites? *Lithos* 239:186–216. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2015.09.028>
- Chakhmouradian AR, Mitchell RH (1999) Niobian ilmenite, hydroxylapatite and sulfatian alternative hosts for incompatible in calcite elements. *Canadian Mineralogist* 37:1177–1189
- Chardon D, Peucat JJ, Jayananda M, et al (2002) Archean granite-greenstone tectonics at Kolar (South India): Interplay of diapirism and bulk inhomogeneous contraction during juvenile magmatic accretion. *Tectonics* 21:. <https://doi.org/10.1029/2001TC901032>
- Chen YM, Ohkubo T, Hono K (2011) Laser assisted field evaporation of oxides in atom probe analysis. *Ultramicroscopy* 111:562–566
- Chen YM, Ohkubo T, Kodzuka M, et al (2009) Laser-assisted atom probe analysis of zirconia/spinel nanocomposite ceramics. *Scripta Materialia* 61:6693–696
- Cherniak DJ, Pyle JM (2008) Th diffusion in monazite. *Chemical Geology* 256:52–61. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.07.024>
- Cherniak DJ, Watson EB, Grove M, Harrison TM (2004) Pb diffusion in monazite: A combined RBS/SIMS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68:829–840. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.07.012>
- Choudhary AK, Harris NBW, van Calsteren, P. Hawkesworth CJ (1992) Pan-African charnockite formation in Kerala, south India. *Geological Magazine* 129:257–264
- Claoué-Long JC, Zichao Z, Guogan M, Shaohua D (1991) The age of the Permian-Triassic boundary. *Earth and Planetary Science Letters* 105:182–190
- Clark C, Collins AS, Santosh M, et al (2009) The P-T-t architecture of a Gondwanan suture: REE, U–Pb and Ti-in-zircon thermometric constraints from the Palghat Cauvery shear system, South India. *Precambrian Research* 174:129–144. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2009.07.003>
- Clark C, Healy D, Johnson T, et al (2015) Hot orogens and supercontinent amalgamation: A Gondwanan example from southern India. *Gondwana Research* 28:1310–1328. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2014.11.005>
- Clark C, Taylor RJM, Kylander-Clark ARC, Hacker BR (2018) Prolonged (>100 Ma) ultrahigh temperature metamorphism in the Napier Complex, East Antarctica: A petrochronological investigation of Earth's hottest crust
- Clavier N, Podor R, Dacheux N (2011) Crystal chemistry of the monazite structure. *Journal of the European Ceramic Society* 31:941–976. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.019>
- Cocherie A, Legendre O, Peucat JJ, Kouamelan AN (1998) Geochronology of polygenetic monazites constrained by in situ electron microprobe Th-U-total lead determination: Implications for lead behaviour in monazite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62:2475–2497. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00171-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00171-9)
- Coelho AA (2018) TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++. *Journal of Applied Crystallography* 51:210–218
- Cojocaru-Miréidin O, Cadel E, Vurpillot F, et al (2009) Three-dimensional atomic-scale imaging of boron clusters in implanted silicon. *Scripta Materialia* 60:285–288. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.10.008>
- Cole DR, Chakraborty S (2001) Rates and Mechanisms of Isotopic Exchange. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 43:83–223. <https://doi.org/10.2138/gsrmg.43.1.83>
- Collins AS (2006) Madagascar and the amalgamation of Central Gondwana. *Gondwana Research* 9:3–16. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2005.10.001>

- Collins AS, Clark C, Plavsa D (2014) Peninsular India in Gondwana: The tectonothermal evolution of the Southern Granulite Terrain and its Gondwanan counterparts. *Gondwana Research* 25:190–203
- Collins AS, Razakamanana T, Windley BF (2000) Neoproterozoic extensional detachment in central Madagascar: Implications for the collapse of the East African Orogen. *Geological Magazine* 137:39–51. <https://doi.org/10.1017/S00167568000354X>
- Collins AS, Windley BF (2002) The tectonic evolution of central and northern Madagascar and its place in the final assembly of Gondwana. *Journal of Geology* 110:325–339. <https://doi.org/10.1086/339535>
- Corfu F (2013) A century of U-pb geochronology: The long quest towards concordance. *Bulletin of the Geological Society of America* 125:33–47. <https://doi.org/10.1130/B30698.1>
- Corfu F (1988) Differential response of U-Pb systems in coexisting accessory minerals, Winnipeg River Subprovince, Canadian Shield: implications for Archean crustal growth and stabilization. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 98:312–325. <https://doi.org/10.1007/BF00375182>
- Corfu F, Heaman LM, Rogers G (1994) Polymetamorphic evolution of the Lewisian complex, NW Scotland, as recorded by U-Pb isotopic compositions of zircon, titanite and rutile. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 117:215–228. <https://doi.org/10.1007/BF00310864>
- Crowe WA, Osanai Y, Toyoshima T, et al (2002) SHRIMP geochronology of a mylonite zone on Tonagh Island: characterisation of the last high-grade tectonothermal event in the Napier Complex, East Antarctica. *Polar Geosciences* 15:17–36
- Crowley JL, Ghent ED (1999) An electron microprobe study of the U-Th-Pb systematics of metamorphosed monazite: The role of Pb diffusion versus overgrowth and recrystallization. *Chemical Geology* 157:285–302. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00009-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00009-1)
- Daly L, Bland PA, Saxey DW, et al (2017) Nebula sulfidation and evidence for migration of “free-floating” refractory metal nuggets revealed by atom probe microscopy. *Geology* 45:847–850. <https://doi.org/10.1130/G39075.1>
- Daly L, Lee MR, Bagot P, et al (2020) Exploring Mars at the nanoscale: Applications of transmission electron microscopy and atom probe tomography in planetary exploration. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 891. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/891/1/012008>
- Daly L, Lee MR, Darling JR, et al (2021) Developing Atom Probe Tomography of Phyllosilicates in Preparation for Extra-Terrestrial Sample Return. *Geostandards and Geoanalytical Research* 45:427–441. <https://doi.org/10.1111/ggr.12382>
- Darling JR, White LF, Kizovski T, et al (2021) The shocking state of apatite and merrillite in shergottite Northwest Africa 5298 and extreme nanoscale chlorine isotope variability revealed by atom probe tomography. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 293:422–437. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.11.007>
- De Geuser F, Gault B (2017) Reflections on the Projection of Ions in Atom Probe Tomography. *Microscopy and Microanalysis* 23:238–246. <https://doi.org/10.1017/S1431927616012721>
- De Geuser F, Gault B (2020) Metrology of small particles and solute clusters by atom probe tomography. *Acta Materialia* 188:406–415. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.02.023>
- de Wit MJ (2003) Madagascar: Heads it’s a continent, tails it’s an island. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 31:213–248. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.31.100901.141337>
- Deconihout B, Bostel A, Bouet M, et al (1995) Performance of the multiple events position sensitive detector used in the tomographic atom probe. *Applied Surface Science* 87–88:428–437. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(94\)00534-6](https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)00534-6)
- Deconihout B, Vurpillot F, Menand A, Blavette Didier (2008) La sonde atomique tridimensionnelle laser. *Techniques de l’ingénieur* 1–9
- Della Ventura G, Mottana A, Parodi GC, et al (1996) Monazite-huttonite solid-solutions from the Vico Volcanic Complex, Latium, Italy. *Mineralogical Magazine* 60:751–758. <https://doi.org/10.1180/minmag.1996.060.402.04>
- Deschanel X, Seydoux-Guillaume AM, Magnin V, et al (2014) Swelling induced by alpha decay in monazite and zirconolite ceramics: A XRD and TEM comparative study. *Journal of Nuclear Materials* 448:184–194. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.02.003>
- Didier A, Bosse V, Bouloton J, et al (2015) NanoSIMS mapping and LA-ICP-MS chemical and U-Th-Pb data in monazite from a xenolith enclosed in andesite (Central Slovakia Volcanic Field). *Contributions to Mineralogy and Petrology* 170. <https://doi.org/10.1016/j.medcli.2016.10.018>
- Didier A, Bosse V, Boulvais P, et al (2013) Disturbance versus preservation of U-Th-Pb ages in monazite during fluid-rock interaction: Textural, chemical and isotopic in situ study in microgranites (Velay Dome, France). *Contributions to Mineralogy and Petrology* 165:1051–1072. <https://doi.org/10.1007/s00410-012-0847-0>
- Didier A, Bosse V, Cherneva Z, et al (2014) Syn-deformation fluid-assisted growth of monazite during renewed high-grade metamorphism in metapelites of the Central Rhodope (Bulgaria, Greece). *Chemical Geology* 381:206–222. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.05.020>
- Dubosq R, Gault B, Hatzoglou C, et al (2020) Analysis of nanoscale fluid inclusions in geomaterials by atom

- probe tomography: Experiments and numerical simulations. *Ultramicroscopy* 218:113092. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2020.113092>
- Dubosq R, Rogowitz A, Schneider DA, et al (2021) Fluid inclusion induced hardening: nanoscale evidence from naturally deformed pyrite. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 176:1–14. <https://doi.org/10.1007/s00410-021-01774-9>
- Dubrail J, Farges F, Gautron L, et al (2009) Pb in naturally irradiated monazites and zircons. *Journal of Physics: Conference Series* 190. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/190/1/012180>
- Duc-Tin Q, Keppler H (2015) Monazite and xenotime solubility in granitic melts and the origin of the lanthanide tetrad effect. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 169:1–26. <https://doi.org/10.1007/s00410-014-1100-9>
- Dumond G, McLean N, Williams ML, et al (2008) High-resolution dating of granite petrogenesis and deformation in a lower crustal shear zone: Athabasca granulite terrane, western Canadian Shield. *Chemical Geology* 254:175–196. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.04.014>
- Einsle JF, Eggeman AS, Martineau BH, et al (2018) Nanomagnetic properties of the meteorite cloudy zone. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 115:E11436–E11445. <https://doi.org/10.1073/pnas.1809378115>
- Erickson TM, Kirkland CL, Timms NE, et al (2020) Precise radiometric age establishes Yarrabubba, Western Australia, as Earth's oldest recognised meteorite impact structure. *Nature Communications* 11:1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13985-7>
- Erickson TM, Pearce MA, Taylor RJM, et al (2015) Deformed monazite yields high-temperature tectonic ages. *Geology* 43:383–386. <https://doi.org/10.1130/G36533.1>
- Ewing RC, Meldrum A, Wang L, Wang S (2000) Radiation-Induced Amorphization. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 39:319–361. <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.39.12>
- Exertier F, La Fontaine A, Corcoran C, et al (2018) Atom probe tomography analysis of the reference zircon gj-1: An interlaboratory study. *Chemical Geology* 495:27–35. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.07.031>
- Fernandez A, Schreurs G, Villa IM, et al (2003) Age constraints on the tectonic evolution of the Itremo Region in Central Madagascar. *Precambrian Research* 123:87–110. [https://doi.org/10.1016/S0301-9268\(03\)00063-9](https://doi.org/10.1016/S0301-9268(03)00063-9)
- Finger F, Broska I, Roberts MP, Schermaier A (1998) Replacement of primary monazite by apatite-allanite-epidote coronas in an amphibolite facies granite gneiss from the eastern Alps. *American Mineralogist* 83:248–258. <https://doi.org/10.2138/am-1998-3-408>
- Finger F, Krenn E (2007) Three metamorphic monazite generations in a high-pressure rock from the Bohemian Massif and the potentially important role of apatite in stimulating polyphase monazite growth along a PT loop. *Lithos* 95:103–115. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2006.06.003>
- Fletcher IR, McNaughton NJ, Davis WJ, Rasmussen B (2010) Matrix effects and calibration limitations in ion probe U-Pb and Th-Pb dating of monazite. *Chemical Geology* 270:31–44. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.11.003>
- Fougerouse D, Cavosie AJ, Erickson T, et al (2021a) A new method for dating impact events – Thermal dependency on nanoscale Pb mobility in monazite shock twins. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 314:381–396. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.08.025>
- Fougerouse D, Kirkland CL, Saxey DW, et al (2020) Nanoscale Isotopic Dating of Monazite. *Geostandards and Geoanalytical Research* 44:637–652. <https://doi.org/10.1111/ggr.12340>
- Fougerouse D, Reddy SM, Kirkland CL, et al (2019) Time-resolved, defect-hosted, trace element mobility in deformed Witwatersrand pyrite. *Geoscience Frontiers* 10:55–63. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.03.010>
- Fougerouse D, Reddy SM, Saxey DW, et al (2018) Nanoscale distribution of Pb in monazite revealed by atom probe microscopy. *Chemical Geology* 479:251–258. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.01.020>
- Fougerouse D, Reddy SM, Saxey DW, et al (2016) Nanoscale gold clusters in arsenopyrite controlled by growth rate not concentration: Evidence from atom probe microscopy. *American Mineralogist* 101:1916–1919. <https://doi.org/10.2138/am-2016-5781CCBYNCND>
- Fougerouse D, Reddy SM, Seydoux-Guillaume A, et al (2021b) Mechanical twinning of monazite expels radiogenic lead. *Geology* 49:417–421. <https://doi.org/10.1130/G48400.1>
- Fougerouse, Saxey D, Rickard W, et al (2021c) Standardizing Spatial Reconstruction Parameters for the Atom Probe Analysis of Common Minerals. *Microscopy and Microanalysis* 1–10. <https://doi.org/10.1017/S1431927621013714>
- Franz G, Andrehs G, Rhede D (1996) Crystal chemistry of monazite and xenotime from Saxothuringian-Moldanubian metapelites, NE Bavaria, Germany. *European Journal of Mineralogy* 8:1097–1118. <https://doi.org/10.1127/ejm/8/5/1097>
- Fryer BJ, Jackson SE, Longrich HP (1993) The application of laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS) to in situ (U)-Pb geochronology. *Chemical Geology* 109:1–8
- Gardés E, Jaoul O, Montel JM, et al (2006) Pb diffusion in monazite: An experimental study of Pb²⁺ + Th⁴⁺ + ↔ 2 Nd³⁺ + interdiffusion. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70:2325–2336.

- <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.01.018>
- Gardés E, Montel JM, Seydoux-Guillaume AM, Wirth R (2007) Pb diffusion in monazite: New constraints from the experimental study of $Pb_2 + \rightleftharpoons Ca_2 +$ interdiffusion. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71:4036–4043. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.06.036>
- Gasquet D, Bertrand J, Paquette J, et al (2010) Miocene to Messinian deformation and hydrothermalism in the Lauzière Massif (French Western Alps): New U-Th-Pb and Argon ages. *Bulletin de la Societe Geologique de France* 181:227–241
- Gasser D, Bruand E, Rubatto D, Stüwe K (2012) The behaviour of monazite from greenschist facies phyllites to anatectic gneisses: An example from the Chugach Metamorphic Complex, southern Alaska. *Lithos* 134–135:108–122. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2011.12.003>
- Gault B, De Geuser F, Stephenson LT, et al (2008) Estimation of the reconstruction parameters for atom probe tomography. *Microscopy and Microanalysis* 14:296–305. <https://doi.org/10.1017/S1431927608080690>
- Gault B, Haley D, de Geuser F, et al (2011) Advances in the reconstruction of atom probe tomography data. *Ultramicroscopy* 111:448–457. <https://doi.org/10.1016/j.ultramicro.2010.11.016>
- Gault B, Moody MP, De Geuser F, et al (2009) Advances in the calibration of atom probe tomographic reconstruction. *Journal of Applied Physics* 105:. <https://doi.org/10.1063/1.3068197>
- Gault B, Moody MP, De Geuser F, et al (2010) Spatial resolution in atom probe tomography. *Microscopy and Microanalysis* 16:99–110. <https://doi.org/10.1017/S1431927609991267>
- Gault B, Vurpillot F, Vella A, et al (2006) Design of a femtosecond laser assisted tomographic atom probe. *Review of Scientific Instruments* 77:. <https://doi.org/10.1063/1.2194089>
- Gebauer D, Grünenfelder M (1979) U-Th-Pb Dating of Minerals. In: Jäger E, Hunziker JC (eds) *Lectures in Isotopic Geology*, Springer-V. Berlin Heidelberg New York, pp 105–131
- Gerin C, Gautheron C, Oliviero E, et al (2017) Influence of vacancy damage on He diffusion in apatite, investigated at atomic to mineralogical scales. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 197:87–103. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.10.018>
- Goncalves P (2002) *Pétrologie et Géochronologie des granulites de Ultra-Hautes Températures de l'unité basique d'Andriamena (Centre-Nord Madagascar). Apport de la géochronologie in-situ U-Th-Pb à l'interprétation des trajets P-T.* Thèse
- Goncalves P, Nicollet C, Lardeaux JM (2003) Finite strain pattern in andriamena unit (north-central Madagascar): Evidence for late Neoproterozoic-Cambrian thrusting during continental convergence. *Precambrian Research* 123:135–157. [https://doi.org/10.1016/S0301-9268\(03\)00065-2](https://doi.org/10.1016/S0301-9268(03)00065-2)
- Goncalves P, Nicollet C, Montel JM (2004) Petrology and in situ U-Th-Pb monazite geochronology of ultrahigh-temperature metamorphism from the Andriamena mafic unit, north -central Madagascar. Significance of a petrographical P-T path in a polymetamorphic context. *Journal of Petrology* 45:1923–1957. <https://doi.org/10.1093/petrology/egh041>
- Goncalves P, Williams ML, Jercinovic MJ (2005) Electron-microprobe age mapping of monazite. *American Mineralogist* 90:578–585. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1399>
- Goodenough KM, Thomas RJ, De Waele B, et al (2010) Post-collisional magmatism in the central East African Orogen: The Maevarano Suite of north Madagascar. *Lithos* 116:18–34. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2009.12.005>
- Gopon P, Spicuzza M, Kelly TF, et al (2017) Atom Probe Tomography of Reduced Phases in Apollo 16 Regolith Sample 61501,22. *Microscopy and Microanalysis* 23:720–721. <https://doi.org/10.1017/s1431927617004263>
- Gordon LM, Tran L, Joester D (2012) Atom probe tomography of apatites and bone-type mineralized tissues. *ACS Nano* 6:10667–10675. <https://doi.org/10.1021/nn3049957>
- Gramaccioli C, Segalstad T (1978) A uranium-and thorium-rich monazite from a south-alpine pegmatite at Piona, Italy. *American Mineralogist* 63:757–761
- Grand'Homme A, Janots E, Seydoux-Guillaume AM, et al (2016) Partial resetting of the U-Th-Pb systems in experimentally altered monazite: Nanoscale evidence of incomplete replacement. *Geology* 44:4–7. <https://doi.org/10.1130/G37770.1>
- Grand'Homme A, Janots E, Seydoux-Guillaume AM, et al (2018) Mass transport and fractionation during monazite alteration by anisotropic replacement. *Chemical Geology* 484:51–68. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.10.008>
- Greer J, Rout SS, Isheim D, et al (2020) Atom probe tomography of space-weathered lunar ilmenite grain surfaces. *Meteoritics and Planetary Science* 55:426–440. <https://doi.org/10.1111/maps.13443>
- Grenier A, Duguay S, Barnes JP, et al (2015) Three dimensional imaging and analysis of a single nano-device at the ultimate scale using correlative microscopy techniques. *Applied Physics Letters* 206:213102
- Grew ES, Suzuki K, Asami M (2001) CHIME ages of xenotime, monazite and zircon from beryllium pegmatites in the Napier Complex, Khmara Bay, Enderby Land, East Antarctica. *Polar Geoscience* 14:99–118
- Guerrot C, Cocherie A, Ohnenstetter M (1993) Origin and evolution of the west Andriamena Pan African mafic-ultramafic complexes in Madagascar as shown by U-U-Pb, Nd isotopes and trace elements constraints. *Terra*

Abstracts 5:387

- Haley D, Choi P, Raabe D (2015) Guided mass spectrum labelling in atom probe tomography. *Ultramicroscopy* 159:338–345. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2015.03.005>
- Halpin JA, Daczko NR, Clarke GL, Murray KR (2013) Basin analysis in polymetamorphic terranes: An example from east Antarctica. *Precambrian Research* 231:78–97. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2013.03.015>
- Halpin JA, Gerakiteys CL, Clarke GL, et al (2005) In-situ U-Pb geochronology and Hf isotope analyses of the Rayner Complex, east Antarctica. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 148:689–706. <https://doi.org/10.1007/s00410-004-0627-6>
- Handke MJ, Tucker RD, Ashwal LD (1999) Neoproterozoic continental arc magmatism in west-central Madagascar. *Geology* 27:351–354
- Harley L, Hensen BJ (1990) High grade terranes of East Antarctica
- Harley SL (2003) Archaean-Cambrian crustal development of East Antarctica: metamorphic characteristics and tectonic implications. Geological Society, London, Special Publications 206:203–230. <https://doi.org/10.1144/gsl.sp.2003.206.01.11>
- Harley SL (1998) On the occurrence and characterization of ultrahigh-temperature crustal metamorphism. Geological Society, London, Special Publications 138:81–107. <https://doi.org/10.1144/gsl.sp.1996.138.01.06>
- Harley SL (2008) Refining the P-T records of UHT crustal metamorphism. *Journal of Metamorphic Geology* 26:125–154. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2008.00765.x>
- Harley SL (2016) A matter of time: The importance of the duration of UHT metamorphism. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences* 111:50–72. <https://doi.org/10.2465/jmps.160128>
- Harley SL (1985) Garnet-orthopyroxene bearing granulites from Enderby Land, Antarctica: Metamorphic pressure-temperature-time evolution of the Archaean Napier Complex. *Journal of Petrology* 26:819–856. <https://doi.org/10.1093/petrology/26.4.819>
- Harley SL, Black LP (1997) A revised Archaean chronology for the Napier Complex, Enderby Land, from SHRIMP ion-microprobe studies. *Antarctic Science* 9:74–91. <https://doi.org/10.1017/s0954102097000102>
- Harley SL, Black LP (1987) The Archaean geological evolution of Enderby Land, Antarctica Geological setting and summary of features The first recognized deformation event in the. 285–296
- Harley SL, Kelly NM, Kusiak MA (2019) Ancient Antarctica: The Archaean of the East Antarctic Shield. *Earth's Oldest Rocks* 865–897
- Harley SL, Motoyoshi Y (2000) Al zoning in orthopyroxene in a sapphirine quartzite: Evidence for >1120 °C UHT metamorphism in the Napier Complex, Antarctica, and implications for the entropy of sapphirine. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 138:293–307. <https://doi.org/10.1007/s004100050564>
- Harley SL, Nandakumar V (2016) New evidence for Palaeoproterozoic high grade metamorphism in the Trivandrum Block, Southern India. *Precambrian Research* 280:120–138. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2016.04.018>
- Harley SL, Nandakumar V (2014) Accessory Mineral Behaviour in Granulite Migmatites: a Case Study from the Kerala Khondalite Belt, India. *Journal of Petrology* 55:1965–2002. <https://doi.org/10.1093/petrology/egu047>
- Harlov DE, Hetherington CJ (2010) Partial high-grade alteration of monazite using alkali-bearing fluids: Experiment and nature. *American Mineralogist* 95:1105–1108. <https://doi.org/10.2138/am.2010.3525>
- Harlov DE, Wirth R, Förster HJ (2005) An experimental study of dissolution-reprecipitation in fluorapatite: Fluid infiltration and the formation of monazite. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 150:268–286. <https://doi.org/10.1007/s00410-005-0017-8>
- Harlov DE, Wirth R, Hetherington CJ (2007) The relative stability of monazite and huttonite at 300–900 °C and 200–1000 MPa: Metasomatism and the propagation of metastable mineral phases. *American Mineralogist* 92:1652–1664. <https://doi.org/10.2138/am.2007.2459>
- Harlov DE, Wirth R, Hetherington CJ (2011) Fluid-mediated partial alteration in monazite: The role of coupled dissolution-reprecipitation in element redistribution and mass transfer. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 162:329–348. <https://doi.org/10.1007/s00410-010-0599-7>
- Harris NBW, Santosh M, Taylor PN (1994) Crustal evolution in South India: constraints from Nd isotopes. *The Journal of Geology* 102:139–150
- Hawkins DP, Bowring SA (1997) U-Pb systematics of monazite and xenotime: case studies from the Paleoproterozoic of the Grand Canyon, Arizona. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 127:87–103
- Heck PR, Stadermann FJ, Isheim D, et al (2014) Atom-probe analyses of nanodiamonds from Allende. *Meteoritics and Planetary Science* 49:453–467. <https://doi.org/10.1111/maps.12265>
- Herbig M, Raabe D, Li YJ, et al (2013) Atomic-scale quantification of grain boundary segregation in nanocrystalline material. *Physical Review Letters* 112:1–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.126103>
- Hetherington CJ, Harlov DE (2008) Metasomatic thorite and uraninite inclusions in xenotime and monazite from

- granitic pegmatites, Hidra anorthosite massif, southwestern Norway: Mechanics and fluid chemistry. *American Mineralogist* 93:806–820. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2635>
- Hetherington CJ, Harlov DE, Budzyń B (2010) Experimental metasomatism of monazite and xenotime: Mineral stability, REE mobility and fluid composition. *Mineralogy and Petrology* 99:165–184. <https://doi.org/10.1007/s00710-010-0110-1>
- Hokada T (2001) Feldspar thermometry in ultrahigh-temperature metamorphic rocks: Evidence of crustal metamorphism attaining ~1100 °C in the Archean Napier Complex, East Antarctica. *American Mineralogist* 86:932–938. <https://doi.org/10.2138/am-2001-0718>
- Hokada T, Harley SL (2004) Zircon growth in UHT leucosome: constraints from zircon-garnet rare earth elements (REE) relations in Napier Complex, East Antarctica. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences* 99:180–190. <https://doi.org/10.2465/jmps.99.180>
- Hokada T, Misawa K, Shiraishi K, Suzuki S (2003) Mid to late Archaean (3.3–2.5 Ga) tonalitic crustal formation and high-grade metamorphism at Mt. Riiser-Larsen, Napier Complex, East Antarctica. *Precambrian Research* 127:215–228. [https://doi.org/10.1016/S0301-9268\(03\)00188-8](https://doi.org/10.1016/S0301-9268(03)00188-8)
- Hokada T, Misawa K, Yokoyama K, et al (2004) SHRIMP and electron microprobe chronology of UHT metamorphism in the Napier Complex, East Antarctica: Implications for zircon growth at >1,000 °C. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 147:1–20. <https://doi.org/10.1007/s00410-003-0550-2>
- Holder RM, Hacker BR, Kylander-Clark ARC, Cottle JM (2015) Monazite trace-element and isotopic signatures of (ultra)high-pressure metamorphism: Examples from the Western Gneiss Region, Norway. *Chemical Geology* 409:99–111. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.04.021>
- Holmes A (1913) *The age of the Earth*, Harper & B
- Honig RE (1984) Development of Secondary Ion Mass Spectrometry (Sims): a Retrospective. *Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics* 66:19–46. [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(85\)83018-4](https://doi.org/10.1016/0168-1176(85)83018-4)
- Horie K, Hokada T, Motoyoshi Y, et al (2016) U–Pb zircon geochronology in the western part of the Rayner Complex, East Antarctica. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences* 111:104–117. <https://doi.org/10.2465/jmps.150811>
- Hudson D, Smith GDW, Gault B (2011) Optimisation of mass ranging for atom probe microanalysis and application to the corrosion processes in Zr alloys. *Ultramicroscopy* 111:480–486. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2010.11.007>
- Jaffey AH, Flynn KF, Glendenin LE, et al (1971) Precision measurement of half-lives and specific activities of U235 and U238. *Physical Review C* 4:1889–1906. <https://doi.org/10.1103/PhysRevC.4.1889>
- Jäger E, Hunziker JC (1979) *Lectures in Isotope Geology*
- James PR, Black LP (1981) A review of the structural evolution and geochronology of the Archean Napier Complex of Enderby Land, Australian Antarctic Territory. *Archean geology: Geological Society of Australia Special Publication* 7:71–83
- Janots E, Berger A, Gnos E, et al (2012) Constraints on fluid evolution during metamorphism from U-Th-Pb systematics in Alpine hydrothermal monazite. *Chemical Geology* 326–327:61–71. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.07.014>
- Janots E, Goffé B, Engi M, et al (2006) Evolution of the REE mineralogy in HP–LT metapelites of the Sebide complex, Rif, Morocco: Monazite stability and geochronology. *Lithos* 87:214–234. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2005.06.008>
- Jayananda M, Moyen JF, Martin H, et al (2000) Late Archaean (2550–2520 Ma) juvenile magmatism in the Eastern Dharwar craton, southern India: constraints from geochronology, Nd-Sr isotopes and whole rock geochemistry. *Precambrian Research* 99:225–254
- Jin S, Su H, Qian F, et al (2022) Effects of atom probe analysis parameters on composition measurement of precipitates in an Al-Mg-Si-Cu alloy. *Ultramicroscopy* 235:113495. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2022.113495>
- Johnson TE, Clark C, Taylor RJM, et al (2015) Prograde and retrograde growth of monazite in migmatites: An example from the Nagercoil Block, southern India. *Geoscience Frontiers* 6:. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2014.12.003>
- Joseph C, Fougereuse D, Saxey DW, et al (2021) Xenotime at the Nanoscale: U-Pb Geochronology and Optimisation of Analyses by Atom Probe Tomography. *Geostandards and Geoanalytical Research* 45:443–456. <https://doi.org/10.1111/ggr.12398>
- Kabete J, Groves D, McNaughton N, Dunphy J (2006) The geology, SHRIMP U-Pb geochronology and metallogenic significance of the Ankisatra-Besakay District, Andriamena belt, northern Madagascar. *Journal of African Earth Sciences* 45:87–122. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2006.01.008>
- Kellogg GL, Tsong TT (1980) Pulsed-laser atom-probe field-ion microscopy. *Journal of Applied Physics* 51:1184–1193. <https://doi.org/10.1063/1.327686>
- Kelly NM, Clarke GL, Carson CJ, White RW (2000) Thrusting in the lower crust: Evidence from the Oygarden Islands, Kemp Land, East Antarctica. *Geological Magazine* 137:219–234.

- <https://doi.org/10.1017/S0016756800004027>
- Kelly NM, Clarke GL, Fanning CM (2002) A two-stage evolution of the Neoproterozoic Rayner Structural Episode: New U-Pb sensitive high resolution ion microprobe constraints from the Oygarden Group, Kemp Land, East Antarctica. *Precambrian Research* 116:307–330. [https://doi.org/10.1016/S0301-9268\(02\)00028-1](https://doi.org/10.1016/S0301-9268(02)00028-1)
- Kelly NM, Harley SL (2005) An integrated microtextural and chemical approach to zircon geochronology: Refining the Archaean history of the Napier Complex, east Antarctica. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 149:57–84. <https://doi.org/10.1007/s00410-004-0635-6>
- Kelly NM, Harley SL, Möller A (2012) Complexity in the behavior and recrystallization of monazite during high-T metamorphism and fluid infiltration. *Chemical Geology* 322–323:192–208. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.07.001>
- Kelly TF, Gribb TT, Olson JD, et al (2004) First data from a commercial local electrode atom probe (LEAP). *Microscopy and Microanalysis* 10:373–383
- Kelly TF, Larson DJ (2012) Atom Probe Tomography 2012. *Annual Review of Materials Research* 42:1–31. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070511-155007>
- Kelsey DE (2008) On ultrahigh-temperature crustal metamorphism. *Gondwana Research* 13:1–29
- Kociak M (2007) Introduction à la microscopie électronique. *École thématique de la Société Française de la Neutronique* 12:61–74. <https://doi.org/10.1051/sfn:2007006>
- Kogawa M, Watson EB, Ewing RC, Utsunomiya S (2012) Lead in zircon at the atomic scale. *American Mineralogist* 97:1094–1102. <https://doi.org/10.2138/am.2012.3993>
- Krenn E, Finger F (2004) Metamorphic formation of Sr-apatite and Sr-bearing monazite in a high-pressure rock from the Bohemian Massif. *American Mineralogist* 89:1323–1329
- Krenn E, Putz H, Finger F, Paar WH (2011) Sulfur-rich monazite with high common Pb in ore-bearing schists from the Schellgaden mining district (Tauern Window, Eastern Alps). *Mineralogy and Petrology* 102:51–62. <https://doi.org/10.1007/s00710-011-0170-x>
- Krohe A, Wawzenitz N (2000) Domainal variations of U-Pb monazite ages and Rb-Sr whole-rock dates in polymetamorphic paragneisses (KTB Drill Core, Germany): Influence of strain and deformation mechanisms on isotope systems. *Journal of Metamorphic Geology* 18:271–291. <https://doi.org/10.1046/j.1525-1314.2000.00255.x>
- Kröner A, Hegner E, Collins AS, et al (2000) Age and magmatic history of the Antananarivo block, central Madagascar, as derived from zircon geochronology and Nd isotopic systematics. *American Journal of Science* 300:251–288. <https://doi.org/10.2475/ajs.300.4.251>
- Kröner A, Santosh M, Hegner E, et al (2015) Palaeoproterozoic ancestry of Pan-African high-grade granitoids in southernmost India: Implications for Gondwana reconstructions. *Gondwana Research* 27:1–37. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2014.07.001>
- Kröner A, Santosh M, Wong J (2012) Zircon ages and Hf isotopic systematics reveal vestiges of Mesoproterozoic to Archaean crust within the late Neoproterozoic–Cambrian high-grade terrain of southernmost India. *Gondwana Research* 21:876–886
- Kusiak MA, Dunkley DJ, Wirth R, et al (2015) Metallic lead nanospheres discovered in ancient zircons. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112:4958–4963. <https://doi.org/10.1073/pnas.1415264112>
- Kusiak MA, Kovaleva E, Wirth R, et al (2019) Lead oxide nanospheres in seismically deformed zircon grains. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.07.026>
- Kusiak MA, Whitehouse MJ, Wilde SA, et al (2013a) Mobilization of radiogenic Pb in zircon revealed by ion imaging: Implications for early Earth geochronology. *Geology* 41:291–294. <https://doi.org/10.1130/G33920.1>
- Kusiak MA, Whitehouse MJ, Wilde SA, et al (2013b) Changes in zircon chemistry during archaean UHT metamorphism in the Napier Complex, Antarctica. *American Journal of Science* 313:933–967. <https://doi.org/10.2475/09.2013.05>
- Lanzirotti A, Hanson GN (1996) Geochronology and geochemistry of multiple generations of monazite from the Wepawaug Schist, Connecticut, USA: Implications for monazite stability in metamorphic rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 125:332–340. <https://doi.org/10.1007/s004100050226>
- Larson DJ, Geiser BP, Prosa TJ, et al (2011) Improvements in planar feature reconstructions in atom probe tomography. *Journal of Microscopy* 243:15–30. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2010.03474.x>
- Larson DJ, Geiser BP, Prosa TJ, Kelly TF (2013a) Atom Probe Tomography Spatial Reconstruction: Current Status and Future Directions. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 39:740–741
- Larson DJ, Prosa TJ, Ulfig RM, et al (2013b) Local Electrode Atom Probe Tomography Chapter 7
- Laurent AT, Seydoux-Guillaume AM, Duchene S, et al (2016) Sulphate incorporation in monazite lattice and dating the cycle of sulphur in metamorphic belts. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 171:1–10. <https://doi.org/10.1007/s00410-016-1301-5>

- Lefebvre W, Hernandez-Maldonado D, Moyon F, et al (2015) HAADF-STEM atom counting in atom probe tomography specimens: Towards quantitative correlative microscopy. *Ultramicroscopy* 159:403–412. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2015.02.011>
- Lefebvre W, Vurpillot F, Sauvage X (2016) *Atom Probe Tomography: Put Theory Into Practice*, Academic P. Elsevier, New York
- Lewis JB, Isheim D, Floss C, Seidman DN (2015) 12C/13C-ratio determination in nanodiamonds by atom-probe tomography. *Ultramicroscopy* 159:248–254. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2015.05.021>
- Lobjoie C, Lin W, Trap P, et al (2018) Ultra-high temperature metamorphism recorded in Fe-rich olivine-bearing migmatite from the Khondalite Belt, North China Craton. *Journal of Metamorphic Geology* 36:343–368. <https://doi.org/10.1111/jmg.12295>
- Loi ST, Gault B, Ringer SP, et al (2013) Electrostatic simulations of a local electrode atom probe: The dependence of tomographic reconstruction parameters on specimen and microscope geometry. *Ultramicroscopy* 132:107–113. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2012.12.012>
- Ludwig KR (1998) On the treatment of concordant uranium-lead ages. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62:665–676. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00059-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00059-3)
- Ludwig KR (2000) Decay constant errors in U – Pb concordia-intercept ages. *Chemical Geology* 166:315–318
- Lumpkin GR (1998) Rare-element mineralogy and internal evolution of the Rutherford #2 pegmatite, Amelia County, Virginia: A classic locality revisited. *Canadian Mineralogist* 36:339–353
- Lyon IC, Kusiak MA, Wirth R, et al (2019) Pb nanospheres in ancient zircon yield model ages for zircon formation and Pb mobilization. *Scientific Reports* 9:1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-49882-8>
- Mahan KH, Goncalves P, Williams ML, Jercinovic MJ (2006) Dating metamorphic reactions and fluid flow: Application to exhumation of high-P granulites in a crustal-scale shear zone, western Canadian Shield. *Journal of Metamorphic Geology* 24:193–217. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2006.00633.x>
- Mahan KH, Wernicke BP, Jercinovic MJ (2010) Th-U-total Pb geochronology of authigenic monazite in the Adelaide rift complex, South Australia, and implications for the age of the type Sturtian and Marinoan glacial deposits. *Earth and Planetary Science Letters* 289:76–86. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.10.031>
- Martelat JE, Lardeaux JM, Nicollet C, Rakotondrazafy R (2000) Strain pattern and late Precambrian deformation history in southern Madagascar. *Precambrian Research* 102:1–20. [https://doi.org/10.1016/S0301-9268\(99\)00083-2](https://doi.org/10.1016/S0301-9268(99)00083-2)
- Martelat JE, Randrianasolo B, Schulmann K, et al (2014) Airborne magnetic data compared to petrology of crustal scale shear zones from southern Madagascar: A tool for deciphering magma and fluid transfer in orogenic crust. *Journal of African Earth Sciences* 94:74–85. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2013.07.003>
- Martin AJ, Gehrels GE, DeCelles PG (2007) The tectonic significance of (U,Th)/Pb ages of monazite inclusions in garnet from the Himalaya of central Nepal. *Chemical Geology* 244:1–24. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.05.003>
- McDonald I, Ohnenstetter D, Ohnenstetter M, Vaughan DJ (1999) Palladium oxides in ultramafic complexes near Lavatrafo, Western Andriamena, Madagascar. *Mineralogical Magazine* 63:345–352. <https://doi.org/10.1180/002646199548565>
- Meert JG, Nédélec A, Hall C, et al (2001) Paleomagnetism, geochronology and tectonic implications of the Cambrian-age carion granite, Central Madagascar. *Tectonophysics* 340:1–21. [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(01\)00163-9](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(01)00163-9)
- Meisenkothen F, McLean M, Kalish I, et al (2020) Atom Probe Mass Spectrometry of Uranium Isotopic Reference Materials. *Analytical Chemistry* 92:11388–11395. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c02273>
- Meldrum A, Boatner LA, Weber WJ, Ewing RC (1998) Radiation damage in zircon and monazite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62:2509–2520. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00174-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00174-4)
- Mitchell RJ, Harley SL (2017) Zr-in-rutile resetting in aluminosilicate bearing ultra-high temperature granulites: Refining the record of cooling and hydration in the Napier Complex, Antarctica. *Lithos* 272–273:128–146. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.11.027>
- Moenke-Blankenburg L, Schumann T, Nölte J (1994) Direct solid soil analysis by laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 9:1059–1062. <https://doi.org/10.1039/JA9940901059>
- Montalvo SD, Reddy SM, Saxey DW, et al (2019) Nanoscale constraints on the shock-induced transformation of zircon to reidite. *Chemical Geology* 507:85–95. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.12.039>
- Montel J-M (1986) Experimental determination of the solubility of Ce-monazite in SiO₂-Al₂O₃-K₂O-Na₂O melts at 800 C, 2 kbar, under H₂O-saturated conditions. *Geology* 14:659–662
- Montel J-M, Kornprobst J, Vielzeuf D (2000) Preservation of old U-Th-Pb ages in shielded monazite: Example from the Beni Bousera Hercynian kinzigites (Morocco). *Journal of Metamorphic Geology* 18:335–342. <https://doi.org/10.1046/j.1525-1314.2000.00261.x>
- Montel JM (1993) A model for monazite/melt equilibrium and application to the generation of granitic magmas. *Chemical Geology* 110:127–146. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90250-M](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90250-M)

- Montel JM, Devidal JL, Avignand D (2002) X-ray diffraction study of brabantite-monazite solid solutions. *Chemical Geology* 191:89–104. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00150-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00150-X)
- Montel JM, Foret S, Veschambre M, et al (1996) Electron microprobe dating of monazite. *Chemical Geology* 131:37–53. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(96\)00024-1](https://doi.org/10.1016/0009-2541(96)00024-1)
- Morimoto T, Santosh M, Tsunogae T, Yoshimura Y (2004) Spinel + Quartz association from the Kerala khondalites, southern India: Evidence for ultrahigh-temperature metamorphism. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences* 99:257–278. <https://doi.org/10.2465/jmps.99.257>
- Moser DE, Arcuri GA, Reinhard DA, et al (2019) Decline of giant impacts on mars by 4.48 billion years ago and an early opportunity for habitability. *Nature Geoscience* 12:522–527
- Moser DE, Davis WJ, Reddy SM, et al (2009) Zircon U-Pb strain chronometry reveals deep impact-triggered flow. *Earth and Planetary Science Letters* 277:73–79. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.09.036>
- Motoyoshi Y, Hensen BJ (1989) Sapphirine-quartz-orthopyroxene symplectites after cordierite in the Archaean Napier Complex, Antarctica: evidence for a counterclockwise P-T path? *European Journal of Mineralogy* 1:467–472. <https://doi.org/10.1127/ejm/1/3/0467>
- Moutanabbir O, Isheim D, Seidman DN, et al (2011) Ultraviolet-laser atom-probe tomographic three-dimensional atom-by-atom mapping of isotopically modulated Si nanoscopic layers. *Applied Physics Letters* 98:1–4. <https://doi.org/10.1063/1.3531816>
- Müller EW (1951) Das Feldionenmikroskop. *Zeitschrift für Physik* 131:136–142
- Müller EW (1956) Field desorption. *Physical Review* 102:618–624. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.102.618>
- Müller EW, Panitz JA, McLane SB (1968) The atom-probe field ion microscope. *Review of Scientific Instruments* 39:83–86
- Müller W (2003) Strengthening the link between geochronology, textures and petrology. *Earth and Planetary Science Letters* 206:237–251
- Nandakumar V, Harley SL (2000) A reappraisal of the pressure-temperature path of granulites from the Kerala Khondalite Belt, southern India. *The Journal of Geology* 108:687–703
- Narayan K, Prosa TJ, Fu J, et al (2012) Chemical mapping of mammalian cells by atom probe tomography. *Journal of Structural Biology* 178:98–107. <https://doi.org/10.1016/j.jsb.2011.12.016>
- Nasdala L, Wenzel M, Vavra G, et al (2001) Metamictisation of natural zircon: Accumulation versus thermal annealing of radioactivity-induced damage. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 141:125–144. <https://doi.org/10.1007/s004100000235>
- Nédélec A, Paquette JL, Antonio P, et al (2016) A-type stratoid granites of Madagascar revisited: Age, Source and links with the breakup of Rodinia. *Precambrian Research* 280:231–248. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2016.04.013>
- Nédélec A, Stephens EW, Fallick AE (1995) The Panafrican stratoid granites of Madagascar: alkaline magmatism in a post-collisional extensional setting. *Journal of Petrology* 36:1367–1391
- Nemchin AA, Horstwood MSA, Whitehouse MJ (2013) High-spatial-resolution geochronology. *Elements* 9:31–37. <https://doi.org/10.2113/gselements.9.1.31>
- Ni Y, Hughes JM, Mariano AN (1995) Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures. *American Mineralogist* 80:21–26. <https://doi.org/0003-004X/95/0102-0021>
- Nicollet C (1990) Crustal evolution of the granulites of Madagascar. In: *Granulites and crustal evolution*. pp 291–310
- Nicollet C (1988) *Metabasites granulitiques, anorthosites et roches associées de la croûte inférieure - Exemples pris à Madagascar et dans le Massif Central français - Arguments en faveur d'un métamorphisme associé à l'extension lithosphérique*. Thèse
- Ouchani S, Dran JC, Chaumont J (1997) Evidence of ionization annealing upon helium-ion irradiation of pre-damaged fluorapatite. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 132:447–451. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(97\)00407-2](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(97)00407-2)
- Panitz JA (1973) The 10 cm atom probe. *Review of Scientific Instruments* 44:1034–1038
- Paquette JL, Goncalves P, Devouard B, Nicollet C (2004) Micro-drilling ID-TIMS U-Pb dating of single monazites: A new method to unravel complex poly-metamorphic evolutions. Application to the UHT granulites of Andriamena (North-Central Madagascar). *Contributions to Mineralogy and Petrology* 147:110–122. <https://doi.org/10.1007/s00410-003-0549-8>
- Paquette JL, Nédélec A (1998) A new insight into Pan-African tectonics in the East-West Gondwana collision zone by U-Pb zircon dating of granites from central Madagascar. *Earth and Planetary Science Letters* 155:45–56. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(97\)00205-7](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(97)00205-7)
- Paquette JL, Tiepolo M (2007) High resolution (5 µm) U-Th-Pb isotope dating of monazite with excimer laser ablation (ELA)-ICPMS. *Chemical Geology* 240:222–237. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.02.014>
- Parrish RR (1990) U-Pb dating of monazite and its application to geological problems. *Canadian Journal of Earth Sciences* 27:1431–1450. <https://doi.org/10.1139/e90-152>
- Patterson C (1956) Age of meteorites and the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 10:275–286

Acta 10:230–237

- Patterson C, Tilton G, Inghral M (1955) Age of the Earth. *Science* 121:69–75
- Peterman EM, Reddy SM, Saxey DW, et al (2019) Nanoscale processes of trace element mobility in metamorphosed zircon. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 174:. <https://doi.org/10.1007/s00410-019-1631-1>
- Peterman EM, Reddy SM, Saxey DW, et al (2016) Nanogeochronology of discordant zircon measured by atom probe microscopy of Pb-enriched dislocation loops. *Science Advances* 2:. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1601318>
- Peterman EM, Reddy SM, Saxey DW, et al (2021) Trace-element segregation to dislocation loops in experimentally heated zircon. *American Mineralogist* 106:1971–1979. <https://doi.org/10.2138/am-2021-7654>
- Peucat JJ, Mahabaleswar B, Jayananda M (1993) Age of younger tonalitic magmatism and granulitic metamorphism in the South Indian transition zone (Krishnagiri area); comparison with older Peninsular gneisses from Gorur-Hassan area. *Journal of Metamorphic Geology* 11:879–888
- Piazolo S, La Fontaine A, Trimby P, et al (2016) Deformation-induced trace element redistribution in zircon revealed using atom probe tomography. *Nature Communications* 7:1–7. <https://doi.org/10.1038/ncomms10490>
- Piller J, Haasen P (1982) Atom probe field ion microscopy of a FeNiB glass. *Acta Metallurgica* 30:1–8
- Pin C (1979) GEOCHRONOLOGIE U - Pb ET MICROTTECTONIQUE DES SERIES METAMORPHIQUES ANTE - STEPHANIENNES DE L'AUBRAC ET DE LA REGION DE MARVEJOLS (MASSIF CENTRAL). 103
- Podor R, Cuney M (1997) Experimental study of Th-bearing LaPO₄(780°C, 200 MPa): Implications for monazite and actinide orthophosphate stability. *American Mineralogist* 82:765–771. <https://doi.org/10.2138/am-1997-7-815>
- Podor R, Cuney M, Nguyen Trung C (1995) Experimental study of the solid solution between monazite-(La) and (Ca_{0.5}U_{0.5})PO₄ at 780°C and 200MPa. *American Journal of Science* 80:1261–1268
- Poitrasson F, Chenery S, Bland DJ (1996) Contrasted monazite hydrothermal alteration mechanisms and their geochemical implications. *Earth and Planetary Science Letters* 145:79–96. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(96\)00193-8](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(96)00193-8)
- Poitrasson F, Chenery S, Shepherd TJ (2000) Electron microprobe and LA-ICP-MS study of monazite hydrothermal alteration: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64:3283–3297. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00433-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00433-6)
- Pršek J, Ondrejka M, Bačík P, et al (2010) Metamorphic-hydrothermal ree minerals in the Bacúch magnetite deposit, western carpathians, Slovakia: (Sr,S)-Rich monazite-(Ce) and Nd-dominant hingganite. *Canadian Mineralogist* 48:81–94. <https://doi.org/10.3749/canmin.48.1.81>
- Putnis A (2009) Mineral Replacement Reactions. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 70:87–124. <https://doi.org/10.2138/rmg.2009.70.3>
- Putnis A (2002) Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms. *Mineralogical Magazine* 66:689–708. <https://doi.org/10.1180/0026461026650056>
- Putnis C V., Tsukamoto K, Nishimura Y (2005) Direct observations of pseudomorphism: Compositional and textural evolution at a fluid-solid interface. *American Mineralogist* 90:1909–1912. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1990>
- Pyle JM, Spear FS (2003) Four generations of accessory-phase growth in low-pressure migmatites from SW New Hampshire. *American Mineralogist* 88:338–351. <https://doi.org/10.2138/am-2003-2-311>
- Pyle JM, Spear FS, Wark DA, et al (2005) Contributions to precision and accuracy of monazite microprobe ages. *American Mineralogist* 90:547–577. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1340>
- Rafiuiddin MR, Seydoux-Guillaume AM, Deschanel X, et al (2020) An in-situ electron microscopy study of dual ion-beam irradiated xenotime-type ErPO₄. *Journal of Nuclear Materials* 539:152265. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152265>
- Rapp RP, Watson EB (1986) Monazite solubility and dissolution kinetics: implications for the thorium and light rare earth chemistry of felsic magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 94:304–316. <https://doi.org/10.1007/BF00371439>
- Rasolomanana E, Andriamirado LC, Randrianja R, Ratemiarimino A (2010) Analyse et interprétation des données aéromagnétiques et spectrométriques de la région d'Andriamena. *Madamines* 1:1–14
- Reddy SM, Saxey DW, Rickard WDA, et al (2020) Atom Probe Tomography: Development and Application to the Geosciences. *Geostandards and Geoanalytical Research* 44:5–50. <https://doi.org/10.1111/ggr.12313>
- Reddy SM, van Riessen A, Saxey DW, et al (2016) Mechanisms of deformation-induced trace element migration in zircon resolved by atom probe and correlative microscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 195:158–170. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.09.019>
- Rickard WDA, Reddy SM, Saxey DW, et al (2020) Novel Applications of FIB-SEM-Based ToF-SIMS in Atom

- Probe Tomography Workflows. Microscopy and Microanalysis 1–8. <https://doi.org/10.1017/S1431927620000136>
- Rigutti L, Vurpillot F, Lefebvre W, Vella A (2019) La sonde atomique tomographique. Reflets de la physique 4–10. <https://doi.org/10.1051/refdp/201962004>
- Roig JY, Tucker RD, Delor C, et al (2012) Carte Géologique de la République de Madagascar à 1/1,000,000. Ministère des Mines, PGRM, Antananarivo, République de Madagascar 1:
- Rout SS, Heck PR, Isheim D, et al (2017) Atom-probe tomography and transmission electron microscopy of the kamacite–taenite interface in the fast-cooled Bristol IVA iron meteorite. *Meteoritics and Planetary Science* 52:2707–2729. <https://doi.org/10.1111/maps.12988>
- Rubatto D, Chakraborty S, Dasgupta S (2013) Timescales of crustal melting in the Higher Himalayan Crystallines (Sikkim, Eastern Himalaya) inferred from trace element-constrained monazite and zircon chronology. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 165:349–372. <https://doi.org/10.1007/s00410-012-0812-y>
- Rustad JR (2015) Interaction of rhyolite melts with monazite, xenotime, and zircon surfaces. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 169:1–8. <https://doi.org/10.1007/s00410-015-1142-7>
- Salpêtreur I, Martel-Jantin B, Rakotomanana D (1995) Pt and Pd mobility in ferrallitic soils of the West Andriamena area (Madagascar). Evidence of a supergene origin of some Pt and Pd minerals. *Chronique de la recherche minière* 520:27–45
- Sandiford M (1985) The origin of retrograde shear zones in the Napier Complex; implications. *Multiple deformation in ductile and brittle rocks* 7:477–488
- Sandiford M, Wilson CJL (1983) The geology of the Fyfe Hills - Khmara Bay region, Enderby land
- Sandiford M, Wilson CJL (1984) The structural evolution of the Fyfe Hills-Khmara Bay region, Enderby Land, East Antarctica. *Australian Journal of Earth Sciences* 31:403–426. <https://doi.org/10.1080/08120098408729301>
- Santosh M, Maruyama S, Sato K (2009) Anatomy of a Cambrian suture in Gondwana: Pacific-type orogeny in southern India? *Gondwana Research* 16:321–341. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2008.12.012>
- Santosh M, Morimoto T, Tsutsumi Y (2006) Geochronology of the khondalite belt of Trivandrum Block, southern India: electron probe ages and implications for Gondwana tectonics. *Gondwana Research* 9:261–278
- Saxey DW, Moser DE, Piazzolo S, et al (2018) Atomic worlds: Current state and future of atom probe tomography in geoscience. *Scripta Materialia* 148:115–121. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.11.014>
- Schaltegger U, Schmitt AK, Horstwood MSA (2015) U-Th-Pb zircon geochronology by ID-TIMS, SIMS, and laser ablation ICP-MS: Recipes, interpretations, and opportunities. *Chemical Geology* 402:89–110. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.02.028>
- Schärer U, Hamet J, Allègre CJ (1984) The Transhimalaya (Gangdese) plutonism in the Ladakh region: a UPb and RbSr study. *Earth and Planetary Science Letters* 67:327–339. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(84\)90172-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(84)90172-9)
- Schoene B (2014) U-Th-Pb Geochronology
- Schoene B, Condon DJ, Morgan L, McLean N (2013) Precision and Accuracy in Geochronology. *Elements* 9:19–24
- Schoene B, Crowley JL, Condon DJ, et al (2006) Reassessing the uranium decay constants for geochronology using ID-TIMS U-Pb data. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70:426–445. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.09.007>
- Schwarz TM, Weikum EM, Meng K, et al (2020) Field evaporation and atom probe tomography of pure water tips. *Scientific Reports* 10:1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-77130-x>
- Seydoux-Guillaume A-M (2011) Les effets de l'irradiation dans les minéraux et leurs conséquences en géochronologie. HDR
- Seydoux-Guillaume AM, Bingen B, Paquette JL, Bosse V (2015) Nanoscale evidence for uranium mobility in zircon and the discordance of U-Pb chronometers. *Earth and Planetary Science Letters* 409:43–48. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.10.044>
- Seydoux-Guillaume AM, Fougerouse D, Laurent AT, et al (2019) Nanoscale resetting of the Th/Pb system in an isotopically-closed monazite grain: A combined atom probe and transmission electron microscopy study. *Geoscience Frontiers*. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.09.004>
- Seydoux-Guillaume AM, Goncalves P, Wirth R, Deutsch A (2003) Transmission electron microscope study of polyphase and discordant monazites: Site-specific specimen preparation using the focused ion beam technique. *Geology* 31:973–976. <https://doi.org/10.1130/G19582.1>
- Seydoux-Guillaume AM, Montel JM, Bingen B, et al (2012) Low-temperature alteration of monazite: Fluid mediated coupled dissolution-precipitation, irradiation damage, and disturbance of the U-Pb and Th-Pb chronometers. *Chemical Geology* 330–331:140–158. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.07.031>
- Seydoux-Guillaume AM, Paquette JL, Wiedenbeck M, et al (2002a) Experimental resetting of the U-Th-Pb systems in monazite. *Chemical Geology* 191:165–181. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00155-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00155-9)
- Seydoux-Guillaume AM, Wirth R, Deutsch A, Schärer U (2004) Microstructure of 24-1928 Ma concordant

- monazites; implications for geochronology and nuclear waste deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68:2517–2527. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.10.042>
- Seydoux-Guillaume AM, Wirth R, Nasdala L, et al (2002b) An XRD, TEM and Raman study of experimentally annealed natural monazite. *Physics and Chemistry of Minerals* 29:240–253. <https://doi.org/10.1007/s00269-001-0232-4>
- Seydoux-Guillaume AM, Bingen B, Bosse V, et al (2018a) Transmission Electron Microscope Imaging Sharpens Geochronological Interpretation of Zircon and Monazite. *Microstructural Geochronology* 1360:1357–1360
- Seydoux-Guillaume AM, Deschanel X, Baumier C, et al (2018b) Why natural monazite never becomes amorphous: experimental evidence for alpha selfhealing. *American Mineralogist* 103:824–827. <https://doi.org/10.2138/am-2018-6447>
- Shabeer KP, Satish-Kumar M, Armstrong R, Buick IS (2005) Constraints on the timing of Pan-African granulite-facies metamorphism in the Kerala Khondalite Belt of southern India: SHRIMP mineral ages and Nd isotopic systematics. *The Journal of Geology* 113:95–106
- Shannon RD (1976) Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A* 32:768–771. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001563>
- Shazia JR, Harlov DE, Suzuki K, et al (2015) Linking monazite geochronology with fluid infiltration and metamorphic histories: Nature and experiment. *Lithos* 236–237. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2015.08.008>
- Sheraton JW (1987) Geology of Enderby Land and western Kemp Land, Antarctica. Bureau of Mineral Resources, Geology and Geophysics, Bulletin 223:51
- Sheraton JW, Black LP (1982) Geochemistry and geochronology of proterozoic tholeiite dykes of east antarctica: evidence for mantle metasomatism. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 78:305–317. <https://doi.org/10.1007/BF00398925>
- Sheraton JW, Offe LA, Tingey RJ, Ellis DJ (1980) Enderby Land, Antarctica—an unusual Precambrian high-grade metamorphic terrain. *Journal of the Geological Society of Australia* 27:1–18. <https://doi.org/10.1080/00167618008729114>
- Skrzypek E, Sakata S, Sorger D (2020) Alteration of magmatic monazite in granitoids from the Ryoke belt (SW Japan): Processes and consequences. *American Mineralogist* 105:538–554. <https://doi.org/10.2138/am-2020-7025>
- Smith HA, Giletti BJ (1997) Lead diffusion in monazite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61:1047–1055. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00396-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00396-1)
- Soulet S, Carpena J, Chaumont J, et al (2001) Simulation of the α -annealing effect in apatitic structures by He-ion irradiation: Influence of the silicate/phosphate ratio and of the OH-/F- substitution. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 184:383–390. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(01\)00764-9](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)00764-9)
- Spear FS, Pyle JM (2002) Apatite, monazite, and xenotime in metamorphic rocks (in Phosphates; geochemical, geobiological, and materials importance). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 48:293–335. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.7>
- Speicher CA, Pimbley WT, Attardo MJ, et al (1966) Observation of vacancies in the field-ion microscope. *Physics letters* 23:194–196
- Stacey JS, Kramers JD (1975) Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth and Planetary Science Letters* 26:207–221. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(75\)90088-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(75)90088-6)
- Suzuki K, Adachi M (1991) Precambrian Tsubonosawa provenance and Silurian metamorphism of the paragneiss in the South Kitakami terrane, Northeast Japan, revealed by the chemical Th-U-total Pb isochron ages of monazite, zircon and xenotime. *geochemical Journal* 25:357–376
- Suzuki K, Adachi M, Kajizuka I (1994) Electron microprobe observations of Pb diffusion in metamorphosed detrital monazites. *Earth and Planetary Science Letters* 128:391–405. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(94\)90158-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(94)90158-9)
- Suzuki K, Kato T (2008) CHIME dating of monazite, xenotime, zircon and polycrase: Protocol, pitfalls and chemical criterion of possibly discordant age data. *Gondwana Research* 14:569–586. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2008.01.005>
- Suzuki S, Arima M, Williams IS, et al (2006) Thermal History of UHT Metamorphism in the Napier Complex, East Antarctica: Insights from Zircon, Monazite, and Garnet Ages. *The Journal of Geology* 114:65–84. <https://doi.org/10.1086/498100>
- Tadokoro H, Tsunogae T, Santosh M (2008) Metamorphic P-T path of the eastern Trivandrum Granulite Block, southern India: Implications for regional correlation of lower crustal fragments. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences* 103:279–284. <https://doi.org/10.2465/jmps.080110>
- Tang L, Pan M, Tsunogae T, et al (2018) Cordierite-bearing granulites from Ihozy, southern Madagascar: Petrology, geochronology and regional correlation of suture zones in Madagascar and India. *Geoscience*

- Frontiers. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.05.014>
- Tang X, Li QL, Zhang B, et al (2020) The chemical state and occupancy of radiogenic pb, and crystallinity of rw-1 monazite revealed by xps and tem. *Minerals* 10:1–13. <https://doi.org/10.3390/min10060504>
- Taylor RJM, Clark C, Harley SL, et al (2017) Interpreting granulite facies events through rare earth element partitioning arrays. *Journal of Metamorphic Geology* 35:759–775. <https://doi.org/10.1111/jmg.12254>
- Tera F, Wasserburg GJ (1972) U-Th-Pb systematics in three Apollo 14 basalts and the problem of initial Pb in lunar rocks. *Earth and Planetary Science Letters* 14:281–304
- Terry MP, Robinson P, Hamilton MA, Jercinovic MJ (2000) Monazite geochronology of UHP and HP metamorphism, deformation, and exhumation Nordøyane, Western Gneiss Region, Norway. *American Mineralogist* 85:1651–1664. <https://doi.org/10.2138/am-2000-11-1208>
- Teufel S, Heinrich W (1997) Partial resetting of the U-Pb isotope system in monazite through hydrothermal experiments: An SEM and U-Pb isotope study. *Chemical Geology* 137:273–281. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(96\)00161-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(96)00161-1)
- Thompson K, Lawrence D, Larson DJ, et al (2007) In situ site-specific specimen preparation for atom probe tomography. *Ultramicroscopy* 107:131–139. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2006.06.008>
- Tomascak PB, Krogstad EJ, Walker RJ (1996) U-Pb Monazite Geochronology of Granitic Rocks from Maine : Implications for Late Paleozoic Tectonics in the Northern Appalachians. *The Journal of Geology* 104:185–195
- Townsend KJ, Miller CF, D’Andrea JL, et al (2001) Low temperature replacement of monazite in the Ireteba granite, Southern Nevada: Geochronological implications. *Chemical Geology* 172:95–112. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00238-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00238-2)
- Tucker RD, Ashwal LD, Handke MJ, et al (1999) U-Pb geochronology and isotope geochemistry of the Archean and proterozoic rocks of north-central Madagascar. *Journal of Geology* 107:135–153. <https://doi.org/10.1086/314337>
- Tucker RD, Roig JY, Delor C, et al (2011a) Neoproterozoic extension in the greater dharwar craton: A reevaluation of the “betsimisaraka suture” in madagascar. *Canadian Journal of Earth Sciences* 48:389–417. <https://doi.org/10.1139/E10-034>
- Tucker RD, Roig JY, Macey PH, et al (2011b) A new geological framework for south-central Madagascar, and its relevance to the “out-of-Africa” hypothesis. *Precambrian Research* 185:109–130. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2010.12.008>
- Tucker RD, Roig JY, Moine B, et al (2014) A geological synthesis of the Precambrian shield in Madagascar. *Journal of African Earth Sciences* 94:9–30. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2014.02.001>
- Turuani M, Seydoux-Guillaume A-M, Laurent A, et al (2021) Origin of U-Th-Pb isotopic disturbance in discordant monazite from UHT context (Napier Complex, East Antarctica) resolved by Atom Probe Tomography. In: Goldschmidt2021 abstracts. European Association of Geochemistry, France, p 6002
- Utsunomiya S, Palenik CS, Valley JW, et al (2004) Nanoscale occurrence of Pb in an Archean zircon. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68:4679–4686. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.04.018>
- Valley JW, Bohlen SR, Essene EJ, Lamb W (1990) Metamorphism in the adirondacks: II. The role of fluids. *Journal of Petrology* 31:555–596. <https://doi.org/10.1093/petrology/31.3.555>
- Valley JW, Cavosie AJ, Ushikubo T, et al (2014) Hadean age for a post-magma-ocean zircon confirmed by atom-probe tomography. *Nature Geoscience* 7:219–223. <https://doi.org/10.1038/ngeo2075>
- Valley JW, Reinhard DA, Ushikubo T, et al (2015) Nano- and micro-geochronology in Hadean and Archean zircons by atom-probe tomography and SIMS: New tools for old minerals. *American Mineralogist* 100:1355–1377. <https://doi.org/10.2138/am-2015-5134>
- Van Acherbergh E (2001) Data reduction software for LA-ICP-MS. *Laser Ablation-ICP-mass spectrometry in the earth sciences: principles and applications* 239–243
- Van Emden B, Thornber MR (1997) the Incorporation of Actinides and Xenotime in Monazite From Placer Deposits. *Canadian Journal of Earth Sciences* 35:95–104
- Vance D, Müller W, Villa IM (2003) Geochronology: linking the isotopic record with petrology and textures - an introduction. *Geological Society, London, Special Publications* 220:1–24
- Varga J, Raimondo T, Daczko NR, Adam J (2020) Experimental alteration of monazite in granitic melt: Variable U–Th–Pb and REE mobility during melt-mediated coupled dissolution-precipitation. *Chemical Geology* 544:119602. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119602>
- Verberne R, Reddy SM, Saxey DW, et al (2020) The geochemical and geochronological implications of nanoscale trace-element clusters in rutile. *Geology* XX:1–5. <https://doi.org/10.1130/g48017.1>
- Vermeesch P (2018) IsoplotR: A free and open toolbox for geochronology. *Geoscience Frontiers* 9:1479–1493. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.04.001>
- Villa-Vialaneix N, Montel J-M, Seydoux-Guillaume A-M (2013) NiLeDAM: Monazite Datation for the NiLeDAM Team. R Package Version 0.1. <http://niledam.r-forge.r-project.org>, Accessed 12th Jun 2018
- Villa IM, Williams ML (2013) Geochronology of metasomatic events. *Metasomatism and the chemical*

- transformation of rock 171–202
- Vurpillot F, Bostel A, Blavette D (2000a) Trajectory overlaps and local magnification in three-dimensional atom probe. *Applied Physics Letters* 76:3127–3129. <https://doi.org/10.1063/1.126545>
- Vurpillot F, Bostel A, Cadel E, Blavette D (2000b) The spatial resolution of 3D atom probe in the investigation of single-phase materials. *Ultramicroscopy* 84:213–224. [https://doi.org/10.1016/S0304-3991\(00\)00035-8](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(00)00035-8)
- Vurpillot F, Gault B, Geiser BP, Larson DJ (2013) Reconstructing atom probe data: A review. *Ultramicroscopy* 132:19–30
- Vurpillot F, Gruber M, Da Costa G, et al (2011) Pragmatic reconstruction methods in atom probe tomography. *Ultramicroscopy* 111:1286–1294
- Vurpillot F, Oberdorfer C (2015) Modeling Atom Probe Tomography: A review. *Ultramicroscopy* 159:202–216. <https://doi.org/10.1016/j.ultramicro.2014.12.013>
- Wanderkaa N, Glatzel U (1995) Chemical composition measurements of a nickel-base superalloy by atom probe field ion microscopy. *Materials Science and Engineering* 203:69–74
- Waugh AR, Boyes ED, Southon MJ (1976) Investigations of field evaporation with a field-desorption microscope. *Surface Science* 61:109–142. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(76\)90411-8](https://doi.org/10.1016/0039-6028(76)90411-8)
- Wawrzenitz N, Krohe A, Baziotis I, et al (2015) LASS U-Th-Pb monazite and rutile geochronology of felsic high-pressure granulites (Rhodope, N Greece): Effects of fluid, deformation and metamorphic reactions in local subsystems. *Lithos* 232:266–285. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2015.06.029>
- Wawrzenitz N, Krohe A, Rhede D, Romer RL (2012) Dating rock deformation with monazite: The impact of dissolution precipitation creep. *Lithos* 134–135:52–74. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2011.11.025>
- Wei Y, Varanasi RS, Schwarz T, et al (2021) Machine-learning-enhanced time-of-flight mass spectrometry analysis. *Patterns* 2:100192. <https://doi.org/10.1016/j.patter.2020.100192>
- Wendt I, Carl C (1991) The statistical distribution of the mean squared weighted deviation. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section* 86:275–285. [https://doi.org/10.1016/0168-9622\(91\)90010-T](https://doi.org/10.1016/0168-9622(91)90010-T)
- Wetherill GW (1963) Discordant Uranium-Lead Ages II Discordant ages resulting from diffusion of Lead and Uranium. *Journal of Geophysical Research* 68:2957–2965
- Wetherill GW (1956) Discordant uranium-lead ages. *Eos, Transactions American Geophysical Union* 37:320–326
- White LF, Darling JR, Moser DE, et al (2017) Atomic-scale age resolution of planetary events. *Nature Communications* 8:1–6. <https://doi.org/10.1038/ncomms15597>
- White LF, Kizovski T V., Tait KT, et al (2018) Nanoscale chemical characterisation of phase separation, solid state transformation, and recrystallization in feldspar and maskelynite using atom probe tomography. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 173:1–13
- White LF, Moser DE, Tait KT, et al (2019) Crystallization and impact history of a meteoritic sample of early lunar crust (NWA 3163) refined by atom probe geochronology. *Geoscience Frontiers* 10:1841–1848. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.11.005>
- White LF, Tait KT, Kamo SL, et al (2020) Highly accurate dating of micrometre-scale baddeleyite domains through combined focused ion beam extraction and U-Pb thermal ionization mass spectrometry (FIB-TIMS). *Geochronology* 2:177–186. <https://doi.org/10.5194/gchron-2-177-2020>
- White LT, Ireland TR (2012) High-uranium matrix effect in zircon and its implications for SHRIMP U–Pb age determinations. *Chemical Geology* 306:78–91
- Whitehouse MJ, Kusiak MA, Wirth R, Ravindra Kumar GR (2017) Metallic Pb nanospheres in ultra-high temperature metamorphosed zircon from southern India. *Mineralogy and Petrology* 111:467–474. <https://doi.org/10.1007/s00710-017-0523-1>
- Whitehouse MJ, Ravindra Kumar GR, Rimša A (2014) Behaviour of radiogenic Pb in zircon during ultrahigh-temperature metamorphism: An ion imaging and ion tomography case study from the Kerala Khondalite Belt, southern India. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 168:1–18. <https://doi.org/10.1007/s00410-014-1042-2>
- Williams DB, Carter CB (2013) *Book on Electron Microscopy*
- Williams IS, Compston W, Black LP, et al (1984) Unsupported radiogenic Pb in zircon: a cause of anomalously high Pb–Pb, U–Pb and Th–Pb ages. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 88:322–327. <https://doi.org/10.1007/BF00376756>
- Williams ML, Jercinovic MJ (2002) Microprobe monazite geochronology: Putting absolute time into microstructural analysis. *Journal of Structural Geology* 24:1013–1028. [https://doi.org/10.1016/S0191-8141\(01\)00088-8](https://doi.org/10.1016/S0191-8141(01)00088-8)
- Williams ML, Jercinovic MJ, Harlov DE, et al (2011) Resetting monazite ages during fluid-related alteration. *Chemical Geology* 283:218–225. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.01.019>
- Williams ML, Jercinovic MJ, Hetherington CJ (2007) Microprobe Monazite Geochronology: Understanding Geologic Processes by Integrating Composition and Chronology. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 35:137–175. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.35.031306.140228>
- Williams ML, Jercinovic MJ, Terry MP (1999) Age mapping and dating of monazite on the electron microprobe:

- Implications for thermo-tectonic analysis of metamorphic rocks. *Geology* 27:1023–1026. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1999\)027<1023](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1999)027<1023)
- Wintsch RP, Yi K (2002) Dissolution and replacement creep: A significant deformation mechanism in mid-crustal rocks. *Journal of Structural Geology* 24:1179–1193. [https://doi.org/10.1016/S0191-8141\(01\)00100-6](https://doi.org/10.1016/S0191-8141(01)00100-6)
- Wu YF, Fougereuse D, Evans K, et al (2019) Gold, arsenic, and copper zoning in pyrite: A record of fluid chemistry and growth kinetics. *Geology* 47:641–644. <https://doi.org/10.1130/G46114.1>
- Wyckoff RWG (1963) *Crystal Structures*, 2nd edn. Interscience, New York
- Zhou JL, Li XH, Tang GQ, et al (2018) New evidence for a continental rift tectonic setting of the Neoproterozoic Imorona-Itsindro Suite (central Madagascar). *Precambrian Research* 306:94–111. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2017.12.029>
- Zhu XK, O’Nions RK (1999) Zonation of monazite in metamorphic rocks and its implications for high temperature thermochronology: A case study from the Lewisian terrain. *Earth and Planetary Science Letters* 171:209–220. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(99\)00146-6](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(99)00146-6)
- Zhu XK, O’Nions RK, Belshaw NS (1994) Dating of granulite facies metamorphism and depletion: SIMS chronometry of micron-scale monazite inclusion in garnet. *Mineralogical Magazine* 58A:1004–1005
- Zhu XK, O’Nions RK, Gibb AJ (1998) SIMS analysis of U-Pb isotopes in monazite: Matrix effects. *Chemical Geology* 144:305–312. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(97\)00140-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(97)00140-X)