



HAL
open science

L'ORIGINE ET L'HISTOIRE DE LA SÉRIE SPILITIQUE D'ERQUY (Côtes du Nord). Arguments isotopiques (Sr, Ar) et géochimie des éléments en traces.

François Martineau

► **To cite this version:**

François Martineau. L'ORIGINE ET L'HISTOIRE DE LA SÉRIE SPILITIQUE D'ERQUY (Côtes du Nord). Arguments isotopiques (Sr, Ar) et géochimie des éléments en traces.. Géochimie. Université de Rennes 1976. Français. NNT: . tel-01757921

HAL Id: tel-01757921

<https://insu.hal.science/tel-01757921>

Submitted on 4 Apr 2018

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.



L'ORIGINE ET L'HISTOIRE DE LA SÉRIE

SPILITIQUE D'ERQUY (Côtes du Nord)

Arguments isotopiques (Sr, Ar) et géochimie des éléments en traces.

François MARTINEAU

RENNES 1976



Série : C
N° d'Ordre : 326
N° de série 108



INSTITUT de GÉOLOGIE de RENNES	
Numero d'inventaire Bibliothèque	1222

*Clavé à MARTINEAU
en Thèse*

THESE

présentée

devant l'Université de Rennes
U.E.R. "Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

le titre de DOCTEUR en TROISIEME CYCLE

Spécialité : GEOLOGIE

L'ORIGINE ET L'HISTOIRE DE LA SERIE SPILITIQUE D'ERQUY (Côtes du Nord) :
Arguments isotopiques (Sr, Ar) et géochimie des éléments en traces.

Soutenue le 2 avril 1976 devant la Commission d'Examen

M.M. COGNÉ,	Président de Jury
AUVRAY, CANTAGREL HAMEURT, VIDAL,	Examineurs

Qu'il me soit permis de remercier ici,
bien vivement, tous ceux qui, à des
titres très divers, ont participé à
l'élaboration de ce travail et sans
qui ce mémoire n'aurait sans doute
jamais pu paraître.

- SOMMAIRE -

INTRODUCTION	p. 1
Ière Partie : LE CADRE GEOLOGIQUE, L'HISTORIQUE DES TRAVAUX, SPILITES ET SPILITISATION	
Chapitre I : Le cadre géologique et l'historique des travaux	4
Chapitre II : Spilites et Spilitisation	7
1 - Définition	7
2 - Les hypothèses génétiques	9
2.1 La paragenèse spilitique est primaire	
2.2 La paragenèse spilitique est secondaire	
Chapitre III : Discussion à propos des spilites d'Erquy	11
Chapitre IV : Analyse aux rayons X de la fraction fine de la série sédimentaire	12
IIe Partie : NATURE ET ORIGINE DES SPILITES D'ERQUY : APPORT DE LA GEOCHIMIE DES ELEMENTS EN TRACE	
Introduction	14
Chapitre 1 : Les résultats analytiques	15
Chapitre 2 : Les différenciations internes aux "pillows"	16
1 - Description pétrographique des coulées	16
2 - Analyse des varioles à la microsonde électronique et par diffraction X	17
3 - Les différenciations géochimiques	18
4 - Hypothèse d'une altération par l'eau de mer	19
5 - Hypothèse d'une altération par des saumures de type Mer Rouge	20
6 - Hypothèse d'une métasomatose potassique	20
7 - Expériences d'Orville	21
Chapitre 3 : Conséquences : Nature et origine des spilites d'Erquy	22
1 - La consanguinité des différents termes pétrographiques	22
2 - Position géotectonique de ce volcanisme et nature du magma	22
Conclusions	26

IIIe Partie : L'AGE DE LA SERIE D'ERQUY : APPORT DE LA METHODE RUBIDIUM-STRONTIUM	
Chapitre 1 : La série spilitique	28
Chapitre 2 : L'âge du granite d'Yffiniac. Conséquences.	30
Chapitre 3 : Analyse des illites de la série sédimentaire	31
IVe Partie : L'HISTOIRE POST-MISE EN PLACE : L'APPORT DE LA METHODE POTASSIUM-ARGON	
A - FONDEMENTS DE LA METHODE	34
Chapitre 1 : Généralités sur la méthode K-Ar	34
1 - La loi de la transformation radioactive	34
2 - La radioactivité du potassium	35
3 - Les équations de l'âge conventionnel	35
Chapitre 2 : La diffusion	37
1 - Théorie de la diffusion	37
2 - Etudes en laboratoire de la diffusion	38
2.1 Expériences de chauffage linéaire	
2.2 Expériences de chauffage par paliers de température	
Chapitre 3 : Isochrones K-Ar : Avantages et limites	41
1 - Le diagramme "isochrone"	42
2 - Le diagramme "argon-initial"	44
3 - Avantages et limites des méthodes de résolutions graphiques	45
3.1 Les avantages	
3.2 Les limites	
B - APPLICATION A LA SERIE D'ERQUY ET AUX FILONS DOLERITIQUES	49
Chapitre 1 : Les résultats analytiques obtenus par la méthode K-Ar	49
1 - La série spilitique d'Erquy	49
2 - Le filon doléritique	51
Chapitre 2 : Un apport de potassium	52
1 - Action de l'eau de mer	52
2 - Une métasomatose potassique	53

Chapitre 3 : Une perte d'argon	54
1 - Perte d'argon par diffusion continue	54
1.1 Action de l'eau de mer	
1.2 Flux thermique régional par simple enfouissement	
1.3 Discussion	
2 - Une perte d'argon par diffusion épisodique	57
2.1 Un métamorphisme thermique	
2.2 Une dévitrification	
2.3 Un événement tectonique	
CONCLUSIONS	64
Références bibliographiques	
Annexe I : Technologie et méthodologie du dosage du potassium et de l'argon	
Annexe II : Dosage des éléments en traces par spectrométrie de masse à étincelle.	

INTRODUCTION ET PLAN DE TRAVAIL.

La série spilitique d'Erquy, située en Bretagne septentrionale, était considérée classiquement, depuis Ch. BARROIS (1895-1932-1939), comme le stratotype du Briovérien inférieur (Graindor, 1957 ; Cogné, 1962).

L'âge ordovicien inférieur obtenu sur cette série par la méthode rubidium strontium en isochrone de roches totales a été interprété comme celui de l'épanchement volcanique (Vidal et al., 1971 ; Auvray et al., 1972). La signification de cet âge a été contestée (Brown et Roach, 1972), mais confirmée par la micropaléontologie (Deunff et al., 1973). Elle pose le problème d'une tectonique calédonienne dans ces régions, qui serait responsable de la verticalisation de cette série, dans la mesure où celle-ci est recouverte en discordance par les grès rouges d'Erquy et de Fréhel (ceux-ci étant rapportés au Dévonien inférieur et moyen. Cogné, 1963 ; Bonhomme et al., 1966). Au centre du débat se trouve le problème de la paragenèse spilitique qui est considérée, ici, comme primaire (Auvray, 1969 ; Auvray et Hameurt, 1971, 1973, 1974) ou d'origine métamorphique (Brown et Roach, 1972).

A ces questions, d'ordres pétrographique, géochimique, géochronologique et d'histoire régionale, il nous est apparu que deux approches nouvelles, la méthode potassium - argon et la géochimie des éléments en traces, étaient en mesure d'apporter des éléments de réponse.

En effet, les premières mesures obtenues par la méthode K-Ar (Leutwein, 1968) laissaient entrevoir l'existence d'excès d'argon radiogénique, ce qui présentait le double intérêt de confirmer le caractère primaire de la paragenèse et d'analyser ce volcanisme à la lumière des études récentes sur l'argon magmatique des basaltes océaniques.

D'autre part, la géochimie des éléments en traces peu mobiles, en particulier des terres rares, permettait d'envisager une meilleure connaissance, non seulement de la nature et de l'origine du magma de ces spilites, mais aussi de la position géotectonique de ce volcanisme ordovicien.

Dans une première partie, sera donc évoqué l'historique des travaux sur l'origine et la chronologie de cette série dans le contexte régional ; les définitions de spilite et spilitisation primaire ou secondaire y seront également résumées.

La deuxième partie permettra de préciser la nature et l'origine de ce magma à l'aide de la géochimie des éléments en traces.

Puis dans une troisième partie seront regroupées les nouvelles données géologiques et géochronologiques Rb-Sr sur l'âge du volcanisme, de la spilitisation éventuelle, et de la sédimentation.

Enfin, la quatrième partie traitera des informations nouvelles fournies par la méthode K-Ar.

Une part essentielle de ce travail a consisté à mettre en route une chaîne d'analyse isotopique de l'argon. Par souci de clarté, tous les détails technologiques et méthodologiques sont reportés dans l'annexe I. Dans l'annexe II, on trouvera la procédure de l'analyse des éléments en traces par spectrométrie de masse à étincelle.

1ère PARTIE

**LE CADRE GEOLOGIQUE, L'HISTORIQUE DES TRAVAUX
SPILITES ET SPILITISATION**

Chapitre 1

LE CADRE GEOLOGIQUE ET L'HISTORIQUE DES TRAVAUX

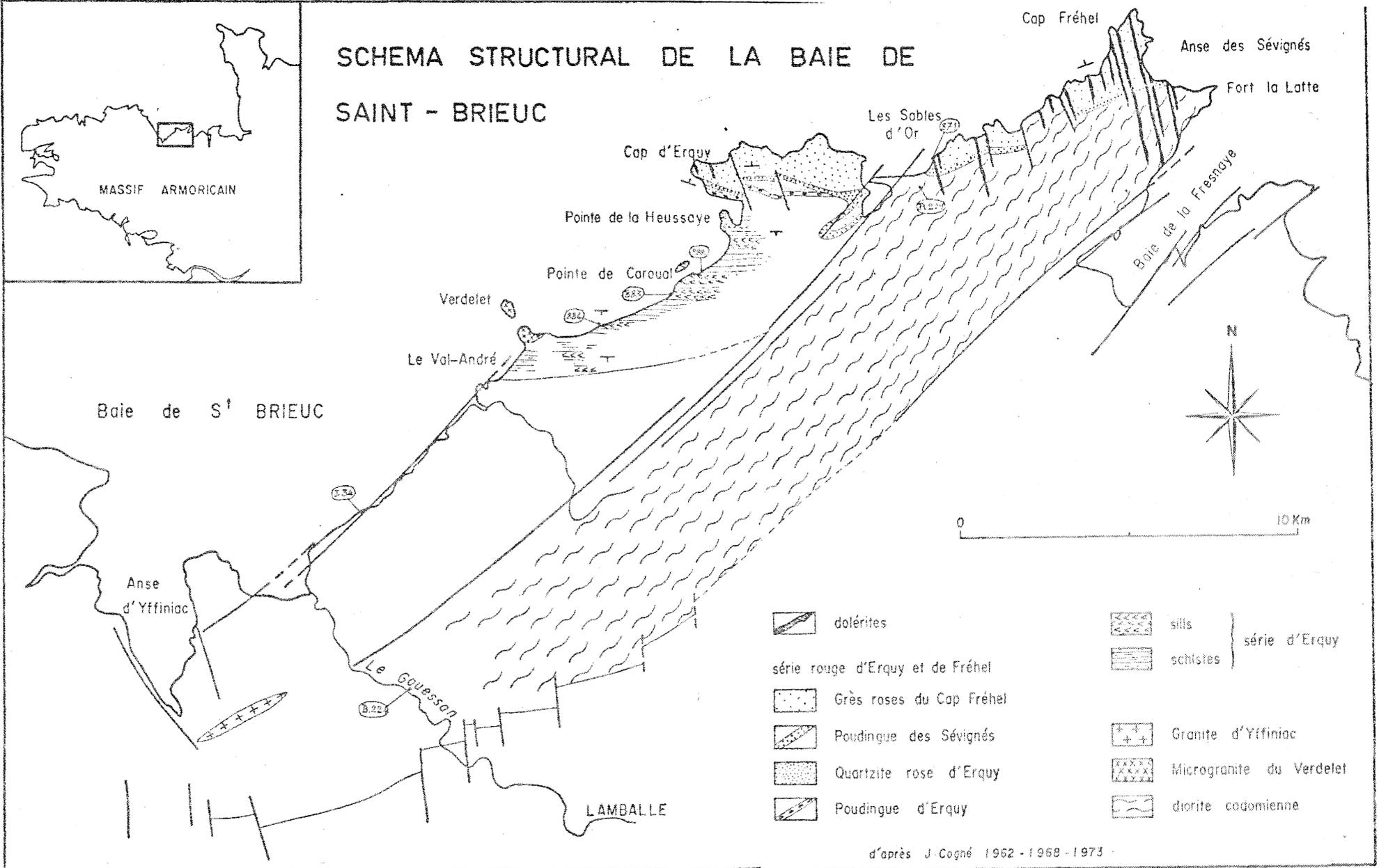
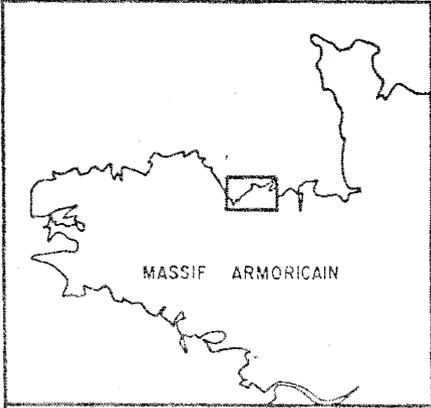
La série volcano-sédimentaire d'Erquy, située en Bretagne septentrionale, affleure le long de la côte rocheuse du flanc Est de la baie de Saint-Brieuc, de Jospinet à la pointe de la Heussaye (Fig. 1 et 2).

Elle est réduite à de minces bandes tectoniques de direction NE-SW, limitées à l'Ouest par la Baie de St Brieuc et à l'Est par le horst dioritique de Coëtmieux-Fort-la-Latte. Dans l'état actuel des connaissances, ces deux ensembles sont recouverts en discordance par les formations rouges, subhorizontales, d'Erquy et de Fréhel au Nord, elles-mêmes recoupées par de nombreux filons doléritiques orientés N-S. Cette discordance, certaine pour le horst dioritique, est plus douteuse en ce qui concerne la série verte d'Erquy.

C'est plus particulièrement la partie de la série d'Erquy affleurant du Val-André à la pointe de La Heussaye qui fait l'objet de cette étude.

Du point de vue pétrographique et géochimique, cette formation volcanique, accompagnée d'une sédimentation grésopélitique, et non métamorphique, présente les caractères d'une série spilitique (paragenèse de basse température : albite, chlorite, épidote, calcite, minéraux opaques, ± pyroxènes). Les études pétrographiques ont mis en évidence les différenciations au niveau de la série spilites - kérophyres, ou des différents sills ou coulées, et enfin entre le coeur et la bordure variolitique des coussins (Barrois, 1932 ; Auvray, 1967, 1969). Ces caractères ont été confirmés par la géochimie des éléments majeurs : affinités des différents termes de cet ensemble, différenciations potassiques et sodiques au niveau des couples coeur - bordure de coussins, variations des teneurs en Ca au sein d'un sill différencié (superposition de spilites à clinopyroxènes et de spilites albite-chloritiques), enrichissement des sédiments en Na au voisinage des sills (Auvray et Hameurt, 1971, 1973).

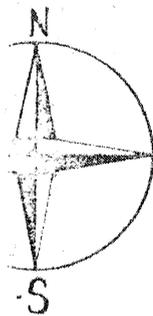
SCHEMA STRUCTURAL DE LA BAIE DE SAINT - BRIEUC



d'après J. Cogné 1962 - 1968 - 1973

POINTE DE LA HEUSSAYE

0 100 200 m.



LA MANCHE

Légende

- / failles visibles (F^v)
- / faille supposée (F^s)
- Filons de diorite à phénocristaux
- Filons à composition d'orthopyroxène
- Tufs
- Tufs et schistes
- Schistes spilitiques au contact des dykes
- Schistes avec parfois gres feldspathiques
- Hyaloclastite
- Pillow lavas (ciment basaltique)
- Pillow lavas (ciment andésitique)
- Spilites (schistes)

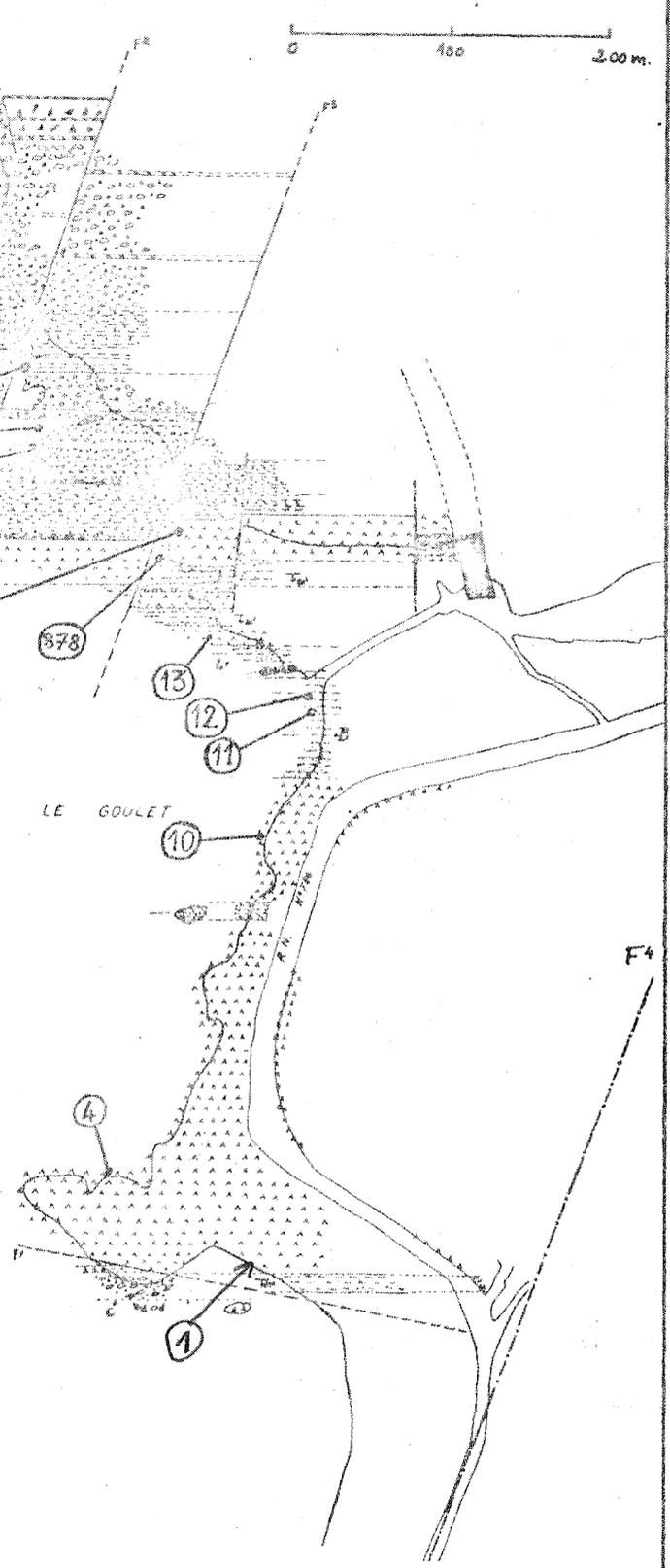


Figure 2
Esquisse géologique de la pointe de la Heussaye
(in B. Auvray, 1968).
les chiffres correspondent aux numéros d'analyses cités dans le texte.

Du point de vue structural, la série orientée E-W, apparaît stratifiée, monoclinale, sub-verticale ou à fort pendage sud. Les critères de polarité qui apparaissent tant dans les coulées (forme des coussins) que dans les niveaux pyroclastiques (figures de sédimentation), ont permis de situer la base de cette série au Sud et le sommet au Nord (Auvray, 1967).

Des failles senestres N 20° affectant l'ensemble et le découpant en panneaux, rendent malaisée l'estimation de la puissance de cette série.

Notons enfin qu'une schistosité de fracture N 70°, donc oblique par rapport à la stratification, semble liée au déplacement des panneaux les uns par rapport aux autres lors du développement de ces failles (Jeanette, 1971).

A la suite de Barrois (1895, 1932) et de Barrois, Pruvost et Waterlot (1939), Graindor (1957) et Cogné (1962) rapportaient la série d'Erquy au Briovérien inférieur. Cette position stratigraphique devait être confirmée par les mesures radiométriques sur roches totales donnant un âge de 700-750 M.A. en K-Ar (Leutwein, 1968).

Mais des mesures géochronologiques en Rb-Sr effectuées sur la série volcanique (sills, "pillow-lavas", filons kéraatophyriques) de la pointe de la Heussaye, ont donné en isochrone de roches totales un âge de 466 ± 10 M.A. (avec $\lambda^{87}\text{Rb} = 1,47 \cdot 10^{-11} \text{an}^{-1}$) qui a été interprété comme l'âge de l'épanchement du matériel volcanique (Vidal et al., 1971 ; Auvray et al., 1972). La signification de cet âge, qui correspond à l'ordovicien inférieur, a été contestée, en particulier par Brown et Roach (1972).

Par la suite, la découverte d'une microfaune constituée de chitinozoaires et d'acritarches, dans les niveaux volcano-sédimentaires interstratifiés entre les coulées, a confirmé le bien fondé de l'interprétation de l'âge obtenu (Deunff et al., 1973).

D'autre part, nous avons pu montrer très récemment, à l'aide de la méthode U-Pb sur zircons, que la diorite de Coëtmieux - Fort-la-Latte, considérée comme le type du Pentévrien (Cogné, 1959, 1964), est en réalité un magmatisme d'âge cadomien (Vidal et al., 1974). Or, la série d'Erquy est transgressive sur ce socle dioritique (Cogné, 1959), ce qui confirme donc son âge paléozoïque.

Les séries rouges d'Erquy et de Fréhel sont rapportées au Dévonien inférieur et moyen (Cogné, 1963), comme les mesures géochronologiques effectuées sur les fractions fines d'Erquy et de Bréhec l'ont confirmé : 373 ± 12 M.A. (avec $\lambda^{87}\text{Rb} = 1,47 \cdot 10^{-11} \text{an}^{-1}$) (Bonhomme et al., 1966) ; cependant, Chauris (1972) pense que ces formations sont homologues aux Grès armoricains de l'Arenig. Ces grès rouges sont affectés par un réseau de fractures de direction N 20°, morcelant également les nombreux filons de dolérites, et dont le rejeu est attribué à l'Hercynien (Jeannette, 1971).

Enfin, les filons de dolérites N-S recoupent les Grès rouges et les formations sous-jacentes, mais jamais les granites hercyniens, du moins dans cette partie de la Bretagne Nord. Ils scellent ainsi son histoire magmatique (Jeannette, 1971). Des mesures radiométriques en K-Ar ont donné 350-380 M.A. et ainsi permis de les attribuer au Dévonien moyen et supérieur (Leutwein, et al., 1972).

En résumé, le problème posé par ces spilites, leur âge et leur origine, se trouve au coeur de la chronologie des événements qui se sont produits dans cette région. C'est pourquoi nous allons commencer par préciser ce que sont ces spilites avant de tenter d'en retrouver l'origine, la position géotectonique et l'histoire post-volcanique.

Chapitre 2

SPILITES ET SPILITISATION

Précisons tout d'abord qu'il ne s'agit là que d'un bref rappel des définitions et des hypothèses de genèse proposées par différents auteurs.

Le terme de spilite fut introduit par Brongniart (1827) qui en distinguait cinq types. Dans les travaux de Rosenbush (1908), il était employé pour désigner les diabases anciennes, finement grenues, par opposition aux basaltes considérés comme leurs équivalents récents.

Dans les dernières décennies se sont fait jour deux écoles principales à propos du mode de genèse des roches dénommées spilites. Pour les uns, ces roches se forment par cristallisation primaire d'un magma (Lehmann, 1949a, b ; Vuagnat, 1946, 1949a, b ; Vallance, 1960, 1974 ; Navebski, 1964 ; Amstutz, 1968 ; Rocci et Juteau, 1968 ; Juteau, 1971 ; Juteau et Rocci, 1974 ; Auvray et Hameurt, 1971, 1973, 1974). D'autres (principalement l'école anglo-saxonne) considèrent que des roches basaltiques acquièrent le caractère spilitique secondairement, c'est-à-dire postérieurement à leur mise en place et à leur cristallisation (Perrin et Roubault, 1941 ; Korhjinisky, 1963 ; Cann, 1969 ; Hekinian, 1971 ; Hughes, 1972).

Nous allons donc définir le terme de "spilite" avant de rappeler rapidement les deux séries d'argumentations.

I. DEFINITION.

Selon G.G. Amstutz (1968), les spilites sont des roches volcaniques de composition minéralogique et chimique relativement constante dans leur ensemble. Elles sont caractérisées par une paragenèse de basse température où l'on observe principalement de l'albite, de la chlorite, de l'épidote, de la calcite, des oxydes métalliques, parfois du quartz, ainsi que la présence occasionnelle de clinopyroxène.

Les spilites se différencient nettement des basaltes par les grandes variations de leurs textures et de leurs structures, ce qui entraîne d'importants problèmes d'échantillonnage.

Au plan de la géochimie des éléments majeurs, les spilites se distinguent des basaltes (tholéïtes continentales) principalement par une teneur en Na_2O , et parfois, comme à Erquy, de celle en K_2O . Cette originalité peut se caractériser par le rapport $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ dont les valeurs, de l'ordre de 3 à 5 pour les basaltes, peuvent décroître jusqu'à l'unité pour les spilites (tableau n° 1).

Par contre, si les teneurs en TiO_2 sont du même ordre de grandeur dans ces deux types de roches, celles en éléments volatils, H_2O et CO_2 surtout, sont considérables dans les spilites : à basse température et en présence de fortes quantités d'eau, le Ca n'entre pas dans la constitution d'un plagioclase, il sert essentiellement à la formation de calcite, et ce d'autant plus aisément que la teneur en CO_2 du magma est élevée. L'eau entre pour l'essentiel dans le réseau des chlorites.

C'est ainsi que Amstutz (1968) propose que le terme de "spilite" soit réservé aux roches volcaniques de composition chimique citée ci-dessus. De plus, chaque minéral doit présenter ses formes géométriques propres, c'est-à-dire que les textures observées sont primaires ; en d'autres termes, les minéraux observés ne résultent pas de la recristallisation de minéraux plus anciens (le plagioclase étant remplacé par l'albite et l'épidote et le clinopyroxène par la chlorite, etc...). Les roches ne possédant pas ces différentes caractéristiques primaires doivent être appelées des metabasaltes ou des métaspilites.

En conclusion, les spilites, qui sont caractérisées par leur paragenèse de basse température et leurs textures primaires variées, doivent leur originalité à leur richesse en sodium et à la phase fluide très importante qui les distingue des basaltes, et qui est à l'origine des nombreuses hypothèses qui ont été proposées quant à leur genèse.

	1	2	3
SiO ₂	51,22	50,83	53,65
TiO ₂	3,32	2,03	1,90
Al ₂ O ₃	13,66	14,07	14,14
Fe ₂ O ₃	12,04	10,88	12,51
MnO	0,25	0,18	0,20
MgO	4,55	6,34	4,52
CaO	6,89	10,42	5,05
Na ₂ O	4,93	2,23	4,13
K ₂ O	0,75	0,82	0,88
P ₂ O ₅	0,29	0,23	-
H ₂ O + CO ₂	2,82	0,91	2,88
CaO	1,21	3,42	1,01
Na ₂ O + K ₂ O			

TABLEAU N° 1 : Comparaison des compositions chimiques moyennes et des rapports CaO/Na₂O + K₂O des

- 1 - Moyenne de 19 spilites (N. Sundius, *geol. Mag.*, Vol. 67, P. 9, 1930) dans Turner and Verhoogen (1960), P. 262.
- 2 - Moyenne de 137 basaltes tholéitiques (Nockolds, 1954) dans *Handbook of Geochemistry I*, P. 233.
- 3 - Moyenne de 26 échantillons d'Erquy (coeurs de coussins, sills albite-chloritiques, sills à clinopyroxène), d'après Auvray et Hameurt (1971).

II. LES HYPOTHESES GENETIQUES.

Au-delà de la définition donnée pour les spilites et basée sur leur paragenèse, il subsiste deux groupes principaux d'hypothèses concernant leur genèse :

- cristallisation primaire de la paragenèse spilitique
- acquisition de cette paragenèse de basse température lors d'un phénomène secondaire, c'est-à-dire postérieurement à l'épanchement, à la solidification et au refroidissement de la lave.

II.1. La paragenèse spilitique est primaire.

Ce premier grand groupe réunit toutes les hypothèses qui attribuent la formation de ces roches au magma lui-même ou à l'action des fluides qui en proviennent. Elles peuvent se subdiviser en deux sous-groupes différents :

- les spilites se forment par cristallisation d'un magma spilitique ayant acquis ses caractères au sein d'une chambre magmatique dans laquelle il a pu se différencier à partir d'un magma basaltique.

- La phase fluide très abondante provoque un métasomatisme deutéritique contemporain de la mise en place, c'est-à-dire une altération auto-hydrothermale d'un magma basaltique, rendant ainsi impossible la cristallisation de paragenèses de haute température ou provoquant leur déstabilisation immédiate. Il n'apparaît plus, dès lors, que des minéraux de basse température (chlorites, calcite), symptomatiques de la richesse en éléments volatils et qui sont donc primaires, de même que les textures qu'ils dessinent.

II.2. La paragenèse spilitique est secondaire.

Cette seconde série d'hypothèses, la plus communément invoquée, fait appel à un agent extérieur au magma ou à un phénomène postérieur à la consolidation. Elles peuvent être regroupées sous trois rubriques principales :

- théorie des metabasaltes : les spilites sont considérées comme des basaltes recristallisés soit lors d'un métamorphisme régional,

soit même par recristallisation diagénétique postérieure à l'épanchement, au cours du simple enfouissement de la série volcanique.

- théorie d'une métasomatose postérieure à la consolidation : des solutions étrangères au magma, principalement sodiques, provoquent le lessivage du Ca qui est remplacé par du Na ; un plagioclase sodique (albite) prend la place, par conséquent, du plagioclase calcique (labrador primitif) ; les minéraux ferro-magnésiens sont également déstabilisés : en particulier, les pyroxènes se transforment en chlorite.

- théorie des échanges avec l'eau de mer : la diffusion ascendante d'eau de mer emprisonnée dans les sédiments et les volcanites lors de l'épanchement puis expulsée au cours de la compaction rend ainsi possible le piégeage du sodium dans les roches ; ces dernières acquièrent, de cette manière, le caractère spilitique.

On remarquera pour finir qu'il semble difficile d'aboutir à un accord entre ces deux séries d'hypothèses génétiques, car la définition même des spilites n'est pas suffisamment rigoureuse et a tendance à varier avec les auteurs.

Chapitre 3

DISCUSSION A PROPOS DES SPILITES D'ERQUY

La série spilitique d'Erquy, définie comme telle par sa paragenèse de basse température et ses textures typiquement primaires (Auvray, 1967, 1969), a aussi fait l'objet d'une étude de géochimie des éléments majeurs (Auvray et Hameurt, 1971, 1973, 1974).

Nous pouvons résumer les principaux arguments de ces auteurs :

1 - Ce sont des spilites car la paragenèse fondamentale à albite et chlorite que l'on observe de la base au sommet de la série, et même dans les termes kérophyriques tardifs, est de ce point de vue typique. La composition chimique (richesse en alcalins par rapport à CaO, hautes teneurs en éléments volatils) est également caractéristique des spilites.

2 - Les textures observées sont en relation avec le mode de mise en place : lorsque cette dernière est intrusive, le refroidissement est lent, la texture est grenue ou doléritique ; lorsqu'il s'agit d'épanchement sous-marin, le refroidissement rapide provoque l'apparition de textures vitreuses, arborescentes, perlitiques, etc... et le développement de microlites très typiques d'une croissance rapide (microlites d'albite cavernueuses, à extrémités fourchues). Pour ces auteurs, de telles textures sont incompatibles avec des figures de recristallisations métamorphiques.

3 - Dans aucun de ces termes, il n'y a de témoins d'une paragenèse antérieure à celle observée.

4 - Les phénomènes de différenciation annexes (sills à clinopyroxènes et sills albite-chloritiques, ou bien entre le coeur et la bordure des coussins) sont contemporains de la mise en place du magma. En effet, ces phénomènes de différenciations annexes ont été mis en évidence par les diagrammes géochimiques sur les éléments majeurs (Auvray et Hameurt, 1971, 1973).

Ces mêmes phénomènes sont, de plus, contemporains de la mise en place, puisqu'il est possible d'observer les fragments de coussins différenciés emballés dans la brèche (hyaloclastite) qui marque le sommet de la zone d'affleurement de la série.

En résumé, selon ces auteurs, la paragenèse telle qu'on l'observe actuellement a été acquise au plus tard au moment de la mise en place et lors du refroidissement : il s'agit donc bien d'une paragenèse primaire. A noter que dans les sédiments associés à ces volcanites, notamment au niveau des sills, on ne remarque pas de traces d'un métamorphisme suffisant pour provoquer la transformation d'anciens basaltes en spilites ou metabasalts.

Ainsi, si notre propos n'est pas de remettre en cause le caractère primaire de ces spilites, il nous a paru intéressant d'en compléter l'information par une étude plus fine basée sur la géochimie des éléments en traces et la géochimie isotopique. En effet, la consanguinité des différents termes pétrographiques et la connaissance de l'époque de la différenciation géochimique est essentielle à toute conclusion d'une étude géochronologique sur une série dont l'origine et l'âge sont controversés.

Chapitre 4

ANALYSE AUX RAYONS X DE LA FRACTION FINE DE LA SERIE SEDIMENTAIRE.

Dans le but de compléter l'information qu'il est possible d'obtenir à partir des roches sédimentaires associées à la série volcanique, d'Erquy, nous avons analysé en rubidium - strontium les illites de ces sédiments.

La fraction argileuse inférieure à 2μ a été séparée (1) sur cinq échantillons : l'un provenant de Jospinet (531), un autre de la pointe de Caroual (882), deux de la pointe de la Heussaye, prélevés entre les sills et non métamorphiques à l'observation en lames minces (191 et 192).

(1) Je voudrais remercier ici M.M. Clauer et Bonhomme, du Centre de Sédimentologie et de Géochimie de la Surface à Strasbourg, qui ont bien voulu procéder à la séparation, à l'analyse aux Rayons X de la fraction fine $< 2 \mu$, et discuter l'interprétation des résultats.

Le cinquième (876) provient d'un niveau volcano-sédimentaire (tuffite) interstratifié entre les coulées (fig. 1 et 2).

Mais avant d'entreprendre l'étude Rb-Sr de ces fractions fines, celles-ci ont été analysées aux rayons X, afin de préciser leur composition minéralogique et la cristallinité des illites. Les résultats sont reportés dans le tableau 2.

La particularité de ces résultats se situe au niveau de la présence simultanée d'interstratifiés, de smectite (montmorillonite), et d'illite ayant une cristallinité qui se situe à la limite de l'anchizone et de l'épizone.

Cependant, des études récentes montrent que cette association est tout à fait compatible avec une évolution thermodynamique qui placerait cette série sédimentaire dans l'anchizone.

Illite	Chlorite	Smectite	Interstratifiés	Indice de cristallinité des illites
581 (J34) 80	15	25	-	3,0
882 50	35		($^{14}_C$ - $^{14}_S$) 15	3,3
191 (11) 80	10		($^{14}_C$ - $^{14}_S$) 10	3,6
192 (1a) 55	20	-	($^{14}_C$ - $^{14}_S$) 25	3,3
876	100		-	-

Tableau 2 : Résultats des analyses minéralogiques, par rayons X, de la fraction fine <2 μ , et de la cristallinité des illites (par rayons X).

Les indices de cristallinité des illites sont donnés d'après l'échelle de Dunoyer (1962).

Les chiffres indiquent le pourcentage de chaque minéral.

2ème PARTIE

<p>NATURE ET ORIGINE DES SPILITES D'EROUY ; APPORT DE LA GEOCHIMIE DES ELEMENTS EN TRACE.</p>

Introduction.

De grands progrès ont été réalisés ces dernières années dans la connaissance des lois du comportement des éléments en trace au cours des principaux processus pétrographiques (fusion partielle, cristallisation fractionnée).

Ces progrès portent sur la théorie (Gast, 1968 ; Shaw, 1970), mais d'un point de vue plus pratique, on est sur le point d'aboutir à une caractérisation des différents types de magmas suivant leur position géotectonique.

Ces travaux, sur lesquels il n'est pas utile de s'étendre ici, ont porté essentiellement sur la géochimie isotopique du strontium et la géochimie des éléments "incompatibles", (Green et Ringwood, 1967) tels que K, Rb, Ti, Zr, Ba, Sr, Y, Nb, et les terres rares.

Il s'agit principalement des travaux de Schilling (1971), Jakes et Gill (1970), Jakes et White (1972), Cann (1970), Hart S.R. et al (1970, 1972), Pearce et Cann (1971). Un des résultats les plus remarquables est la possibilité de distinguer les trois types de volcanismes tholéitiques que sont les tholéites - des dorsales médio-océaniques,
- des arcs insulaires,
- des points chauds.

Nous montrerons plus loin quels sont les diagrammes que ces différents auteurs ont utilisé pour caractériser ces magmatismes.

Une fois ce travail réalisé, il était extrêmement tentant d'appliquer cela aux volcanismes anciens de manière à en déceler les affinités et de faciliter ainsi l'étude des socles sous l'angle de la tectonique globale.

Toute une série de travaux dans cette optique ont paru très récemment, en particulier sur des volcanites basiques paléozoïques des Iles Britanniques (Bloxam et Lewis, 1972 ; Wilkinson et Cann, 1974) et sur le volcanisme archéen (Hart et al. 1970, 1972).

Une des applications les plus intéressantes, concerne le problème des ophiolites : plusieurs études de Pearce et Cann (1971, 1973), Montigny et al. (1973), Allègre et al. (1973), Bottinga et al. (1973) ont confirmé, sur des critères de traces, les affinités de ces complexes avec le volcanisme tholéitique des dorsales océaniques, affinités qui avaient été suggérées par Moores et Vine (1971) entre autres.

CHAPITRE 1

LES RESULTATS ANALYTIQUES

Dans le cadre de ce travail, il nous a paru utile de caractériser l'association de notre série spilite-keratophyre. Nous avons sélectionné 25 échantillons dont 8 pour les Terres Rares et 21 pour Ba, Sr, Y, Zr.

La détermination des éléments a été réalisée par spectrométrie de masse à étincelles, par la Société ANAPHYC (Lannion - Côtes du Nord) (procédure décrite dans l'annexe II) et par fluorescence X et dilution isotopique au Centre Armoricaïn d'Etude Structurale des Socles.

Nous nous sommes adressés à des éléments auxquels leur caractère peu ionique confère une grande stabilité, au moins jusque dans le "green-schist-facies". Il s'agit des terres rares, de l'yttrium, du zirconium, du niobium, auxquels on a ajouté, en dépit de leur plus grande mobilité, le baryum et le césium. Les résultats sont reportés dans les tableaux 3 et 3bis.

On sait qu'il existe plusieurs modes de représentation des teneurs en terres rares. On peut considérer différents rapports ou bien représenter les teneurs en fonction des numéros atomiques. Mais la loi de Oddo-Harkins, selon laquelle les éléments à numéros atomiques pairs sont plus abondants que les impairs, et qui est particulièrement bien vérifiée dans le cas des lanthanides, s'exprime par une représentation en dents de scies. De là, l'habitude de diviser les teneurs observées par celles des météorites chondritiques, opération qui se traduit par un lissage.

Les résultats sont reportés sous cette forme dans le diagramme de la figure 3. Il leur a été joint dans l'encart ceux obtenus dans les mêmes conditions sur deux échantillons de la série spilitique briovérienne de Guilben (Paimpol) ainsi que ceux obtenus par Jakes et al. (1970) sur les spilites du Protérozoïque supérieur de Bohême, habituellement rapprochées des spilites d'Erquy.

Les résultats obtenus appellent plusieurs séries de réflexions sur :

- Les différenciations internes aux "pillows",
- la consanguinité des différents termes pétrographiques,
- la position géotectonique de ce volcanisme, et la nature du magma.

CHAPITRE 2.

LES DIFFERENCIATIONS INTERNES AUX "PILLOWS".

1) Description pétrographique des coulées.

Les coulées sont localisées à la partie supérieure de la coupe observable (figure 2) à la pointe de la Heussaye. Toutes possèdent le débit caractéristique en pillows : ceux-ci sont très identifiables par la dimension, la forme, le grain et la matière qui les cimente. Cependant, les coussins possèdent systématiquement une structure concentrique et leur bordure est variolitique. Auvray (1967, 1969) en a donné la description pétrographique suivante :

- La partie principale, massive, a typiquement une texture arborescente, elle est aussi parfois porphyrique à phénocristaux peu nombreux d'albite ou plus rarement de clinopyroxènes. La paragenèse comporte : albite et chlorite prédominantes ; quartz, épidote, magnétite (et pyroxènes) sont constants mais inégalement abondants. A l'approche de la zone externe, la texture perd ses caractères typiques, mais conserve la même paragenèse. Accidentellement, les pillows sont parsemées d'amygdales, correspondant à des cavités emplies de calcite, de quartz, de chlorite, de pyrite et d'albite.

- La zone corticale externe, épaisse de 3 à 6 cm, est nettement individualisée et macroscopiquement très distincte. Des varioles blanches criblent la mésostase vert sombre. Elles sont constituées de fibres rayonnantes de feldspath potassique. Entre elles, le ciment est essentiellement chloriteux, il s'y ajoute un peu de sphène, de calcite et de magnétite.

Echantillons	28	33	25	26	34	35	10	878	Chondrites	PGN	GN1b
Eléments											
Cs	-	0,2	0,84	1,7	0,75	0,7	0,9	0,9	-	-	-
Ba	388	740	68	3 360	1 420	2 134	610	467	6,3	76	108
La	21	43	28	27	28	31	33	21	0,30	10	18
Ce	34	59	62	56	57	62	76	40,5	0,84	21	3
Nd	18	32	39	33	31,6	40	51	22	0,58	17	26
Sm	4,5	9,3	8	7,7	6,3	8,5	9	7	0,21	5	5
Eu	1,5	2,3	2,8	4,8	2,4	4	3	2,5	0,074	1,2	1,7
Gd	9,5	16	11	11	13	13	17	11	0,32	5	5
Tb	-	1,7	1,6	2,8	2,1	2	1,8	1,7	0,049	-	-
Dy	4,5	10,4	8	8	6,3	10	11	7	0,31	3	5,5
Ho	-	1,5	1,8	1,6	1,4	1,5	2,6	1,5	0,064	-	-
Er	3,5	9,3	6,5	6,6	5,2	8	9	5,5	0,31	4,5	3
Tm	-	2,3	-	-	-	-	--	--	0,025	-	-
Yb	2,8	5,8	3,7	4,2	3,1	5	4	2,8	0,17	1,6	1,6
Lu	0,26	1,5	0,6 ₅	0,6	1,0	0,7	0,95	0,6	0,031	0,4	0,4
Y	44	50	56 48(FX)	52 52(FX)	36 26(FX)	44 32(FX)	80 67(FX)	43	1,8	23	22
Zr	248	340	206 202(FX)	200 230(FX)	202 156(FX)	174 149(FX)	323 290(FX)	156	-	62,5	57
Nb	6	15	11	11	8,4	10,5	16	8	-	1,8	7,5
La-Lu, Y	144	244	253	218	197	232	305	169	-	90	91
$\frac{La-Eu}{Gd-Lu, Y}$	1,23	1,48	1,24	1,44	1,76	1,69	1,30	1,23	-	1,39	1,43
La/Yb	7,5	7,4	7,6	6,4	9	6,2	8,2	7,5	-	6,3	11,2
Y/Nb	7,3	3,3	5	4,7	4,3	4,2	5	5,4	-	12,8	3

Tableau 3 : Concentrations (en $\mu\text{g/g}$) en terres rares, yttrium, niobium, baryum et Césium. Les déterminations ont été effectuées par spectrométrie de masse à étincelles, et dans quelques cas, en fluorescence X (FX).

Les numéros d'échantillons sont ceux de B. Auvray.

Les deux échantillons provenant de la série spilitiques de Paimpol sont PGN et GN1b.

échantillons	1	2	3	4	5	6	7	8	13	15	20	21	42	44	45	47	60
Ba	350	250	640	740	410	-	320	475	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sr	283	222	232	262	228	249	347	110	240	157	517	203	162	177	427	291	328
Y	24	33	15	27	22	29	51	40	44	46	41	52	28	47	13	26	38
Zr	103	116	44	111	96	108	200	202	172	188	236	255	99	200	33	82	171

Tableau 3bis

Concentrations (en $\mu\text{g/g}$) en baryum (prec : 20 %), strontium (prec : 5 %),
yttrium (prec : 20 %), zirconium (prec : 10 %).
Les déterminations ont été effectuées par fluorescence X (Analyste : F. Vidal).
Les numéros d'échantillons sont ceux de B. Auvray

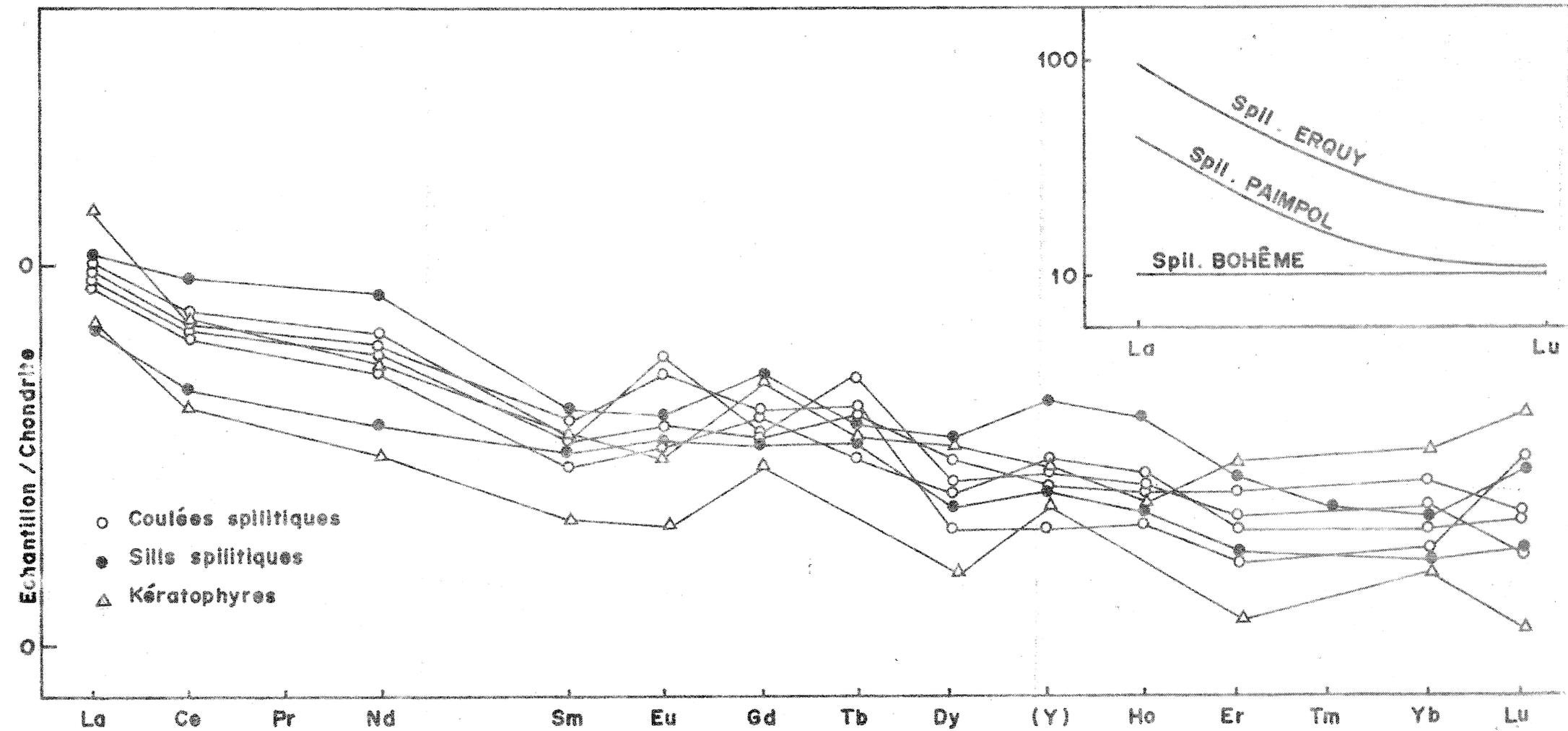


Figure 3 : Spectres des Terres Rares de la série spilite-keratophyre d'Erquy.

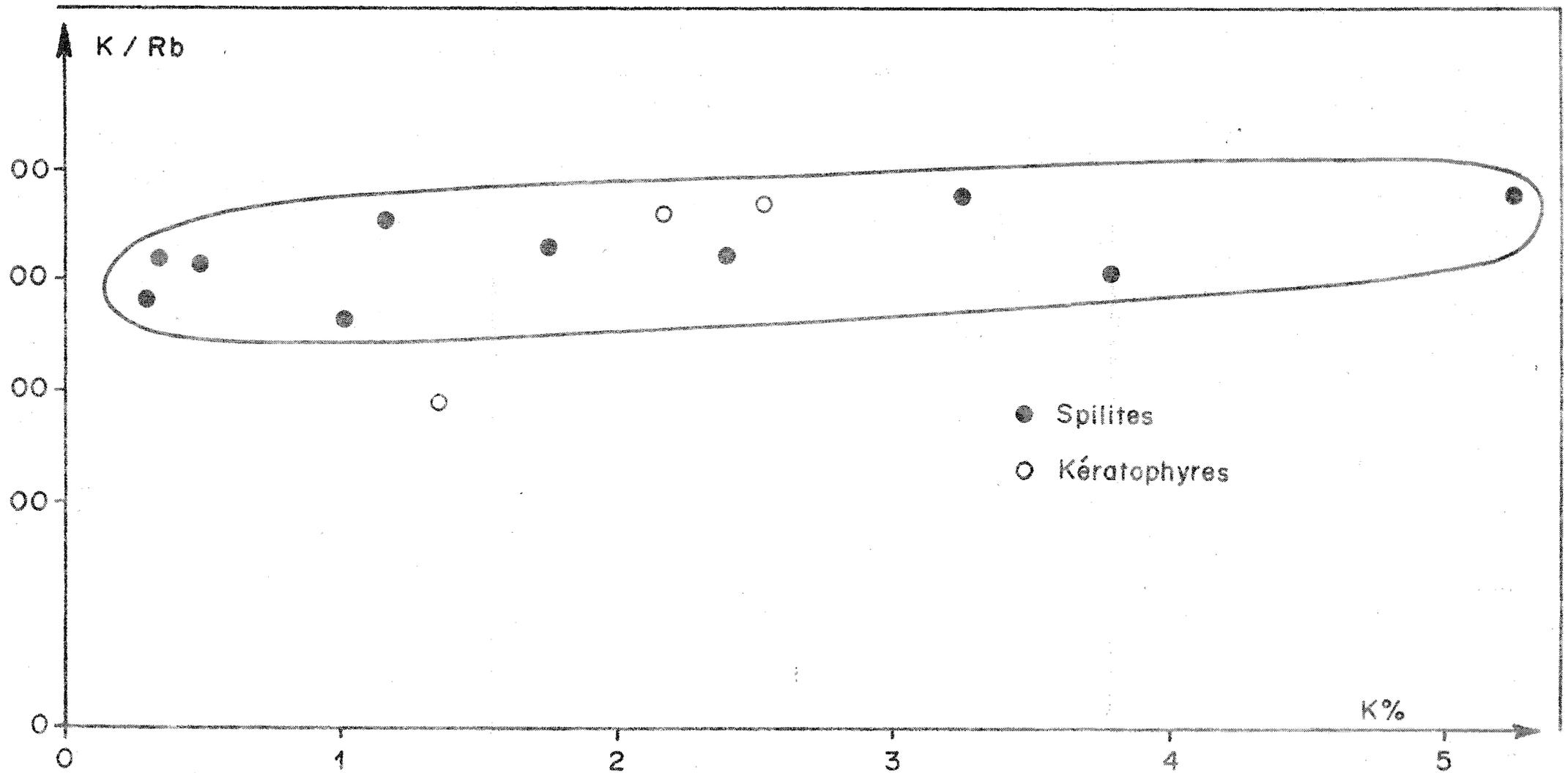


Figure 4 : Rapports K/Rb en fonction de K.

La matière entourant les coussins s'apparente soit aux hyaloclastites, soit aux tuffites (texture aphanitique, participation éventuelle de sédiments terrigènes).

2) Analyse des varioles à la microsonde électronique et par diffraction X.

Les différents éléments chimiques (majeurs et certaines traces) de deux varioles (1.8 et 2 mm. de diamètre) de l'échantillon n° 35 ont été analysées en "traversée" à la microsonde électronique (1).

Le silicium et l'aluminium sont plus concentrés dans les varioles à l'inverse du fer et du magnésium qui sont concentrés exclusivement dans la matrice. Le titane et le zirconium sont en très faible quantité dans la matrice et sortent à peine du bruit de fond.

Le calcium et le strontium sont plus concentrés dans la matrice et les bordures de varioles.

Le sodium et surtout le potassium et le baryum sont très concentrés dans les varioles ; le sodium et le baryum sont plus concentrés sur les bordures de varioles, à l'inverse du potassium qui lui est plus concentré au centre des varioles.

De cette première analyse nous avons conclu que les feldspaths constituant ces varioles pourraient être des feldspaths potassiques lourds contenant du baryum (type Celsiane, hyalophane, adulaire,...).

Aussi, avons nous analysé une variole par diffraction X (2). Les résultats que nous avons obtenus permettent de conclure que ces varioles sont constituées de feldspath lourd du type adulaire, et d'une faible quantité d'albite.

(1) Je remercie M. Lasnier de l'Université de Nantes qui nous a donné la possibilité d'effectuer ces analyses sur la microsonde CAMECA de l'ENSM de Nantes.

(2) Analyse effectuée par M. P. Auvray du CNET à Lannion.

Cette détermination est très importante car elle influe sur les conclusions relatives au mode de genèse de ces spilites; en effet, le feldspath adulaire n'est plus stable à une température supérieure à 380°C (Martin, 1969). Ce résultat permet de situer la limite d'intensité d'un métamorphisme qui aurait été susceptible de transformer la paragenèse spilitique.

3) Les différenciations géochimiques

Nous avons également essayé de caractériser les différenciations géochimiques entre le coeur et la bordure des coussins, à l'aide, en particulier, des éléments suivants : K, Rb, Ba, Eu, Cs, et des rapports K/Rb (tableau 4).

Les résultats analytiques obtenus sur ces échantillons appellent plusieurs séries de réflexions.

Les rapports K/Rb sont de l'ordre de 400. La figure 4 permet de constater qu'il n'y a aucune corrélation $K/Rb = f(K)$. Ceci indiquerait que ce volcanisme proviendrait, par cristallisation fractionnée, d'un magma ayant séjourné dans une chambre magmatique; par contre, ces résultats ne plaident pas en faveur d'une altération par l'eau de mer.

On observe également que dans les couples intérieurs-extérieurs de coussins, les teneurs en baryum (3360 ppm contre 68 ppm, et 2130 ppm contre 1420 ppm), en yttrium, en niobium, et surtout en europium (4,8 ppm contre 2,8 ppm, et 4 ppm contre 2,4 ppm) sont plus fortes dans les bordures que dans les coeurs de "pillows".

On retrouve les fractionnements géochimiques que l'on observait déjà sur le potassium et le rubidium, le strontium n'étant semble-t-il pas affecté.

	K %	Rb µg/g	Cs µg/g	Sr µg/g	Ba µg/g	La µg/g	Eu µg/g	K/Rb
Intérieur 25	0,29 (1)	7,7 (2)	0,84 (3)	214 (2)	68 (3)	28 (3)	2,8 (3)	403
Extérieur 26A	5,4 (1)	112 (2)	n.d.	165 (2)	n.d.	n.d.	n.d.	482
26B	5,5 (1)	115 (2)	1,7 (3)	115 (2)	3 360 (3)	27 N(3)	4,8 (3)	478
Intérieur 34	1,19 (1)	26 (2)	0,75 (3)	294 (2)	1 400 (3)	28 (3)	2,4 (3)	459
Extérieur 35	3,26 (1)	69 (2)	0,75 (3)	233 (2)	2 140 (3)	31 (3)	4 (3)	473
Intérieur 53	0,13 (1)	n.d.	n.d.	138 (1)	150 (1)	n.d.	n.d.	-
Extérieur 54	2,4 (1)	57 (1)	n.d.	121 (1)	1 250 (1)	n.d.	n.d.	421
Intérieur 30	0,56 (1)	13 (1)	n.d.	195 (1)	370 (1)	n.d.	n.d.	277
Extérieur 31	3,8 (1)	95 (1)	n.d.	240 (1)	2 140 (1)	n.d.	n.d.	400
1	0,50 (1)	12,0 (2)	n.d.	285 (2)	n.d.	n.d.	n.d.	416
10	1,77 (1)	41,3 (2)	0,9 (3)	149 (2)	610 (3)	33 (3)	3 (3)	428
37	1,36 (1)	46,6 (2)	n.d.	62,3 (2)	n.d.	n.d.	n.d. (3)	292
878	1,03 (1)	29,4 (2)	0,9 (3)	292 (2)	467 (3)	21 (3)	2,5 (3)	350
28	2,70 (1)	55,5 (2)	n.d.	74,7 (2)	388 (3)	21 (3)	1,5 (3)	486
33	2,17 (1)	47,8 (2)	0,2 (3)	88,9 (2)	740 (3)	43 (3)	2,3 (3)	455

Tableau 4 : Valeurs des rapports K/Rb et des concentrations de K, Rb, Cs, Sr, Ba, La et Eu dans quatre coussins (25-26, 34-35, 53-54, 30-31), quatre sills (1, 10, 37, 878) et deux k eratophyres (28,33), déterminées par (1) fluorescence X, (2) dilution isotopique, (3) S.M. étincelles.

D'autre part, le très fort enrichissement en europium dans les bordures est lié à sa fixation préférentielle dans les feldspaths des varioles (Handbook of Geochemistry, 1969).

4) Hypothèse d'une altération par l'eau de mer.

L'altération par l'eau de mer a été invoquée avec succès par Hart R.A. (1970) pour expliquer l'enrichissement en K et Rb de basaltes océaniques. De nombreux travaux (Hart S.R., 1969, 1971 ; Lussiaa Berdou Polvé, 1972 ; etc...) ont confirmé depuis l'importance de l'altération que l'on ressent non seulement sur K et Rb, mais aussi sur Cs, Ba et même les terres rares (en particulier dans Trans. Americ. Geophysical Union, Vol. 54, n° 11, 1973). Cependant, des différenciations aussi considérables n'ont jamais été signalées dans les basaltes actuels.

D'autre part, en ce qui concerne les terres rares, on voit mal, étant donné que l'altération semble enrichir les terres rares légères, comment les courbes correspondant aux coeurs et extérieurs des pillows (figure 3) pourraient conserver une telle similitude. Rappelons en outre, que dans ses travaux sur le rapport K/Rb, Hart S.R. (1969, 1971) en a montré les très importantes variations liées à une fixation préférentielle du Rb dans l'altération. Il n'en est pas de même ici, puisqu'il n'y a aucune corrélation du rapport K/Rb en fonction de K ou Rb (Figure 4, Tableau 4).

Sans exclure pour autant l'intervention de l'altération sous-marine, l'essentiel des différenciations géochimiques semble lié à des processus primaires, conclusion à laquelle avaient déjà abouti B. Auvray et J. Hameurt (1971, 1973, 1974) à partir des éléments majeurs.

5) Hypothèse d'une altération par des saumures.

Une autre explication possible de cet enrichissement des bordures de coussins en gros éléments chimiques incompatibles peut être envisagée en faisant intervenir les saumures ("brines") de type Mer Rouge, qui sont très riches en cations.

Or, l'analyse minéralogique de la fraction fine des sédiments interstratifiés dans les coulées volcaniques révèle la présence simultanée d'illites cristallisées, de smectite et de minéraux interstratifiés. Si nous devons retenir une telle hypothèse, ces derniers minéraux auraient dû subir une agradation en présence de ces cations.

Ces résultats semblent aller à l'encontre d'une telle origine pour l'enrichissement en K et Rb que nous observons dans les bordures de coussins.

Ces nouveaux arguments nous conduisent également à attribuer les différenciations géochimiques à des processus primaires de cristallisation.

6) Hypothèse d'une métasomatose potassique.

Le caractère constant des rapports K/Rb quelque soit la teneur en K ou Rb (figure 4) et le faciès pétrographique est un premier argument qui semble difficilement conciliable avec une telle hypothèse de métasomatose potassique.

De plus, la présence simultanée d'illites, dont la cristallinité place la série à la limite anchi-épizone, et de smectites ou de minéraux interstratifiés, nous conduisent à penser que ces derniers minéraux ne se sont pas agradés comme ils auraient dû le faire en présence des cations apportés lors d'une métasomatose.

Aussi, ni la géochimie de la série volcanique, ni celle de la série sédimentaire ne peuvent s'expliquer par une influence métasomatique.

7) Expériences d'Orville.

P.M. Orville (1963) a montré que des migrations de K et de Na pouvaient se produire sous l'influence d'un gradient thermique au sein d'un mélange homogène de deux feldspaths potassique et sodique, en équilibre avec leur phase vapeur, le pôle froid se trouvant enrichi en K-feldspath au cours du refroidissement, en remplacement d'une certaine proportion de Na feldspath.

Ce processus peut expliquer le transfert réciproque des alcalins entre deux parties d'une roche portée à des températures différentes : le potassium se déplaçant vers les basses températures, le sodium vers les hautes températures.

Or, le refroidissement d'une coulée volcanique sous-marine correspond à ce mécanisme physico-chimique, d'autant plus que P. M. Orville a montré que cet enrichissement pouvait atteindre 35% en 24 heures.

Ces expériences permettent donc d'expliquer les concentrations, en particulier de K et Rb, que nous observons dans la bordure des "pillows" de la série d'Erquy. Cette conclusion constitue ainsi un argument supplémentaire en faveur d'une différenciation géochimique primaire, c'est-à-dire contemporaine de l'épanchement ou du refroidissement des spilites d'Erquy.

CHAPITRE 3.

CONSEQUENCES : NATURE ET ORIGINE DES SPILITES D'ERQUY.

1) La consanguinité des différents termes pétrographiques.

Les échantillons analysés, correspondant à toutes les variétés pétrographiques de la série ont un spectre des terres rares remarquablement semblable, car, aux erreurs analytiques près, les courbes sont parallèles. (fig. 3).

De même tous ces faciès pétrographiques ont des rapports K/Rb constants quelque soient leurs teneurs en K et Rb. (fig. 4).

Ces deux principaux résultats sont compatibles avec un modèle de cristallisation fractionnée d'un magma ayant séjourné dans une chambre magmatique. Cela, et en particulier le spectre des terres rares, confirme définitivement le caractère cogénétique de tous les termes pétrographiques de cette série spilite-kératophyre, tel que déjà envisagé par B. Auvray et J. Hameurt (1971).

2) Position géotectonique de ce volcanisme et nature du magma.

Une des conclusions les plus dignes d'intérêt est que, du point de vue des éléments en traces, le magmatisme d'Erquy est de nature tholéitique, et que parmi les trois types de volcanisme tholéitique (dorsales océaniques actives, arcs insulaires, intraplaques ou de "points chauds"), c'est du volcanisme de points chauds qu'il se rapproche manifestement le plus.

a) Sur la figure 5 ont été reportés les spectres de terres rares, correspondants aux basaltes alcalins, aux basaltes tholéitiques de points chauds, et aux basaltes tholéitiques des trois autres types qui sont très plats, et même appauvris en terres rares légères. Les affinités du volcanisme d'Erquy y sont évidentes.

	Σ La-Lu, Y	Σ La-Eu/ Σ Gd-Lu, Y
Basaltes tholéitiques*	100 ppm	1,9
Basaltes intermédiaires*	136 ppm	3,7
Basaltes alcalins à olivine*	360 ppm	7,6
Basanite à néphéline*	420 ppm	9,1
Néphénite à olivine*	647 ppm	10
Moyenne de 282 basaltes continentaux (Frey et al., 1968)	216 ppm	3,4
Moyenne des spilites d'Erquy	230 ppm	1,4
Basaltes de la Columbia River	235 ppm	

Tableau 5 : Valeur de la somme des terres rares (Σ La-Lu, Y) et du rapport (Σ La-Eu/ Σ Gd-Lu, Y) pour différents types de volcanisme.

* données d'après Hermann et Wedepohl (1970).

b) Une autre façon de présenter le degré d'enrichissement en terres rares légères, consiste à utiliser les rapports La/Sm ou La/Yb. Les rapports La/Yb qui sont de 1 pour les tholéïtes des dorsales actives, sont de 12 pour la moyenne de 282 basaltes continentaux (Frey et al. 1968), de l'ordre de 30-40 pour les basaltes alcalins, et beaucoup plus élevés pour les carbonatites (Handbook of Geochemistry, 1969). Les rapports La/Yb sont compris entre 6,2 et 9 dans la série d'Erquy.

c) On peut aussi utiliser, à la façon de Hermann (1968), et de Hermann et Wedepohl (1970), la somme des terres rares légères plus l'yttrium ($\Sigma \text{La-Lu, Y}$), dont on connaît les propriétés comparables à celles des terres rares, ainsi que le rapport de la somme des terres rares légères sur celle des terres rares lourdes plus l'yttrium, soit : ($\Sigma \text{La} \rightarrow \text{Eu} / \Sigma \text{Gd} \rightarrow \text{Lu, Y}$).

Dans la série volcanique tertiaire d'Allemagne, différenciée, qui a été étudiée par Hermann (1968) on a les valeurs reportées dans le tableau 5.

La moyenne de 282 basaltes continentaux (Frey et al. 1968) donne une somme ($\Sigma \text{La-Lu, Y}$) de 216 ppm, et un rapport ($\Sigma \text{La} \rightarrow \text{Eu} / \Sigma \text{Gd} \rightarrow \text{Lu, Y}$) de 3,4.

A Erquy, l'on a une moyenne de 230 ppm pour la somme ($\Sigma \text{La-Lu, Y}$) sans tenir compte des ~~keratophyres~~ **keratophyres**, ni des bordures de "pillows", et un rapport ($\Sigma \text{La} \rightarrow \text{Eu} / \Sigma \text{Gd} \rightarrow \text{Lu, Y}$) de 1,4.

Ces résultats (spectre moyen de terres rares et rapports) indiquent donc une affinité étroite des spilites d'Erquy avec les basaltes tholéïtiques intraplaques, c'est-à-dire des "points chauds". On a reporté sur la figure 5 le diagramme correspondant aux basaltes des plateaux du point chaud de la Columbia River pour lesquels la somme ($\Sigma \text{La-Lu, Y}$) est de 235 ppm, et le rapport La/Yb de 6,5.

Le spectre de terres rares des spilites d'Erquy correspond donc à un volcanisme tholéïtique intraplaque. A ce niveau de la discussion, il faut dire cependant que le spectre de terres rares de la série calco-alcaline des arcs insulaires est tout à fait comparable : le pôle basaltique de la série a un rapport moyen La/Yb de 3,5 et le pôle andésitique de 6,2 (Jakes et White, 1972).

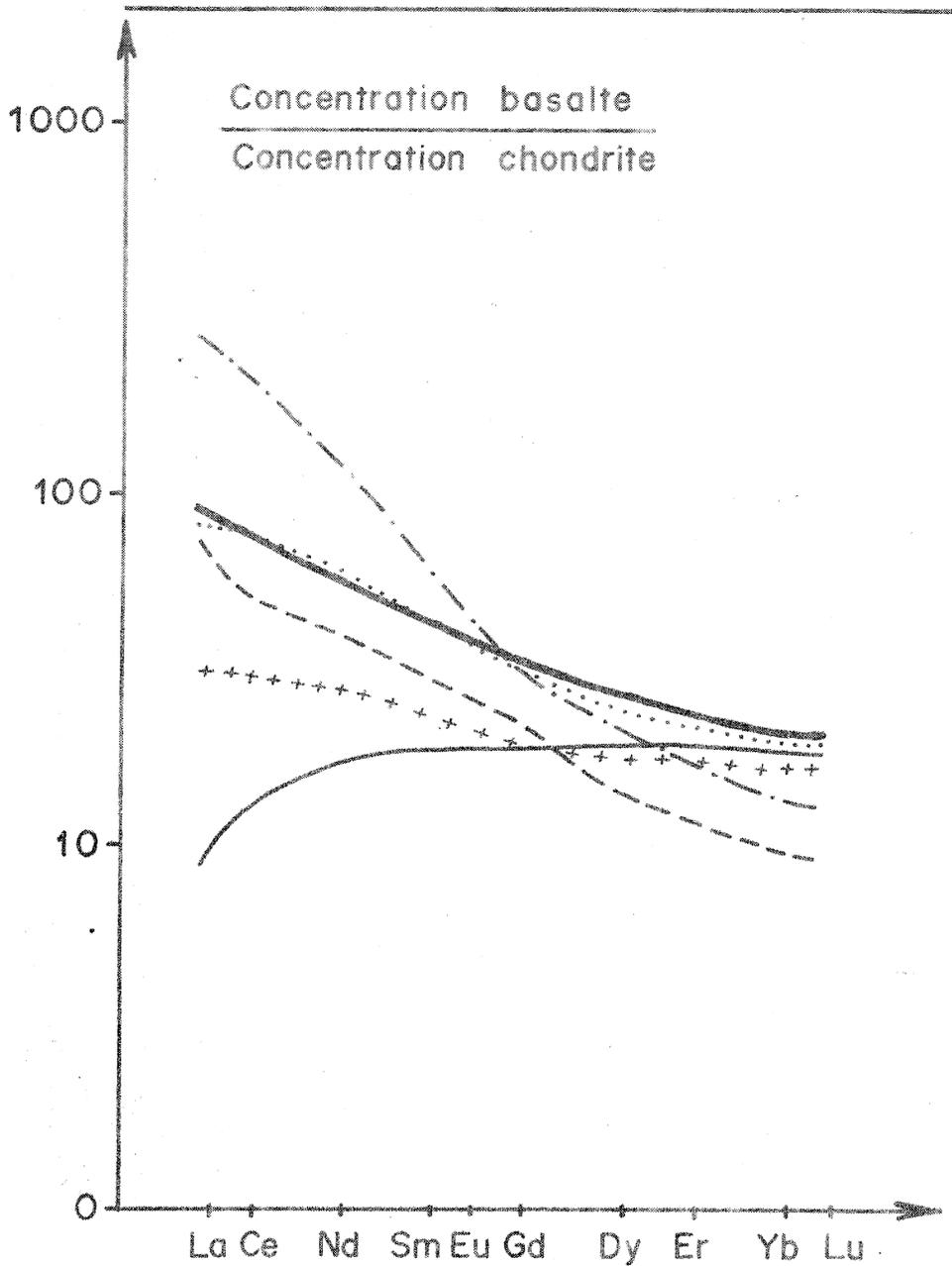


Figure 5 : Spectres de terres rares de divers types de volcanisme basaltique (d'après Handbook of geochemistry)

- basalte alcalin Hawai
- .-.- basalte alcalin Hesse - Saxe
- +++++ tholéïtes de points chauds : moyenne Thol. continentales et océaniques
- tholéïtes de points chauds : Columbia River
- volcanisme d'Erquy
- tholéïtes de rides, arcs insulaires, bassins marginaux.

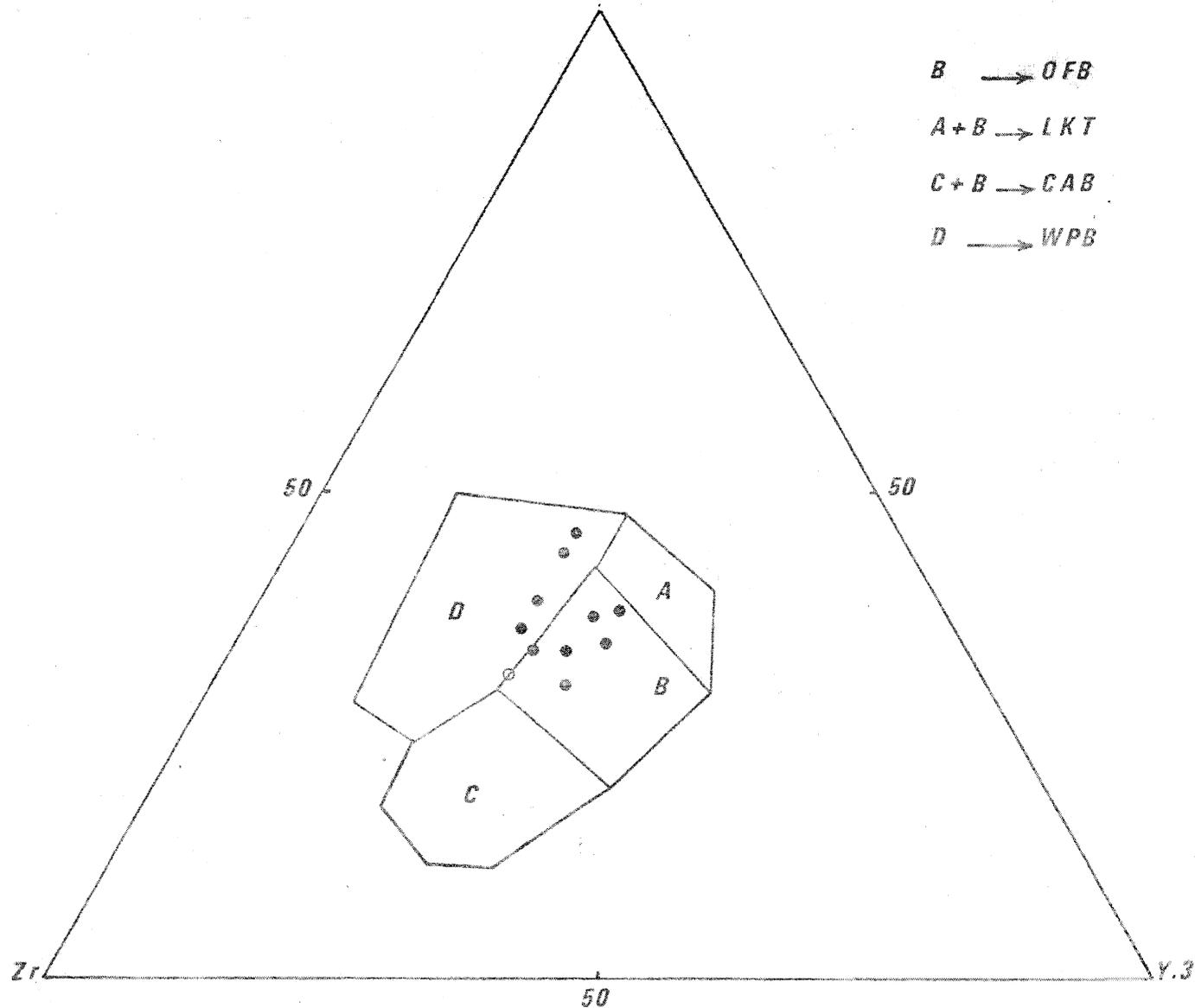


Figure 6 : Diagramme Ti - Zr - Y des spilites d'Erquy.
 OFB : ocean-floor basalts, LKT : low potassium tholeites
 CAB : calco-alkali basalts, WPB : within plate basalts/
 N'ont été reportées que les analyses pour lesquelles $12\% < (CaO + MgO) < 20\%$
 (Pearce, Cahn, 1973)

Cependant, si l'on reporte les "pillows" et les sills dans les diagrammes Ti : f(Zr) et Ti-Zr-Y de Pearce et Cann (1973), diagrammes qui ont l'avantage de séparer les quatre champs des tholéites de rides, des arcs insulaires, intraplaques, et de la série calco-alcaline, on voit (figure 6) que les points ne tombent pas dans le champ des basaltes calco-alcalins, mais à cheval sur le champ des basaltes intraplaques et celui des basaltes océaniques.

Mais étant donné les recouvrements possibles entre les champs et le faible nombre des données, critiques dans ce type de représentation, nous ne tiendrons pas compte de cette dernière information.

d) C'est l'examen des teneurs en terres rares elles-mêmes qui révèle que le volcanisme d'Erquy s'écarte des basaltes de la série calco-alcaline, dont les teneurs sont beaucoup plus faibles (Jakes et Gill, 1970) ; Jakes et White, 1972 ; Taylor et White, 1965) : le lanthane y a une moyenne de 10 ppm (comme dans les andésites) contre 30 ppm ici, de même pour l'yttrium (20 contre 70) ; le zirconium (100 contre 200), et le niobium (2,5 contre 10).

Le rapport Y/Nb, utilisé par Pearce et Cann (1973) pour mesurer le caractère alcalin ou tholéitique, est compris entre 3,3 et 7,3 pour les roches d'Erquy. Il est de 9 pour les basaltes calco-alcalins, et inférieur à 2 pour les basaltes alcalins. Le rapport Y/Nb de la série d'Erquy se situe donc tout à fait dans le champ des rapports des tholéites.

e) Nous pouvons également prendre en considération les teneurs en éléments tels que, K, Rb, Ba, Sr. Au contraire des terres rares, de Y, Zr, Nb, dont les liaisons sont peu ioniques et donc la mobilité très faible, on peut suspecter ces éléments alcalins et alcalino-terreux de pouvoir être mobilisés dans le métamorphisme même léger.

Dans un processus tel que la spilitisation, par exemple, pour lequel on fait intervenir d'ordinaire un départ de Ca, on pourrait s'attendre à observer également une perte en Sr. C'est donc avec prudence que nous ferons les réflexions suivantes.

Le baryum est très dispersé entre 68 et 3260 ppm, ces deux valeurs extrêmes correspondant d'ailleurs à un couple intérieur-bordure de "pillow".

Il est très difficile au vu des résultats du tableau 3, d'en donner la valeur moyenne qui, de toute façon, ne serait pas typique, car à part les tholéites de rides caractérisées par une grande pauvreté en Ba (15 ppm), des recouvrements existent entre les tholéites intraplaques et les basaltes alcalins, malgré le caractère généralement plus riche de ce dernier type de magma (Handbook of Geochemistry, 1969).

En effet, les basaltes tholéitiques intraplaques ont des valeurs comprises entre 20 et 1350 ppm, (Handbook of Geochemistry, 1969).

Cependant, si l'on estime une valeur moyenne sur les deux "pillows" en tenant compte des rapports de volume bordure-intérieure, on obtient une concordance à 1500 ppm. Le fait de trouver une même valeur est un argument supplémentaire, qui milite fortement en faveur d'une différenciation géochimique primaire, contemporaine de la mise en place de ce volcanisme, par contre, ce résultat ne permet pas de préciser la nature du magma.

Des calculs semblables peuvent être faits sur le K et le Rb :

Ils aboutissent aux mêmes conclusions ($K_{\text{moyen}} = 1,3\%$; $Rb_{\text{moyen}} = 39 \text{ ppm}$).

Les teneurs en strontium sont assez faibles, puisqu'elles n'excèdent pas 300 ppm. Cependant, elles sont compatibles avec un chimisme tholéitique.

En résumé, le spectre moyen et la somme des teneurs en terres rares, les rapports (La/Yb), ($\Sigma\text{La}+\text{Eu}/\Sigma\text{Gd}+\text{Lu}$, Y), les teneurs en éléments tels que Y, Zr, Nb et le rapport Y/Nb concourent à donner une origine de point chaud au magma de la série spilitique d'Etigny.

CONCLUSIONS.

L'étude des éléments en traces que nous avons entreprise souffre certainement d'un manque de données, en particulier du point de vue du Ba, U, des éléments de transition (Ni, V, Cr), et des constitutions isotopiques du potassium. Toutefois, il est possible dès maintenant de tirer les conclusions suivantes :

- K, Rb et Ba, qui figurent parmi les gros cations dits "incompatibles" sont concentrés dans les bordures des pillows. Cet enrichissement est vraisemblablement un processus primaire, contemporain de l'épanchement et du refroidissement du magma.

- Le spectre des terres rares est remarquablement homologue pour tous les termes de la série spilite-kératophyre. Ils confirment définitivement leur consanguinité.

- Le fractionnement en terres rares légères, l'abondance même des terres rares, ainsi que le rapport Y/Nb sont trois indices qui poussent à rattacher le volcanisme ordovicien d'Erquy à un volcanisme tholéitique de type intraplaque, c'est-à-dire de "point chaud".

- Comparaison avec d'autres séries spilitiques. Il existe, à l'heure actuelle, très peu de données de ce type sur d'autres formations spilitiques.

Cependant, nous avons réalisé deux mesures sur les spilites briovériennes de Guilben (PGN et GN 1b). La forme du spectre de terres rares est comparable à celle d'Erquy (Tableau 3, Figure 3) mais l'abondance en cations incompatibles (terres rares, Y, Nb, Er, Ba, K, Rb) y est beaucoup plus faible : par exemple, la somme ($\sum \text{La} \rightarrow \text{Lu}, \text{Y}$) est de 90 ppm (contre 230 ppm à Erquy). Malheureusement, le nombre de données est insuffisant pour trancher entre les basaltes des arcs insulaires et les tholéites intraplaques.

En tout cas, on peut affirmer que le volcanisme spilitique de Guilben, n'a rien à voir, ni avec le volcanisme spilitique d'Urquy, ni avec celui de Bohême, d'âge briovérien également, qui a des affinités avec les tholéites des arcs insulaires (Jakes et Gill, 1970).

Enfin, on connaît, dans la littérature, d'autres spilites ayant été étudiées du point de vue des Terres Rares :

celles dévoniennes d'Allemagne qui révèlent des affinités de tholéites intraplaques (Hermann et Wedepohl, 1970) ; celles associées aux complexes ophiolitiques méditerranéens qui correspondent typiquement au volcanisme tholéitique des dorsales actives (Montigny, et al. 1973 ; Bottinga et al. 1973).

Le volcanisme spilitique ne paraît donc pas caractéristique d'un cadre géotectonique précis, car on peut l'observer aussi bien dans les domaines orogéniques qu'anorogéniques.

3ème PARTIE

L'AGE DE LA SERIE D'ERQUY : APPORT DE LA METHODE RUBIDIUM-STRONTIUM
--

Nous avons pu voir au cours de la deuxième partie que tout un faisceau d'arguments permet de penser que le volcanisme d'Erquy s'est différencié au cours d'un processus primaire, selon un modèle de cristallisation fractionnée. La méthode rubidium-strontium permet de compléter l'information sur un certain nombre de points de la géologie et de la géochronologie régionale restés en suspens.

Chapitre 1

LA SERIE SPILITIQUE

Trois nouvelles analyses de roches totales ont été effectuées par la méthode Rb-Sr sur les sills de la pointe de la Heussaye, à savoir un sill à clinopyroxène (878) et un sill albito-chloritique (10) et la bordure de pillow 26 B.

L'intérêt de ces nouvelles mesures sur les termes les plus basiques de la série, ou les plus précocement différenciés, est de préciser l'ordonnée à l'origine de l'isochrone déjà obtenue (Vidal et al., 1971) par des analyses portant sur des roches à très faible rapport Rb/Sr (tableau 6, fig. 7).

L'âge obtenu par le calcul Brooks et al. (1972) (avec $\lambda^{87}\text{Rb} = 1,47 \cdot 10^{-11}$ an⁻¹) est de 466 ± 10 M.A., avec un rapport initial ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) de $0,7054 \pm 0,0002$; l'indice de Wendt est de 1,6.

Le bon alignement des points sur l'isochrone constitue en lui-même un argument supplémentaire en faveur d'une différenciation du rubidium contemporaine pour tous les termes pétrographiques de la série, y compris les couples coeurs-bordures de "pillows", et c'est l'âge de celle-ci que donne l'isochrone. Cet argument appuie les conclusions obtenues par la géochimie des éléments en traces.

Mais il faut noter que la question de la métasomatose, ou de l'acquisition de la paragonèse spilitique, ne se trouve pas pour autant résolue par la seule méthode Rb-Sr. En effet, un métamorphisme et une recri allisation topochimique peuvent ne pas modifier une différenciation chimique contemporaine du refroidissement du magma. Cependant, rappelons que, classiquement, une spilitisation secondaire se traduit non seulement par un départ de Ca, donc de Sr, et peut-être aussi par un apport de K et donc de Rb ; il serait donc peu probable que l'alignement des points soit conservé pour l'ensemble des types pétrographiques de la série déjà différenciée ; il pourrait toutefois l'être si la spilitisation...

	Rb	Sr	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
1*	12,0	285	0,122	0,7060
25*	7,7	231	0,097	0,7058
26A*	112	165	1,966	0,7188
26B	115	115	2,900	0,7253
28*	55,5	74,7	2,151	0,7206
33*	47,8	88,9	1,557	0,7161
34*	25,9	279	0,268	0,7077
35*	68,9	237	0,841	0,7112
37*	46,6	62,3	2,166	0,7198
10 = 870	41,3	149	0,803	0,7107
878	29,4	292	0,291	0,7080

Tableau 6 : Résultats analytiques obtenus sur la série spilitique d'Erquy.

(*) données tirées de Vidal et al. (1971).

Note : les rapports ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) mesurés sont normalisés à ($^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$) = 0,1194.

	Rb	Sr	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
75 _I	82,5	176	1,357	0,7158
II	83,2	176	1,369	0,7158
75 _{moy}	82,8	176	1,362	0,7158
220	90,4	131	1,998	0,7199
221	87,1	169	1,492	0,7162
222	98,4	96,2	2,962	0,7270
223	88,7	148	1,735	0,7174

Tableau 7 : Résultats analytiques obtenus sur le granite d'Yffiniac.

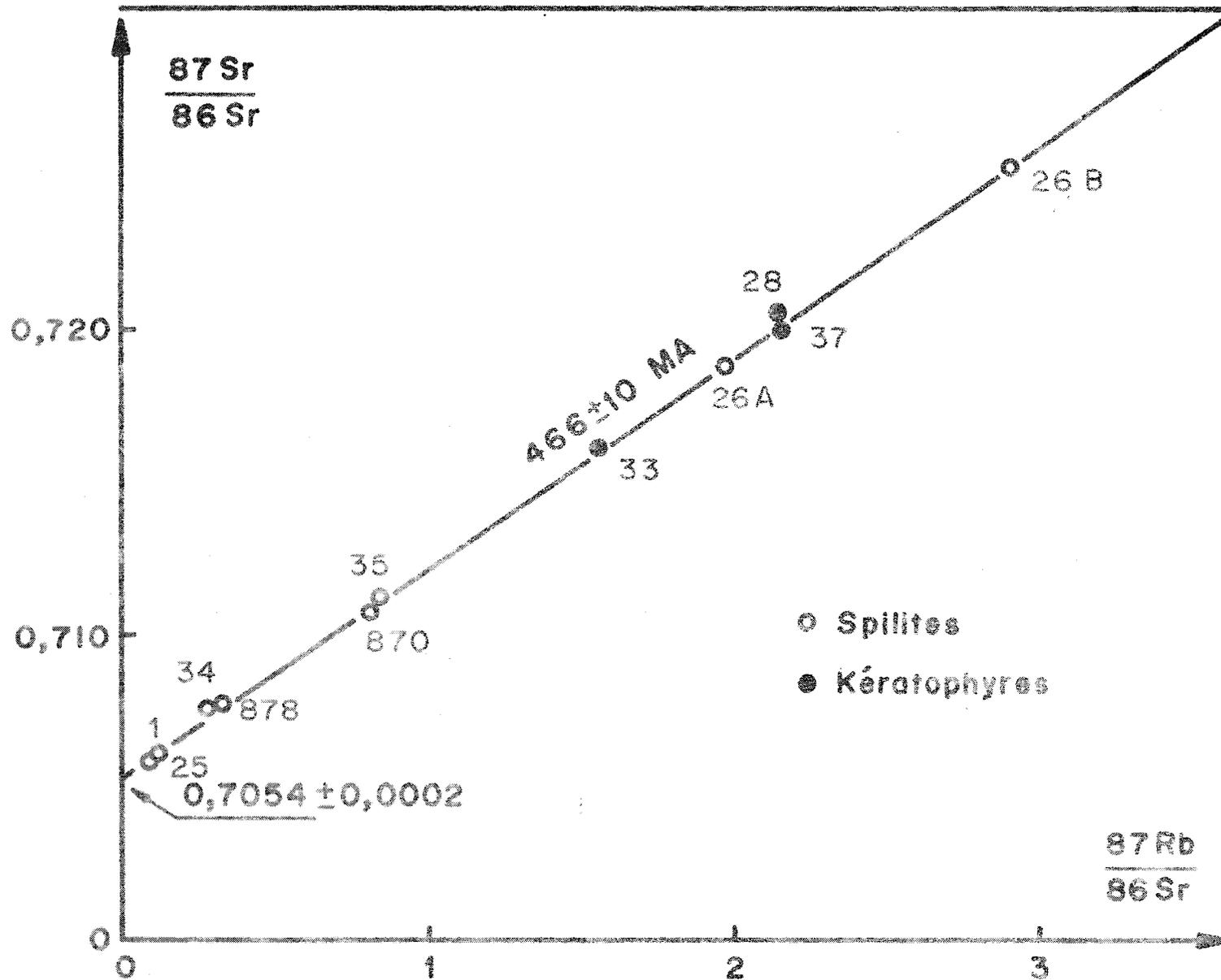


Figure 7 : Isochrone rubidium-strontium de la série d'Erquy.

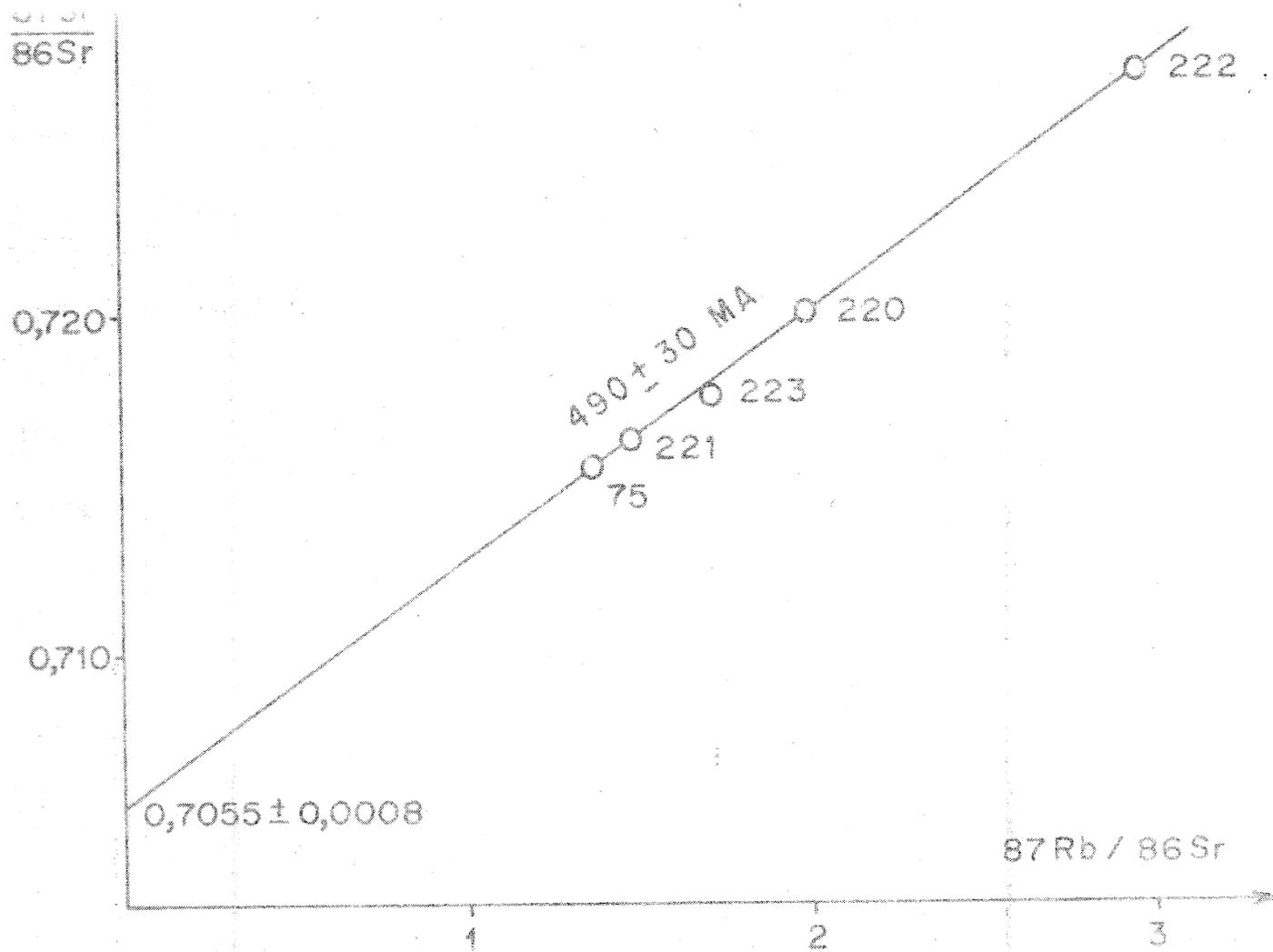


Figure 8 : Isochrone Rb-Sr du granite d'Yffiniac

tisation se produisait peu après l'épanchement et le refroidissement de la lave déjà différenciée en K et Rb, ou bien si celle-ci avait été totalement dépourvue de Rb au départ.

En résumé, des points de vue purement géochimiques (traces et majeurs) et géochronologiques Rb-Sr, l'isochrone obtenue donne l'âge de l'épanchement volcanique et/ou de la spilitisation. Mais seuls les arguments pétrographiques s'opposent à ce que cette paragenèse spilitique soit acquise par un métamorphisme ou une métasomatose secondaire.

Nous sommes ainsi conduit à conclure que l'isochrone Rb-Sr donne l'âge de l'épanchement volcanique lui-même.

Chapitre 2

L'AGE DU GRANITE D'YFFINIAC, CONSEQUENCES

Dans le contexte géologique du flanc Est de la baie de Saint-Brieuc, il subsiste un doute quant à l'âge de la sédimentation au Sud des coulées à "pillow-lavas", c'est-à-dire de la partie la plus importante de la série d'Erquy, constituée par le domaine des sills.

A la pointe de Caroual affleurent quelques niveaux sédimentaires constitués de grauwackes (Auvray, 1967), dans lesquelles on peut noter la présence, parmi les éléments détritiques, de feldspaths potassiques perthitiques anguleux. Or, dans la région, la plupart des plutons ont une composition dioritique ou granodioritique, excepté le granite d'Yffiniac intrusif qui affleure entre cette localité et la base de la presqu'île d'Hillion au Sud de la baie de Saint-Brieuc. Ce granite contient de nombreux feldspaths potassiques perthitiques, et il est peut-être possible (Blais, travaux en cours) de trouver là une des sources de cette alimentation détritique.

Aussi, cinq analyses de roches totales en rubidium-strontium ont été effectuées sur ce massif granitique (fig. 1 et 8, tableau 7). Les points reportés sur le diagramme isochrone s'alignent sur une droite à 490 ± 30 M.A., chiffre qui représente vraisemblablement l'âge de la mise en place. Cet âge correspond à l'Ordovicien tout à fait inférieur (Phanerozoic Time Scale, 1964, 1971), ou même au Cambrien supérieur (Vidal et al., 1973).

En conclusion, on peut penser que l'âge de la sédimentation de cette série serait postérieur à 490 ± 30 M.A. (Cambrien supérieur) dans la mesure où les éléments détritiques peu érodés qu'elle englobe proviennent peut-être de ce granite; et si ces observations se confirmaient, elles corroboreraient ainsi l'âge ordovicien obtenu plus haut dans la série volcanique d'Erquy.

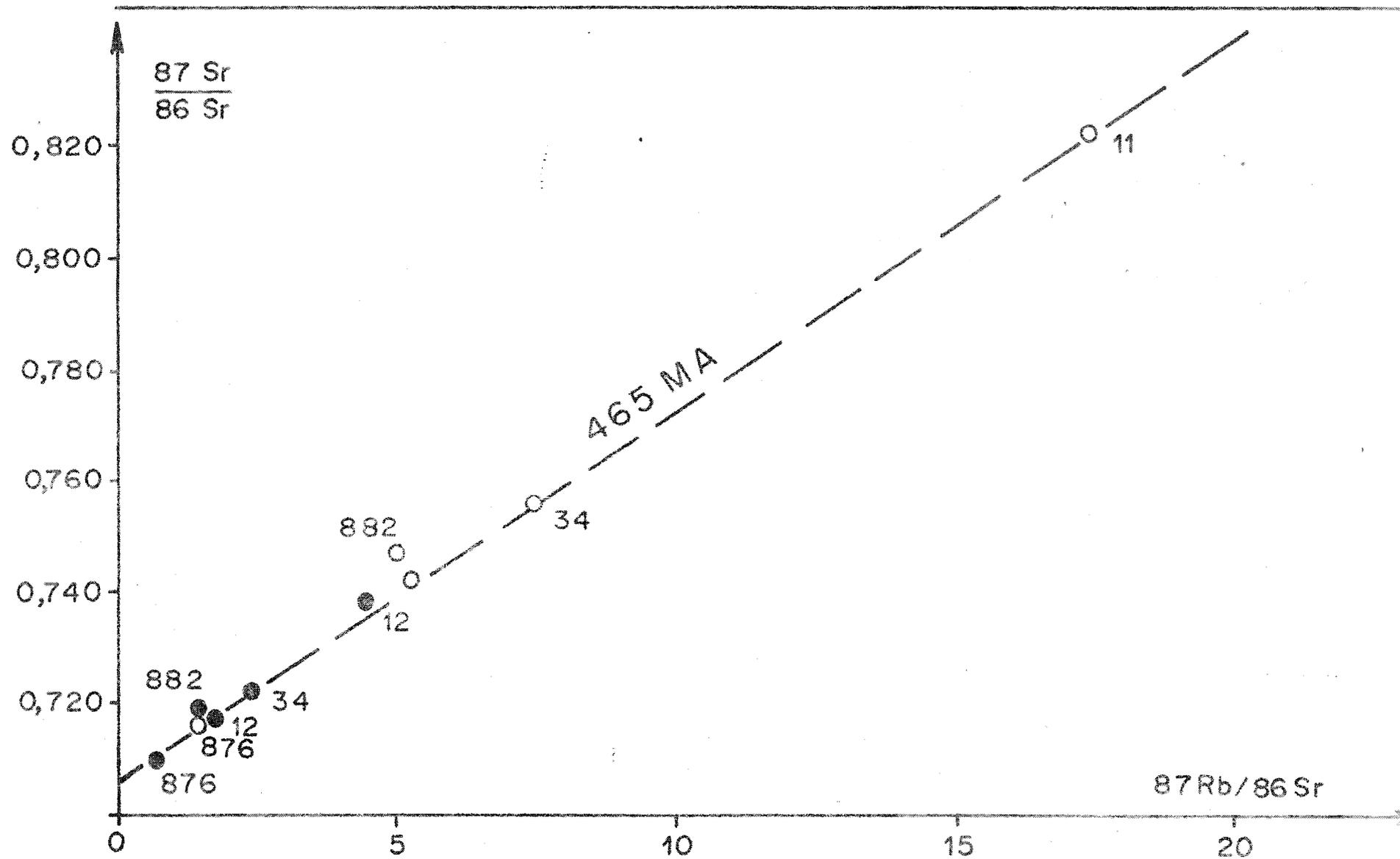


Figure 9: Diagramme isochrone ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)= f ($^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$) de la Série sédimentaire d'Erquy. L'isochrone de référence à 465 MA a été tracée en pointillé.
 (○) Illites; (●) Roches Totales.

Chapitre 3

ANALYSE DES ILLITES DE LA SERIE SEDIMENTAIRE

Nous avons vu que la fraction fine de la série sédimentaire était constituée de montmorillonite et d'interstratifiés associés à de l'illite dont la cristallinité plaçait cette formation à la limite de l'anchizone et de l'épizone. Il nous a donc paru intéressant d'étudier les illites et les roches totales par la méthode rubidium-strontium.

Les résultats analytiques sont reportés dans le tableau 8 et sur la figure 9.

	Rb	Sr	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
R.34	107	128	2,420	0,7227
I.34	210	82,0	7,430	0,7566
R.882	84,3	164	1,488	0,7193
I.882	160	92	5,004	0,7474
P.11	139	89,8	4,498	0,7390
I.11	250	41,6	17,36	0,8231
R.12	91,1	146	1,807	0,7176
I.12	143	78,9	5,269	0,7428
R.876	29,4	292	0,291	0,7080
I.876	46,45	90,4	1,488	0,7166

Tableau 8. Résultats des analyses Rb-Sr des échantillons de la série sédimentaire d'Erquy.

I = Illites ; R = Roches totales.

Les points représentatifs des illites et des roches totales se situent très près de l'isochrone de référence à 465 M.A. Malgré le bon alignement des points, nous avons préféré ne pas calculer.

l'isochrone que semblent définir les roches totales et les illites. En effet, une variation de l'héritage, fréquente dans ce type de formation, rendrait erroné un tel calcul.

De même, nous ne pouvons retenir le chiffre obtenu par la moyenne des âges calculés sur les couples illites - roches totales, car le nombre d'analyses est trop faible.

Cependant, nous pouvons conclure que l'âge voisin de 465 M.A. obtenu sur la série sédimentaire peut être interprété comme étant celui de la sédimentation, ou bien celui du métamorphisme de contact produit par les sills et les coulées volcaniques. Mais l'intensité de ce "métamorphisme" n'aurait pas dépassé la limite anchizone-épizone.

4ème PARTIE

L'HISTOIRE POST-MISE EN PLACE :
APPORTS DE LA METHODE POTASSIUM-ARGON

INTRODUCTION

La méthode potassium-argon est plus appropriée à l'analyse des roches basiques que la méthode rubidium-strontium. Il est en effet plus aisé d'y détecter, lors de l'analyse, une faible teneur d'argon radiogénique qu'un enrichissement en strontium radiogénique, à cause du très faible rapport Rb/Sr de telles roches.

De plus, les premières mesures effectuées en roches totales sur la série spilitique d'Erquy, par la méthode K-Ar donnaient des âges de 700-750 M.A. (Leutwein, 1968). Comparés à l'âge de 466 + 10 M.A. obtenu en isochrone de roches totales Rb-Sr, pour le volcanisme (Vidal et al., 1971), ils laissaient supposer l'existence d'argon radiogénique en excès. Ceci permettait de confirmer le caractère primaire de la paragenèse spilitique, ou bien, si nous ne retrouvions pas ces chiffres, d'apporter de nouvelles informations sur l'histoire tectonique ou métamorphique de cette série replacée dans son contexte régional.

A - FONDEMENTS DE LA METHODE K-Ar

Chapitre 1

GENERALITES SUR LA METHODE POTASSIUM-ARGON

Les techniques analytiques, le mode opératoire utilisé dans notre laboratoire, et les résultats obtenus sur les standards internationaux ont été regroupés dans l'annexe 1.

1 - LA LOI DE LA TRANSFORMATION RADIOACTIVE

Le nombre d'atomes radioactifs se transformant par unité de temps ($-\frac{dN}{dt}$) est proportionnel au nombre d'atomes radioactifs, N , présents à l'instant t . Cette loi s'écrit :

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (1)$$

où le facteur de proportionnalité, λ , appelé "constante de désintégration", a une valeur caractéristique pour chaque radio-élément. Elle représente la probabilité de transformation d'un atome par unité de temps.

En intégrant l'équation (1), on obtient

$$\text{Log } \frac{N_0}{N} = -\lambda t, \quad (2)$$

$$\text{ou } N_0 = N e^{\lambda t}, \quad (3)$$

où N_0 indique le nombre d'atomes radioactifs à l'instant initial, t_0 , et N le nombre d'atomes radioactifs présents à l'instant de la mesure.

Le nombre d'atomes radiogéniques, N_D , formés pendant l'intervalle de temps, t , est égal à

$$N_0 - N = N e^{\lambda t} - N$$

$$\text{ou } N_D = N(e^{\lambda t} - 1) \quad (4)$$

En résolvant l'équation (4) par rapport à t, on obtient :

$$t = \frac{1}{\lambda} \text{Log} \left(1 + \frac{N_D}{N} \right) \quad (5).$$

Ainsi, la mesure du rapport $\frac{N_D}{N}$ d'atomes actuellement présents dans le système analysé donne une grandeur homogène à un temps qui, dans certaines conditions, peut être assimilé à un âge géologique.

La période, T, de l'élément radioactif définit le temps nécessaire pour que la moitié des atomes pères soit transformée. C'est-à-dire qu'à partir de l'équation (2), avec $N = \frac{N_0}{2}$, on a :

$$\text{Log} \left(\frac{N_0}{N} \right) = - \lambda T = \text{Log} 2$$

$$\text{d'où} : \lambda = \frac{0,693}{T} \quad \text{ou} : T = \frac{0,693}{\lambda}.$$

2 - LA RADIOACTIVITE DU POTASSIUM

Le potassium est un élément majeur qui entre dans la formation de nombreux minéraux.

Il s'ionise facilement, et ses liaisons avec les autres éléments sont de type ionique.

L'élément potassium est constitué de trois isotopes : 39, 40, 41. Seul le potassium 40 est radioactif. Il se transforme par double désintégration en

- calcium 40 (radioactivité β^-),
- argon 40 (capture électronique).

Seul le couple $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar}$ est utilisé en géochronologie.

3 - LES EQUATIONS DE L'AGE CONVENTIONNEL

La double transformation du potassium 40 complique légèrement l'équation (5) qui donne l'âge en fonction du rapport $^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K}$ actuel de la roche.

Si λ_β est la constante relative à la transformation $K \rightarrow Ca$, λ_K celle relative à la relation $K \rightarrow Ar$, et $R = \frac{\lambda_K}{\lambda_\beta}$ est le "branching ratio", la formule (4) s'écrit :

$$N_D = N \left(e^{(\lambda_K + \lambda_\beta)t} - 1 \right)$$

ou encore : ${}^{40}\text{Ar}_{\text{Rad}} + {}^{40}\text{Ca}_{\text{Rad}} = {}^{40}\text{K} \left(e^{(\lambda_K + \lambda_\beta)t} - 1 \right)$.

En ne tenant compte que du nombre d'atomes de potassium 40 transformés en argon 40, on a :

$${}^{40}\text{Ar}_{\text{Rad}} = {}^{40}\text{K} \frac{\lambda_K}{\lambda_K + \lambda_\beta} \left(e^{(\lambda_K + \lambda_\beta)t} - 1 \right) \quad (6).$$

D'où, en résolvant par rapport à t , on a :

$$t = \frac{1}{\lambda_K + \lambda_\beta} \text{Log} \left(1 + \frac{\lambda_K + \lambda_\beta}{\lambda_K} \frac{{}^{40}\text{Ar}_{\text{Rad}}}{{}^{40}\text{K}} \right) \quad (7)$$

ou bien : $t = \frac{1}{\lambda_K + \lambda_\beta} \text{Log} \left(1 + \frac{1 + R}{{}^{40}\text{K}} \frac{{}^{40}\text{Ar}_{\text{Rad}}}{R} \right) \quad (8).$

Une des conditions fondamentales pour obtenir des âges vrais est que le minéral ou la roche totale se soit comporté, au cours des temps géologiques, comme un système physiquement et chimiquement clos depuis le temps initial t_0 de sa fermeture (cristallisation), excluant tout échange avec le milieu extérieur.

Une autre condition fondamentale est que l'échantillon ne renferme pas d'argon 40 au moment de sa fermeture (cristallisation) sinon, il en résulterait une détermination d'un "âge" supérieur à celui de la cristallisation de la roche analysée.

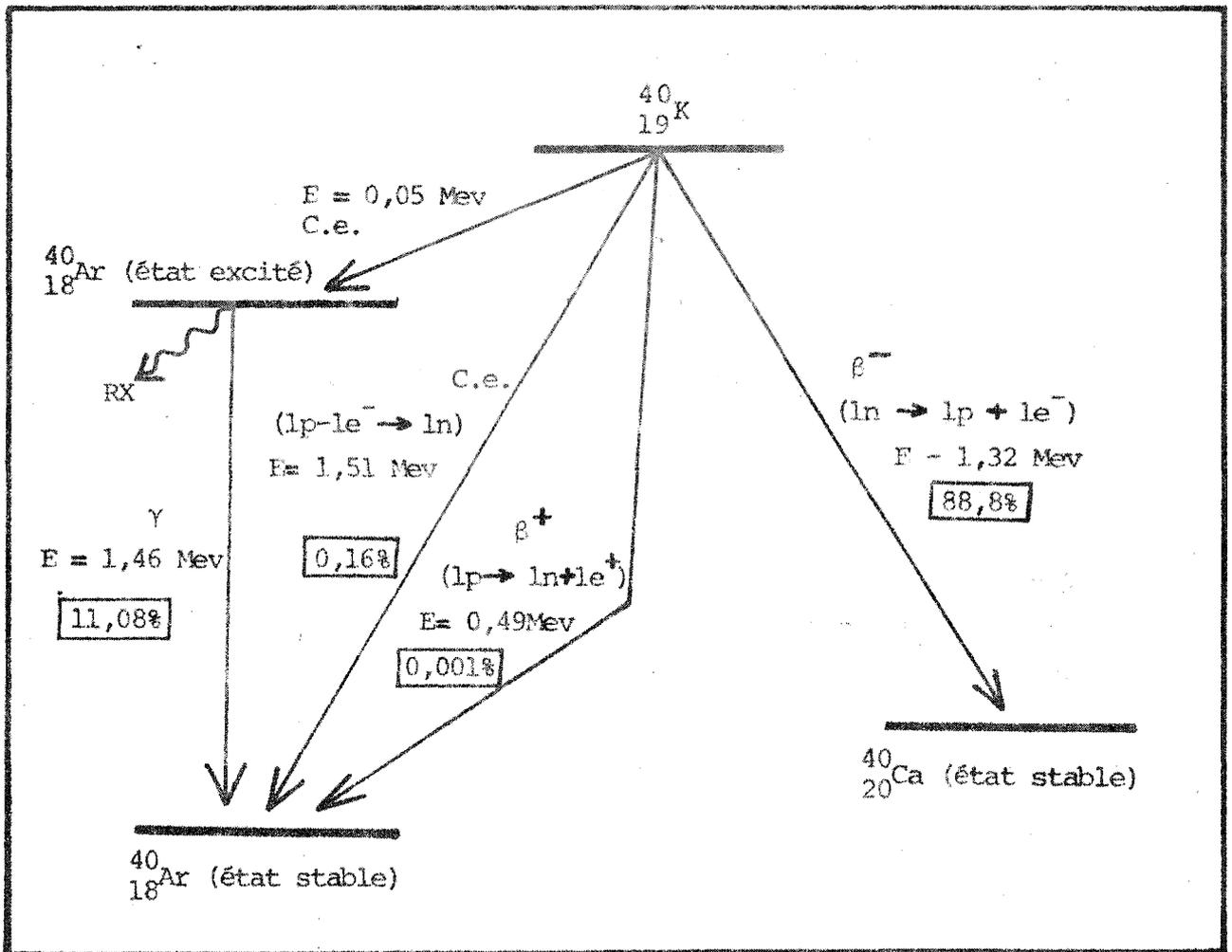


Figure 10: La double transformation du Potassium-40. d'après: Dalrymple et Lanphere (1969), in "K-Ar Dating".

Chapitre 2

LA DIFFUSION

Malgré la taille de l'élément radiogénique (r.i. Ar = 1,90 Å), par rapport à celle de l'élément qu'il remplace (r.i. K = 1,33 Å), sa nature gazeuse et inerte, opposée à celle de l'élément radioactif lié ioniquement au réseau, donne une importance accrue aux phénomènes de diffusion.

1 - THEORIE DE LA DIFFUSION

Du point de vue théorique, plusieurs lois expriment les relations entre les six paramètres qui régissent la diffusion volumique dans un minéral donné. Ces paramètres sont :

- un coefficient de diffusion, D_0 , caractéristique de chaque élément,
- l'énergie d'activation, E , exprimée en kilocalories par mole. C'est l'énergie nécessaire pour faire sortir l'élément considéré de son site ; elle est d'autant plus grande que l'élément occupe une position plus stable,
- la température du milieu considéré dont l'augmentation provoque une augmentation proportionnelle de la diffusion,
- la pression partielle environnante du gaz considéré, le gradient de concentration y est directement lié,
- le temps pendant lequel le milieu est soumis aux facteurs température et pression,
- la taille du grain assimilé à une sphère. Le coefficient de diffusion est inversement proportionnel au carré de la taille du grain.

La première loi de Fick décrit la diffusion :

$$F = - D \frac{\delta C}{\delta x} \quad (9)$$

où : F est le courant de diffusion des molécules diffusant à travers une unité de surface d'un plan.

$\frac{\delta C}{\delta x}$ est le gradient de concentration normal à ce plan,

D , est le coefficient de diffusion, caractéristique de chaque élément.

La deuxième loi de Fick décrit le changement de concentration en fonction du temps, t , dans un système où il n'y a un gradient de concentration que dans la direction X ; elle s'écrit :

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta X^2} \quad (10).$$

La solution exacte de ce système théorique décrit par les deux lois de Fick en a été dérivée par Carslaw et Jaeger (1959). Elle exprime la fraction, F , perdue en fonction du temps, t . Elle s'écrit :

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{n^2 \pi^2 D}{a^2} t} \quad (11).$$

où "a" est le rayon de la sphère idéale.

2. ETUDES EN LABORATOIRE DE LA DIFFUSION

Il existe principalement deux approches expérimentales des différents paramètres qui régissent la diffusion.

La relation qui régit le coefficient de diffusion en fonction de la température est donnée par l'équation d'Arrhénius :

$$D = D_0 e^{-E/RT}$$

ou bien, si l'on tient compte du rayon de la sphère idéale : $\frac{D}{a^2} = \frac{D_0}{a^2} e^{-E/RT}$

$$\text{ou bien : } \text{Log} \frac{D}{a^2} = \text{Log} \frac{D_0}{a^2} - \frac{1}{T} \frac{E}{R} \quad (12)$$

où, E , exprime l'énergie d'activation, T la température absolue, et R , la constante des gaz parfaits.

2.1. Expériences de chauffage linéaire.

Le coefficient de diffusion par unité de surface, D/a^2 , peut être déterminé expérimentalement par chauffage linéaire, dont le taux de chauffage, α , est exprimé en degrés par minutes.

En portant le taux de perte de gaz en fonction de la température, on obtient autant de maxima, que de sites stables dans le réseau cristallin, pour le gaz considéré (fig. 11).

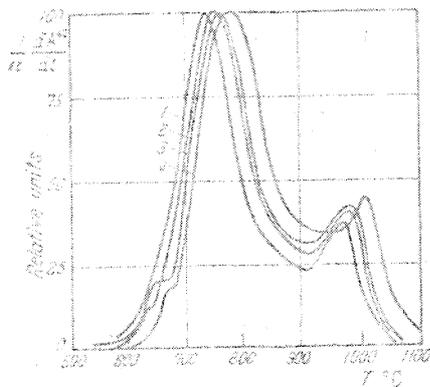


Figure 11 : Libération d'argon radiogénique d'une biotite pour différents taux de chauffage linéaire.

in "K-Ar Dating" de Schaeffer et Zähringer (1966), p. 80.

La forme des courbes est conservée pour différents taux de chauffage.

Il est également possible de déterminer l'énergie d'activation (par exemple dans un minéral potassique) à partir de cette même équation d'Arrhenius.

En effet, si l'on porte dans un diagramme semi-logarithmique $\log \frac{D}{a^2}$ en fonction de $\frac{1}{T}$, on obtient une droite dont la pente est proportionnelle à l'énergie d'activation, E. Ainsi, pour un élément qui a plusieurs sites stables dans le réseau cristallin considéré, le diagramme se décomposera en plusieurs segments de droites correspondant chacun aux différentes énergies d'activation (fig. 12).

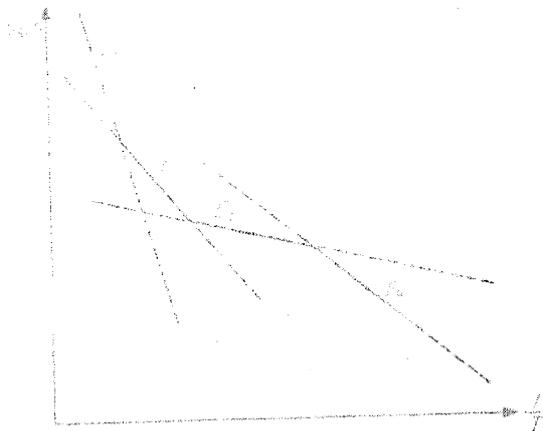


Figure 12 : Courbe schématique $\log D = f(1/T)$

in "K-Ar Dating" de Schaeffer et Zähringer (1966), p. 85.

Notons cependant que si les valeurs des paramètres qui régissent la diffusion volumique sont relativement aisées à préciser en laboratoire, il en est tout autrement dans la nature. En effet, dans les systèmes naturels, l'existence d'une diffusion non volumique liée à des imperfections dans les réseaux cristallins (Mussett, 1969) et surtout les variations de taille des minéraux étudiés, conduisent à des déterminations erronées de ces paramètres. Ajoutons que ces me-

sures des coefficients de diffusion deviennent impossibles sur les roches totales hétérominérales et hétérogranulaires. Cette raison ne nous a pas permis de tenter de déterminer le coefficient de diffusion de l'argon dans les spilites d'Erquy.

2.2 Expériences de chauffage par paliers de température

Ces expériences de chauffage par paliers de température permettent de déterminer la fraction d'argon, F , qui a été perdue, en fonction du temps de chauffage, t , ou inversement, par application de la formule (11).

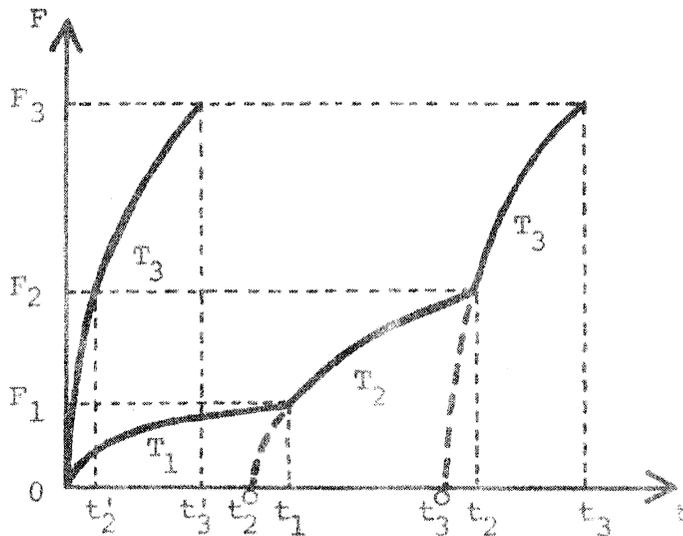


Figure 13: Illustration théorique des expériences de chauffage par paliers de températures: $T_1 < T_2 < T_3$. Les pertes de gaz (F) sont portées en fonction du temps (t). La même perte de gaz (F_2) peut être obtenue pendant le temps (t'_2, t'_2) à température T_2 , ou bien pendant le temps ($0, t'_2$) à température T_3 .

Le diagramme de la figure 13, illustre clairement que la température, T , et le temps, t , sont étroitement liés quant aux conséquences qu'ils entraînent sur la perte d'argon au cours des temps géologiques. C'est-à-dire qu'une perte d'argon donnée peut-être provoquée par un échauffement élevé pendant un temps bref ("overprinting"), ou inversement, par un environnement thermique de faible intensité, mais pendant une période prolongée ("slow-cooling").

Chapitre 3

ISOCHRONES K-Ar : AVANTAGES ET LIMITES

Tous les âges conventionnels calculés à partir de l'équation (7) sont basés sur l'hypothèse que tout l'argon de la roche (ou du minéral) est d'origine radiogénique ou atmosphérique.

Cette contamination en argon atmosphérique provient soit de l'échantillon lui-même (gaz adsorbé à sa surface, par exemple), soit de l'air subsistant dans l'appareillage malgré le vide très poussé qui y règne.

La contribution de l'argon atmosphérique au niveau de l'isotope de masse 40 non mesurable est calculée en multipliant la valeur de l'isotope de masse 36 mesuré par la valeur actuelle du rapport $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ de l'argon atmosphérique ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295,5$). Avec cette hypothèse (où : $^{36}\text{Ar}_{\text{tot}} = ^{36}\text{Ar}_{\text{atm}}$), on a :

$$^{40}\text{Ar}_{\text{Rad}} = ^{40}\text{Ar}_{\text{tot}} - (295,5 \cdot ^{36}\text{Ar}_{\text{tot}}).$$

Or la teneur d'argon 36 trouvée lors de chaque analyse de roche peut provenir pour partie, ou en totalité, d'un argon initial ou magmatique. En effet, avec un blanc d'argon atmosphérique de l'ordre de 10^{-8} cc TPN, donc négligeable, l'argon 36 contenu dans un échantillon est assez reproductible, alors qu'il varie d'un échantillon à l'autre. Ceci prouve donc que l'argon 36 contenu dans l'échantillon lui-même est en quantité plus importante que celui provenant de l'appareillage. D'autre part, sur des échantillons de basaltes actuels prédegazés à 150° pendant 24 heures, les mesures des rapports $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ de l'argon libéré à $900 - 1\ 000^\circ$, puis à $1\ 500^\circ$ sont très comparables (Fisher, 1971). De plus cet auteur fait état d'excès d'argon 36 dans les basaltes océaniques actuels (Fisher, 1973). Une certaine quantité d'argon 36 provient donc de l'échantillon lui-même; il est plus intimement lié au réseau cristallin que ne l'est l'argon atmosphérique adsorbé à la surface.

Si tout l'argon 36 recueilli lors de l'analyse était dans l'échantillon depuis sa cristallisation au temps t_0 , la connaissance du rapport initial $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_I$ serait essentielle pour effectuer la correction "d'argon non-radiogénique", et il fournirait une information quantitative sur l'argon en excès et peut-être sur l'origine du magma.

Pour résoudre les problèmes posés par l'excès d'argon 40 et/ou d'argon 36, diverses solutions graphiques, analogues à celles utilisées par la méthode Rb-Sr, ont récemment été proposées (Harper, 1970; Mc Dougall et Stipp, 1969; Hayatsu et Carmichael, 1970; Roddick et Farrar, 1971; Shafiqullah et al., 1974). Elles expriment que l'argon 40 actuellement présent dans la roche analysée est constitué d'argon radiogénique et d'argon en excès ou de constitution :

$$^{40}\text{Ar}_p = ^{40}\text{Ar}_{\text{Rad, théorique}} + ^{40}\text{Ar}_c \text{ avec } ^{40}\text{Ar}_c = ^{40}\text{Ar}_{\text{excès}} - ^{40}\text{Ar}_{\text{diffusé}}.$$

Roddick et Farrar (1971) ont donc proposé d'utiliser conjointement deux types de diagrammes dérivant de l'équation (6) :

$$^{40}\text{Ar}_{\text{Rad}} = ^{40}\text{K} \frac{\lambda_K}{\lambda_K + \lambda_\beta} \left(e^{(\lambda_K + \lambda_\beta)t} - 1 \right) \quad (6).$$

Ce sont : - le diagramme "isochrone" : $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_T = f(^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar})$,
 - le diagramme "argon-initial" : $^{40}\text{Ar}_{\text{Rad}} = f(^{40}\text{K})$.

1 - LE DIAGRAMME "ISOCCHRONE"

En utilisant les techniques de fusion modernes, il est possible de supposer, en première approximation, que tout l'argon 36 décelé lors d'une analyse est celui qui était incorporé dans le minéral, ou la roche, au moment de sa formation. Dans ce cas, une isochrone K-Ar peut être traitée de la même manière qu'une isochrone Rb-Sr. L'équation de l'isochrone est :

$$\left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}} \right)_T = \left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}} \right)_I + \frac{^{40}\text{K}}{^{36}\text{Ar}} \frac{\lambda_K}{\lambda_K + \lambda_\beta} \left(e^{(\lambda_K + \lambda_\beta)t} - 1 \right).$$

dans laquelle : $\left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}\right)_T$, est le rapport du $^{40}\text{Ar}_{\text{total}}$ sur le $^{36}\text{Ar}_{\text{total}}$

actuellement présent dans l'échantillon,

$\left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}\right)_I$, est la valeur initiale de ce rapport, c'est

à dire le rapport dans le minéral ou la roche, au moment de sa formation (cristallisation), ou encore "le rapport initial".

$\left(\frac{^{40}\text{K}}{^{36}\text{Ar}}\right)$, est le rapport actuel du ^{40}K sur le $^{36}\text{Ar}_{\text{total}}$

dans le minéral ou la roche.

Pour chaque minéral, ou roche, $^{40}\text{Ar}_T$ et $^{36}\text{Ar}_T$ doivent être déterminés par dilution isotopique avec les corrections dues à la contribution de ^{40}Ar et de ^{36}Ar du traceur.

Pour les échantillons ayant le même âge et le même rapport initial d'argon, si $\left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}\right)_T$ est porté en fonction de $\left(\frac{^{40}\text{K}}{^{36}\text{Ar}}\right)$, les points s'alignent sur une droite, appelée isochrone, dont la pente est proportionnelle à l'âge, et dont l'ordonnée à l'origine est $\left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}\right)_I$. Ceci n'est valable que si la contamination atmosphérique est nulle. I

La figure 14 permet d'illustrer un exemple théorique. Les points A, B, C représentent les résultats des analyses de trois échantillons de même âge et de même rapport initial d'argon : 350. La pente de la droite passant par ces trois points est fonction de leur âge.

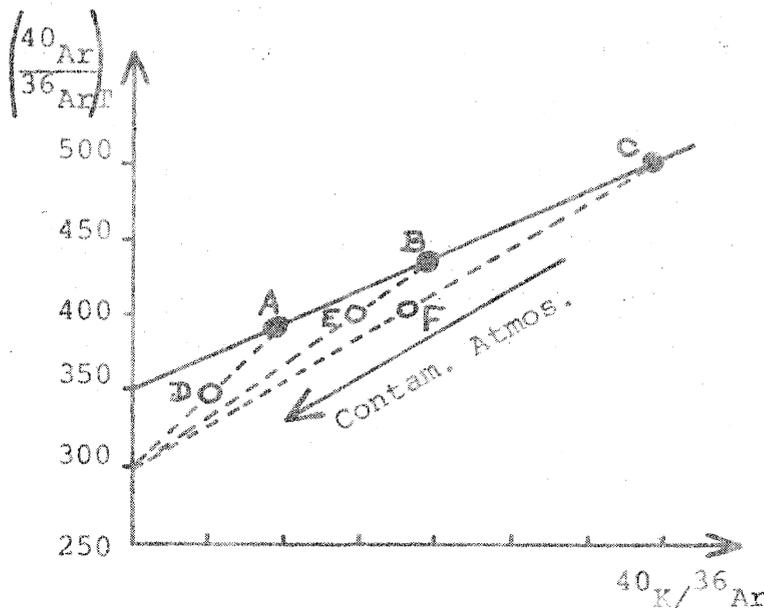


Figure 14: Schéma illustrant un diagramme isochrone pour des minéraux ayant une constitution isotopique d'argon initial de 350. (d'après Roddick et Farrar, 1971, E.P.S.L. 12, p.211).

La flèche indique le sens de l'augmentation de la contamination atmosphérique du système.

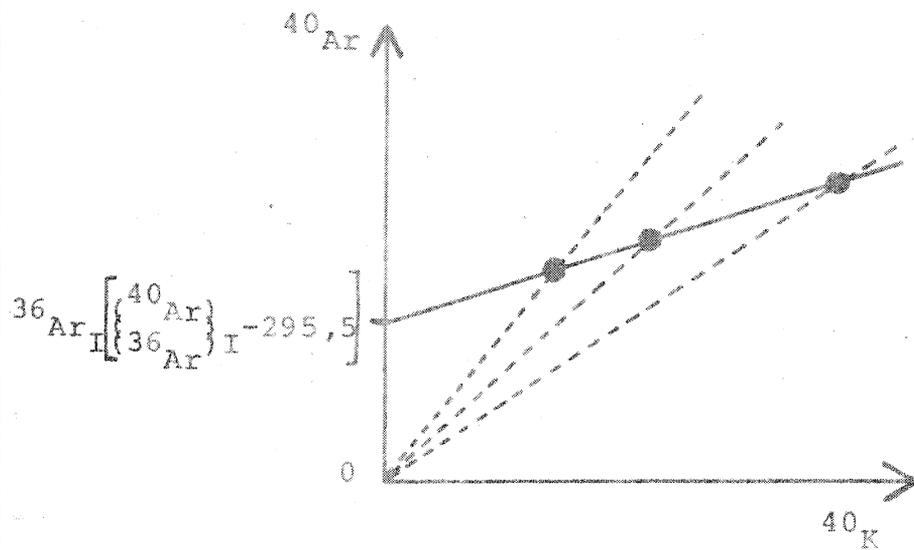
Cependant, durant la fusion de l'échantillon, il peut arriver qu'une petite quantité d'argon atmosphérique soit due à la fusion elle-même. La quantité de cette contamination, même très faible, peut varier d'un échantillon à l'autre, mais elle a toujours un rapport $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_A$ de 295,5. Une contamination en argon atmosphérique a pour résultat d'abaisser les points A, B, C sur des droites passant par 295,5 sur l'axe $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_T$. Sur la figure ces nouveaux points sont représentés en D, E et F. Si une droite était tracée par ces points, l'âge et le rapport initial seraient presque certainement erronés. Roddick et Farrar précisent que la contamination en argon atmosphérique calculée ponctuellement doit être inférieure à 5 % pour accorder une confiance totale à l'âge obtenu par isochrone. Notons que, dans tous les cas, le rapport initial $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_I$ n'est qu'une valeur minimum puisqu'il subsiste toujours une très faible quantité de contamination atmosphérique.

En conclusion, si ce diagramme "isochrone" est riche d'enseignement, il nécessite des précautions analytiques très rigoureuses pour pouvoir respecter les hypothèses posées plus haut.

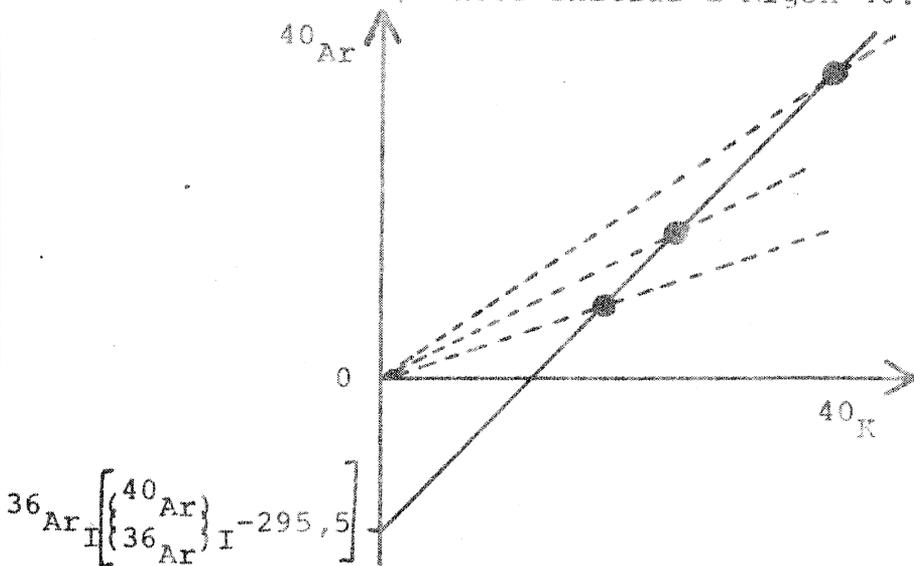
2 - LE DIAGRAMME "ARGON-INITIAL"

Une autre technique graphique peut être utilisée. Les teneurs en argon radiogénique contenu dans les minéraux ou les roches calculées en supposant que : $(^{40}\text{Ar}_I + ^{40}\text{Ar}_A) / (^{36}\text{Ar}_I + ^{36}\text{Ar}_A) = 295,5$ sont reportées en fonction de leurs teneurs en K ou en ^{40}K . Cette représentation graphique est appelée diagramme "argon-initial".

Comme dans le diagramme "isochrone", pour que l'on puisse en tirer une relation linéaire, les minéraux ou roches totales doivent avoir le même âge et le même rapport initial d'argon; cependant, ici les quantités d'argon initial doivent de plus être identiques dans tous les échantillons.

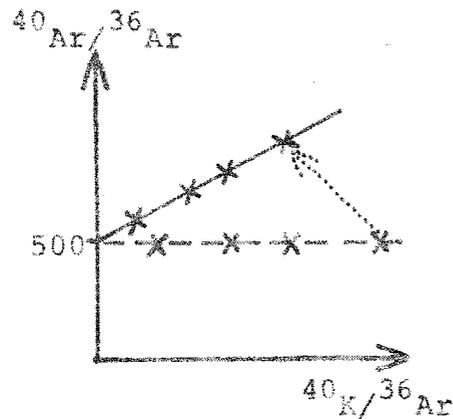


a) -Excès initial d'Argon 40.



b) -Perte d'Argon 40 par diffusion.

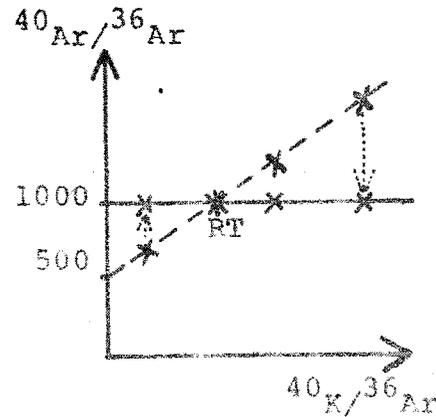
Figure 15: Isochrones "Argon initial" (traits pleins) avec des intersepts positifs et négatifs. La pente des droites en pointillés est proportionnelle à l'âge K-Ar calculé ponctuellement. a) -Excès initial d'Argon 40: $\left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}} \right)_I > 295,5$; b) -Perte d'Argon 40 par diffusion : $\left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}} \right)_I < 295,5$.



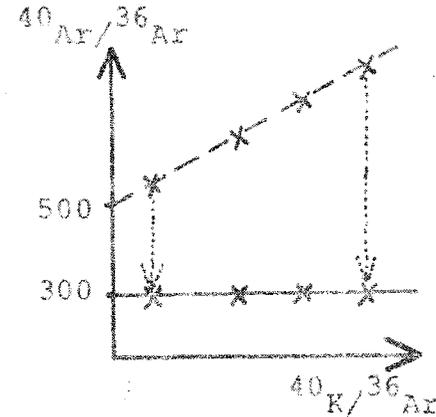
Métamorphisme
HP-BT.

Métamorphisme
BP-HT.

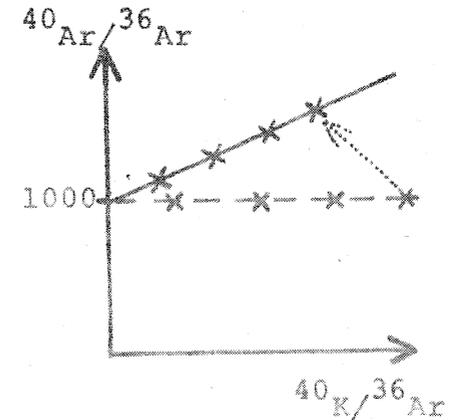
Evolution des systèmes (RT et minéraux) depuis l'épanchement volcanique jusqu'à l'époque de l'événement métamorphique.



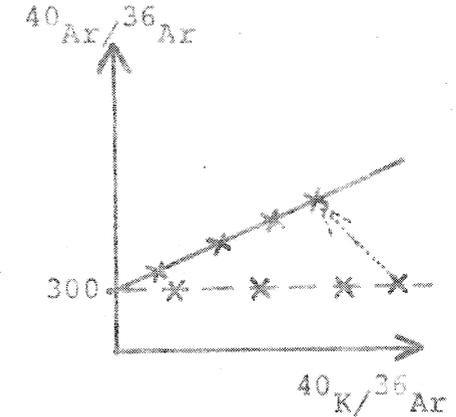
a-1) Réhénération isotopique au moment du métamorphisme.



b-1) Perte totale de l'argon radiogénique précédemment accumulé, au moment du métamorphisme.



a-2) Evolution depuis l'événement métamorphique.



b-2) Evolution depuis l'événement métamorphique.

Figure 16: Schéma théorique d'évolution des systèmes minéraux et roches totales au cours d'un métamorphisme a) de haute pression, ou b) de basse pression, qui permet d'illustrer la différence entre les rapports initiaux ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$)_I; les isochrones donnent toutes deux l'âge de l'événement métamorphique.

Mais quelle que soit la quantité de contamination du système d'analyse en argon atmosphérique, la pente de cette droite donne l'âge vrai des échantillons. L'ordonnée à l'origine donne la valeur : ${}^{36}\text{Ar}_I \left(\left(\frac{{}^4\text{Ar}}{{}^{36}\text{Ar}} \right)_I - 295,5 \right)$, et non pas ${}^{40}\text{Ar}_I$ comme il a souvent été suggéré.

D'où l'équation de la droite du diagramme "argon-initial" :

$${}^{40}\text{Ar} = {}^{40}\text{K} \frac{\lambda_K}{\lambda_K + \lambda_\beta} \left(e^{(\lambda_K + \lambda_\beta)t} - 1 \right) + \left[{}^{36}\text{Ar}_I \left(\frac{{}^4\text{Ar}}{{}^{36}\text{Ar}} \right)_I - 295,5 \right] \quad (14).$$

L'ordonnée à l'origine peut être positive ou négative selon que le rapport initial (${}^4\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$) est supérieur ou inférieur au rapport atmosphérique actuel (fig. 15).

3. - AVANTAGES ET LIMITES DES METHODES DE RESOLUTION GRAPHIQUE

Les méthodes de résolution graphique exposées plus haut, lorsqu'elles sont utilisées conjointement peuvent présenter des avantages par rapport aux "âges" conventionnels, mais laissent également entrevoir certaines limites.

3.1 Les avantages

Il est possible d'obtenir des informations plus complètes qu'avec les âges conventionnels, dans un certain nombre de cas, à l'aide de ces méthodes.

Tout d'abord, lorsque la dispersion des âges ponctuels calculés sur une formation volcanique est supérieure à celle imputable aux erreurs analytiques, ou bien lorsque les âges K-Ar sont supérieurs à ceux obtenus par d'autres méthodes radiométriques.

1) En effet, plusieurs causes d'ordre géologique peuvent être à l'origine d'une telle dispersion :

- une réhomogénéisation isotopique incomplète;
- un départ partiel de l'argon radiogénique précédemment accumulé (départ causé par un événement thermique de faible intensité); ou

bien un refroidissement lent entraînant une fermeture progressive des systèmes roches totales, ou minéraux qui sont en proportion variable dans les échantillons analysés. Dans ces trois cas, les points d'une même formation géologique resteront dispersés dans ces diagrammes.

- présence d'argon initial dont la constitution isotopique est différente de celle de l'argon atmosphérique. Dans ce cas, les points s'alignent sur les diagrammes "isochrone" ou "argon-initial". Des conclusions deviennent alors possibles, non seulement sur l'âge, mais aussi sur la consanguinité de la formation considérée, la nature et la composition de l'atmosphère ambiante de la chambre magmatique.

9) En second lieu, l'utilisation de ces diagrammes peut être riche d'enseignement lorsque le système analysé a subi les effets d'un métamorphisme de haute pression, ou de basse pression. Il est alors nécessaire d'analyser les roches totales et les minéraux tels que grenat, glaucophane, hornblende, biotite, muscovite, etc...

Lors d'un métamorphisme de haute pression, l'argon radiogénique précédemment accumulé dans les différentes phases minérales est réhomogénéisé. Tous les minéraux incorporent l'argon ambiant, même les grenats qui ne contiennent pas de potassium, à condition toutefois que le flux thermique cesse avant la(les) contrainte(s) tectonique(s). Les minéraux s'aligneront donc sur une isochrone donnant l'âge de ce métamorphisme, et le rapport initial ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$)_I sera d'autant plus élevé que les contraintes seront fortes et la diminution du flux thermique rapide, au moment de la fermeture des systèmes (fig. 16).

Lors d'un métamorphisme de basse pression, ou lorsque les contraintes diminuent avant le flux thermique régional, les systèmes roches totales et minéraux perdent leur argon radiogénique et peuvent atteindre un équilibre avec l'atmosphère. L'isochrone (comme la moyenne des âges ponctuels) donnera l'âge du métamorphisme et aura donc un rapport initial ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$)_I proche de la constitution isotopique actuelle de l'argon atmosphérique : 295,5. Ce rapport traduit donc une

fermeture du système radiométrique dans une ambiance de faible pression : refroidissement suivant un épanchement volcanique ou métamorphisme thermique (fig. 16).

Ainsi, la connaissance des rapports initiaux peut être riche d'enseignement non seulement lorsqu'ils sont élevés, mais aussi lorsqu'ils sont voisins de 295,5, à condition que la contamination en argon atmosphérique de l'appareillage soit faible (cf. § diagramme "isochrone").

- 3) Enfin, ces deux modes de résolution graphique, permettent de réduire l'erreur sur l'âge obtenu par la moyenne des âges ponctuels, si les points représentatifs s'alignent sur une isochrone dont le rapport initial est voisin de 295,5.

Il est ainsi possible avec ces deux types de diagrammes, dont les hypothèses ne sont pas exactement les mêmes, d'approcher l'âge vrai de la fermeture des systèmes analysés (minéraux ou roches totales). De plus, à partir des ordonnées à l'origine de ces diagrammes, nous pouvons calculer les valeurs de $^{36}\text{Ar}_I$ et de $^{40}\text{Ar}_I$.

En conclusion, malgré les conditions rigoureuses nécessaires pour pouvoir tracer les diagrammes "isochrone" et "argon-initial", il existe un certain nombre de cas où ces diagrammes apportent des informations précieuses, que ce soit lorsque les âges ponctuels sont dispersés, ou bien lorsque les formations analysées ont subi un métamorphisme de haute pression ou de basse pression.

3.2 Les limites

Les limites des méthodes de résolution graphique se situent principalement aux niveaux géologiques et analytiques.

Tout d'abord, du point de vue géologique, les systèmes radiométriques considérés ont pu subir plusieurs évolutions structurales ou métamorphiques. Leurs effets sur ces systèmes radiométriques peuvent avoir été plus ou moins intenses : réhomogénéisation complète ou incomplète,

perte totale ou partielle de l'élément radiogénique. Il devient alors difficile d'attribuer un résultat à telle ou telle cause, ou encore de séparer plusieurs générations d'un même minéral.

Une autre limite se trouve surtout soulignée par les données obtenues sur les basaltes océaniques actuels. A la lumière des travaux récents (Damon et al., 1967; Funkhouser et al., 1968; Dalrymple et Moore, 1968; McDougall et al., 1969; Fisher, 1971, 1972, 1973; Ozima et Kudo, 1972), le coeur et la bordure d'un même "pillow" ne possèdent pas toujours les mêmes rapports isotopiques initiaux, ni les mêmes quantités d'argon magmatique ou en excès. Les points représentatifs ne peuvent donc pas être portés sur une même isochrone.

D'autre part, la technique d'analyse de l'argon ne permet pas de contrôler, au cours d'une analyse, la contamination en argon atmosphérique. On ne peut en effet distinguer l'argon 36 d'origine atmosphérique (sur lequel est basée la correction d'argon 40), de l'argon 36 d'origine magmatique (ou initiale). Malgré toutes les précautions prises au cours de l'analyse, il subsiste toujours une faible quantité d'argon atmosphérique provenant de l'appareillage ou de l'échantillon lui-même. Cette contamination, souvent négligeable, peut parfois être très importante.

Cette limite d'ordre analytique explique donc que les rapports initiaux $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_I$ supérieurs à 295,5 ne soient toujours donnés que comme des valeurs minimales au moment de la fermeture des systèmes potassium-argon.

B - APPLICATION A LA SERIE SPILITIQUE D'ERQUY et aux FILONS DOLERITIQUES

Chapitre 1

LES RESULTATS ANALYTIQUES OBTENUS PAR LA METHODE K-Ar

Dans ce chapitre, ont été rassemblés les résultats analytiques obtenus par la méthode potassium-argon sur la série spilitique d'Erquy, ainsi que sur les filons doléritiques qui scellent l'histoire structurale de cette région. Cette dernière étude n'est qu'une partie d'un autre programme de datation des dolérites liées à la distension triasique et donc à l'ouverture de l'Atlantique, du Finistère et de l'Anti-Atlas (Sichler et Martineau, sous presse).

L'analyse de la série spilites - keratophyres a porté sur 11 échantillons de roches totales, à savoir : un filon sécant de keratophyre (28), deux couples coeur - bordure de coussins (C.25, B.26 et C.34, B.35), deux sills albito-chloritiques (13,20) et quatre sills à clinopyroxènes (4, 878, 883, 884) (fig. 1 et 2). Nous avons également ajouté les résultats de l'analyse d'un dyke de dolérite (871) qui recoupe les séries rouges d'Erquy et de Fréhel.

Ces données sont rassemblées dans le tableau 9 et sur les figures 17 et 18.

1 - LA SERIE SPILITIQUE D'ERQUY

L'observation du tableau 9 révèle que les âges calculés ponctuellement sont très dispersés. Ils varient de 430 M.A. à 265 M.A. Mais si l'on fait abstraction des faciès à clinopyroxènes qui peuvent renfermer un excès d'argon (Hart S.R. and Dodd, 1962; McDougall and Green, 1964) ces âges ponctuels ne sont plus dispersés que de 315 à 265 M.A.

Ces résultats, reportés dans les diagrammes ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar} = f({}^{40}\text{K}/{}^{36}\text{Ar})$ (fig. 17) et ${}^{40}\text{Ar} = f({}^{40}\text{K})$ (fig. 18), permettent par contre d'obtenir des résultats plus précis.

En effet, sur le diagramme isochrone ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar} = f({}^{40}\text{K}/{}^{36}\text{Ar})$ (fig. 17), les points (26b), (35b), (34b), (25), (28b) s'alignent sur une droite isochrone dont la pente donne un "âge" de 301 ± 32 M.A. avec un rapport initial $({}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar})_I$ de 269 qui est très voisin du rapport isotopique actuel de l'argon atmosphérique. Notons que nous n'avons retenu pour le calcul de cette isochrone que les points les moins contaminés en argon "atmosphérique" pour chaque échantillon analysé comme l'impose la théorie de ce mode de représentation graphique (cf. IVe partie, A, chapitre 3).

D'autre part, sur le diagramme argon-initial ${}^{40}\text{Ar} = f({}^{40}\text{K})$, figure 18, les mêmes points (26moy), (28moy), (35moy), (34moy), (25moy), s'alignent sur une droite isochrone dont la pente donne un "âge" de 270 ± 5 M.A., avec une teneur initiale en ${}^{40}\text{Ar}$ de $0,071$ cc STP/g $\pm 0,008 \cdot 10^{-5}$ qui est très proche de zéro.

Pour les échantillons des faciès à pillow-lavas et à keratophyres, nous retiendrons la valeur moyenne des âges obtenus par les deux modes de calcul isochrone. Cet âge de 285 ± 16 M.A. est inférieur à celui obtenu pour l'épanchement volcanique par la méthode Rb-Sr.

Par contre, les échantillons des faciès de sills albito-chloritiques (20,13) et surtout de sills à clinopyroxènes (4, 878, 883, 884) sont tous situés au-dessus des isochrones. Ceci nous a conduit à les traiter ponctuellement; ces valeurs sont résumées dans le tableau 10.

Nous allons donc, dans les chapitres suivants, examiner les raisons qui ont pu donner des deux groupes de résultats.

D'autre part, les âges obtenus par la méthode K-Ar sont inférieurs à celui de l'épanchement volcanique obtenu par la méthode Rb-Sr. Il est donc clair ici que, du point de vue de l'argon, et/ou du potassium, la formation n'est pas restée en système clos depuis l'épanchement volcanique.

Echantillons	K % (en poids)	^{40}Ar Rad (cc STP/g. 10^{-5})	% Atmos.	$(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_T$	$(^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}) \cdot 10^4$	Âges ponctuels (M.A.)
B.26-a	5,24 ₆	6,338	33	895	3,3852	281
-b		6,313	27	1 094	4,5259	280
moy		(6,325)				
C.25	0,17 ₇	0,276	24,5	1 206	3,9811	356
B.35-a	1,64 ₂	1,874	11	2 601	13,802	266
-b		2,080	5,4	5 472	27,859	293
-c		1,859	16	1 884	9,588	264
-d		1,937	13,5	2 170	10,859	274
moy		(1,937)				
C.34-a	1,18 ₇	1,385	56	526	1,349	272
-b		1,440	30	985	3,875	282
moy		(1,412)				
28-a	2,70 ₆	3,319	37	796	2,786	284
-b		3,065	34	869	3,4523	264
moy		(3,192)				
13	0,98 ₉	1,555	16	1 841	6,6988	358
20-a	0,84 ₃	1,165	6	4 600	21,240	318
-b		1,160	10	2 834	12,566	316
-c		1,086	18	1 613	6,990	298
-d		1,120	27	1 086	4,060	306
-e		1,113	31	961	3,438	304
884	0,54 ₇	0,769	25	1 173	4,266	323
883	0,96 ₂	1,648	11,5	2 553	9,004	386
878	0,92 ₃	1,453	14	2 077	7,736	358
4-a	1,26 ₆	2,447	1	70 147	246,324	431
-b	1,26 ₆	2,247	7	4 114	14,6645	399
-c	1,32 ₃	2,468	3	12 426	44,337	417
-d	1,29 ₄	2,457	4	9 746	33,935	424
-e	1,29 ₄	2,405	7	4 276	14,589	416
-f	1,29 ₅	2,443	5	6 225	21,430	421
871-a	0,95 ₀	1,185	17	1 706	7,729	289
-b	0,95 ₀	1,169	14,5	2 022	9,587	286

Tableau 9 : Résultats analytiques obtenus par la méthode K-Ar
sur la série spilitique d'Erquy.
 $\lambda_K = 0,584 \cdot 10^{-10} \text{an}^{-1}$; $\lambda_B = 4,72 \cdot 10^{-10} \text{an}^{-1}$;
 $^{40}\text{K}/\text{K} = 0,0119$ atomes en %.

Echantillons		Ages	
Kératophyres	28		
Pillow-lavas	B26	285 ± 16 M.A.	
	C25	âge obtenu par	
	B35	calcul isochrone	
	C34		
Sills albito-chloritiques	13	358 M.A.	
	20	308 M.A.	Ages
Sills à pyroxènes	4	415 M.A.	obtenus
	878	358 M.A.	par
	883	386 M.A.	calcul
	884	323 M.A.	ponctuel

Tableau 10 : Ages calculés par isochrones ou ponctuellement sur les différents faciès pétrographiques de la série spilitique d'Erquy.

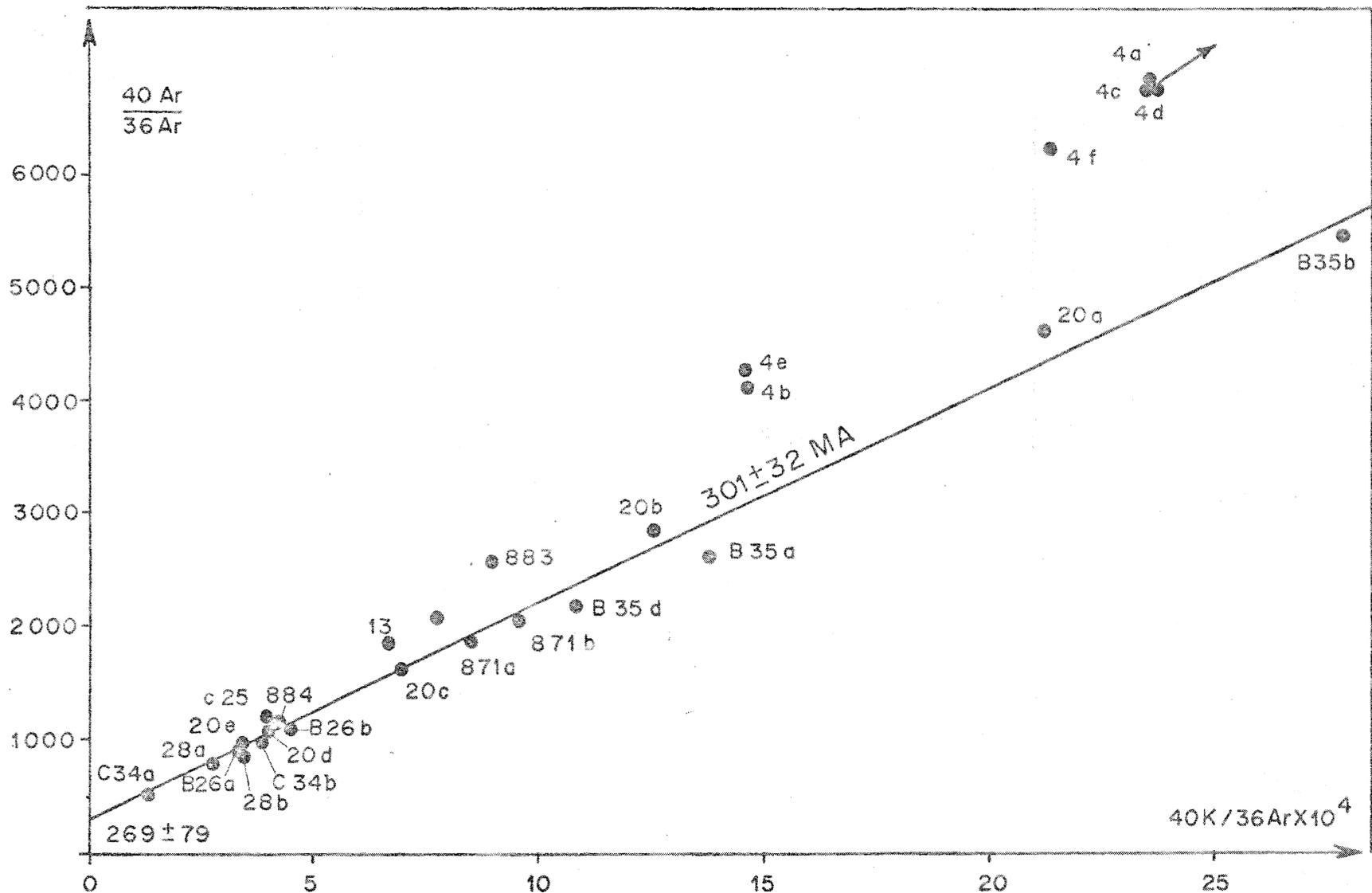


Figure 17: Diagramme isochrone $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}) = f(^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar})$ de la Série spilitique d'Erquy.

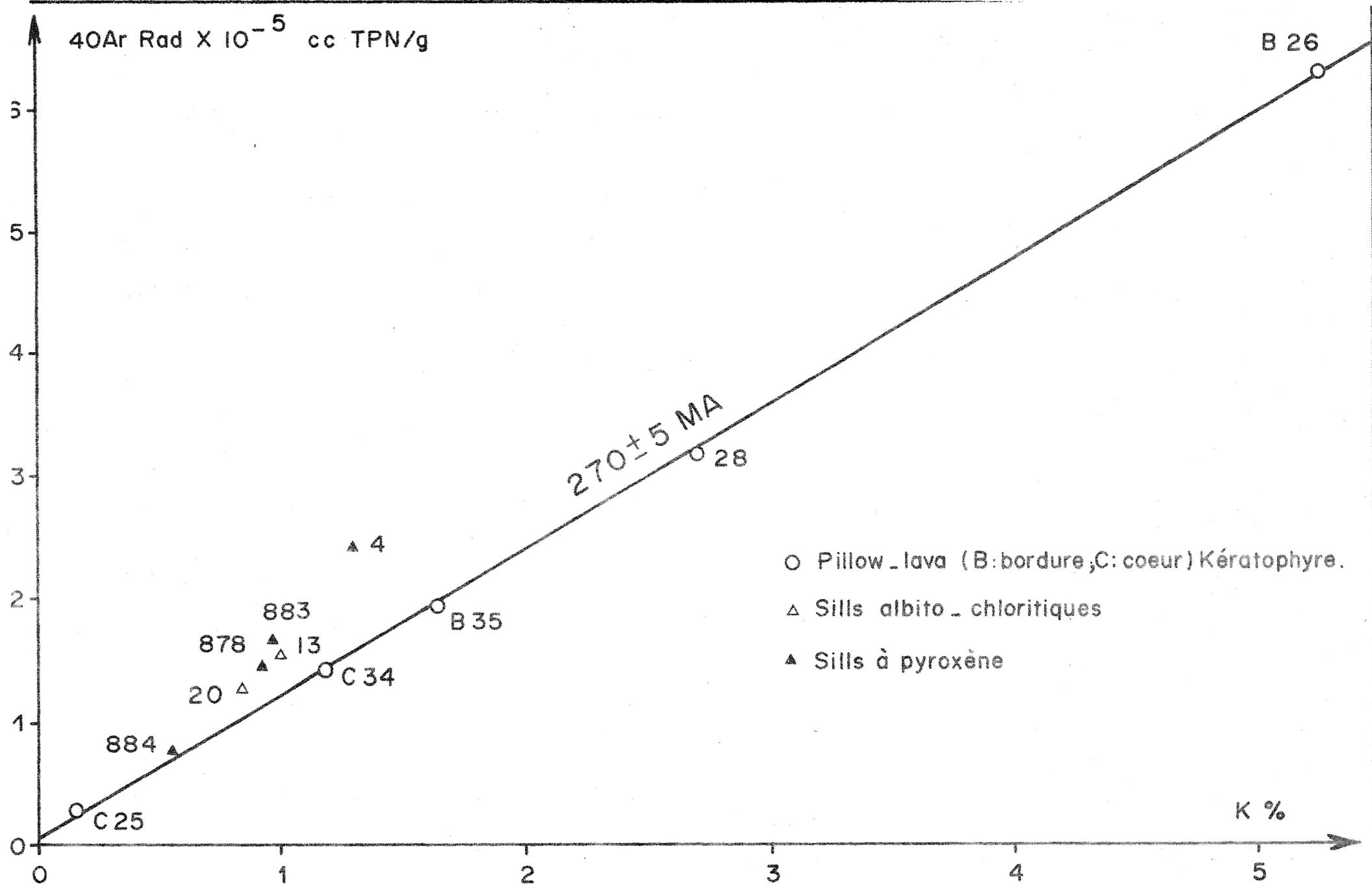


Figure 18: Diagramme "Argon initial" (⁴⁰Ar)=f(⁴⁰K) de la Série spilitique d'Erquy.

Nous pouvons donc invoquer deux causes qui peuvent être responsables des âges K-Ar inférieurs à l'âge obtenu par la méthode Rb-Sr; ce sont :

- un apport de potassium,
- une perte d'argon.

2. - LE FILON DOLERITIQUE

Nous avons analysé un dyke de dolérite recoupant les grès rouges, situé près des Sables d'Or (871) (fig. 1, tableau 9). Deux analyses ont donné un âge ponctuel de 295 ± 10 M.A.

Chapitre 2

UN APPORT DE POTASSIUM

Un apport de potassium peut être une première explication possible des âges K-Ar inférieurs à celui du volcanisme, âge lui-même obtenu par la méthode Rb-Sr. Nous pouvons invoquer deux phénomènes qui pourraient provoquer cet apport de potassium :

- une action de l'eau de mer,
- une métasomatose.

1 - UNE ACTION DE L'EAU DE MER

Lors de l'émission de basaltes sous-marins, l'eau de mer peut agir à plusieurs moments et de manières différentes.

D'un point de vue physique, elle fige la lave à son contact et favorise un refroidissement différentiel plus ou moins rapide entre la bordure vitreuse et l'intérieur holocristallin de la roche, et provoque donc une différenciation chimique.

Du point de vue géochimique, des échanges d'éléments peuvent se produire avec l'eau de mer au cours de ce refroidissement, ou bien au cours du temps, par altération à basse température (Hart R.A., 1970; Lussiaa-Berdou-Polvé, 1972). Cette dernière hypothèse a été invoquée avec succès pour expliquer les fortes teneurs en eau et l'enrichissement en K, Rb et Cs, en particulier dans les bordures de "pillows". Ce phénomène se traduit par une corrélation négative du rapport K/Rb en fonction de la teneur en K ou Rb, c'est-à-dire que le Rb est fixé préférentiellement dans les roches au cours d'une telle altération.

Or dans le cas des spilites d'Erquy, l'absence de corrélation entre le rapport K/Rb et la teneur en potassium, ainsi que les faibles teneurs en Cs ne plaident pas en faveur de cette hypothèse d'une altération par l'eau de mer (cf. la 2e partie sur la géochimie des éléments en trace).

2 - UNE METASOMATOSE POTASSIQUE

Une métasomatose potassique peut être rapprochée d'une spilitisation par autométamorphisme avec enrichissement en K, Rb, Na, etc... de certaines parties de la lave. On pourrait penser également à une métasomatose par des saumures de type Mer Rouge.

Ces hypothèses semblent difficilement conciliables avec les rapports K/Rb identiques pour tous les termes de la série. Il aurait surtout fallu que des fluides aient un rapport K/Rb infiniment élevé puisque la géochimie du Rb n'a pas été modifiée depuis l'épanchement volcanique.

De plus, la présence simultanée d'illite, dont la cristallinité place la série à la limite anchi-épizone, et de montmorillonite ou d'interstratifiés, nous conduisent à penser que ces derniers minéraux ne se sont pas agradés comme ils auraient dû le faire en présence des cations apportés lors d'une métasomatose.

Donc, ni la géochimie de la série volcanique, ni celle de la série sédimentaire ne permettent d'envisager une influence métasomatique.

Aussi, peut-on conclure que l'âge K-Ar de 285 ± 16 M.A. ne peut être interprété par un excès ou un apport de potassium à ces dates, ou plus tardivement; c'est-à-dire que cet âge ne correspond pas à celui d'une métasomatose secondaire, postérieure à la cristallisation de la lave.

Il ne reste donc que les hypothèses de pertes d'argon radiogénique pour expliquer cet âge K-Ar de 285 ± 16 M.A.

Chapitre 3

UNE PERTE D'ARGON

Lors de l'étude théorique de la diffusion (IV, A, chapitre 2), nous avons vu que non seulement la pression partielle d'argon du milieu environnant, mais surtout la température et le temps réglaient les pertes d'argon du système analysé.

Nous subdiviserons encore ce chapitre en deux parties, puisqu'il apparaît que le départ d'argon peut être régi soit par une perte continue, soit par une perte épisodique.

1 - UNE PERTE D'ARGON PAR DIFFUSION CONTINUE

Du point de vue de l'argon, une perte par diffusion continue peut être assimilée à une fermeture progressive et tardive du système par rapport à l'épanchement volcanique lui-même. Nous allons étudier les deux processus qui peuvent être responsables d'une perte continue, à savoir l'action de l'eau de mer et le flux thermique par simple enfouissement.

1.1 Une action de l'eau de mer

En ce qui concerne l'argon, l'eau de mer peut agir à plusieurs reprises et de manière différente lors de l'émission de laves sous-marines.

a) Elle fige le magma qui se trouve directement à son contact, et favorise ainsi un refroidissement différentiel plus ou moins rapide entre la bordure et l'intérieur de la roche. Ce phénomène se traduit par un débit en "pillow-lavas" de la coulée, dont les bordures des coussins sont vitrifiées et les intérieurs cristallisés. La fermeture des systèmes radiométriques ne se produit donc pas aux mêmes moments pour les différentes parties de la roche.

b) Au cours du refroidissement plus lent de certaines parties (internes) de la lave, celles-ci peuvent être soumises à des échanges de gaz rares avec le milieu ambiant (eau de mer), s'il y a des fissures dans les bordures. Les roches holocristallines peuvent donc perdre leurs gaz magmatiques qui ont des caractères originaux, et en particulier leur argon initial dont la constitution isotopique a souvent un rapport ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$) élevé.

Ceci a conduit plusieurs auteurs (Dymond, 1970; Ozima et al., 1970) à proposer d'utiliser de tels matériaux pour dater les basaltes océaniques. Mais cette fermeture progressive peut se produire plus ou moins longtemps après l'épanchement volcanique. Ces faciès sont donc impropres à la datation (Fisher, 1972).

c) Par la suite, l'eau de mer agit lentement à basse température sur l'ensemble des roches qui sont exposées à son action : bordures de "pillow-lavas" fracturées et basaltes cristallisés où l'eau circule entre les grains. Les parties vitreuses conserveront plus facilement leurs gaz rares d'origine magmatique (Funkhouser, 1968; Fisher, 1971, 1972; Dalrymple et Moore, 1968).

Le résultat obtenu sur les roches ayant pu subir une altération sous-marine peut être interprété par un modèle de diffusion continue. Ainsi, non seulement l'argon magmatique, mais aussi l'argon radiogénique seraient éliminés, ce dernier, au fur et à mesure de sa formation. Du point de vue radiométrique, ceci équivaldrait à une fermeture très tardive par rapport à l'épanchement volcanique. Un tel modèle est très proche du modèle de "slow-cooling" décrit par Harper (1970).

1.2 Un flux thermique régional, par simple enfouissement

Nous pouvons également envisager un second modèle de diffusion continue de l'argon.

Un flux thermique régional ou un simple enfouissement peut provoquer une faible élévation de température, mais d'une durée prolongée, capable d'entraîner une diffusion des gaz hors de la roche.

Le résultat de ces conditions thermodynamiques ne peut pas s'interpréter en termes de diffusion épisodique, car, même si ce phénomène se produit après une période où le matériel volcanique analysé s'est comporté en système clos, le retour à des conditions thermodynamiques propices à la rétention quantitative de l'argon radiogénique sera très échelonné dans le temps. Ceci provoque ainsi une fermeture progressive des réseaux cristallins. On obtient alors une dispersion des âges calculés ponctuellement (et des points reportés sur les diagrammes isochrones) trop importante pour qu'il soit possible d'en déduire l'âge de la fin de ce dernier événement.

1.3 Discussion

Si l'on veut expliquer les résultats potassium-argon obtenus sur les 11 échantillons de la série spilitique d'Erquy par l'un des deux modèles de diffusion continue évoqués plus haut, il ne faut pas perdre de vue qu'un tel phénomène provoquerait une fermeture progressive des réseaux cristallins suivant la nature des minéraux et leur granulométrie. Les points seraient donc dispersés sur les diagrammes "isochrone" et "argon-initial".

Or, nous avons vu que tous les points représentant les coeurs et les bordures de "pillow-lavas", ainsi que les dykes de keratophyres s'alignent sur une même isochrone donnant un âge de 285 ± 16 M.A. Seuls les sills à pyroxènes, réputés conserver de l'argon radiogénique en excès (Hart S.R. and Dodd, 1962; Mc Dougall and Green, 1964), et dans une moindre mesure les sills albito-chloritiques, sont dispersés au-dessus de cette isochrone. Les âges calculés ponctuellement pour ces faciès sont dispersés de 310 M.A. à 415 M.A.

On pourrait donc invoquer pour ces sills un phénomène ayant provoqué une diffusion continue de l'argon. Mais il semblerait alors peu probable que ce même phénomène ait permis de conserver un bon alignement des points représentatifs de tous les autres types pétrographiques ne contenant pas de pyroxènes. D'autre part, cet alignement des points sur une isochrone, donnant un âge plus jeune que celui de l'épanchement

volcanique, va à l'encontre d'un phénomène qui aurait provoqué une perte d'argon par diffusion continue, quelle qu'en soit l'origine.

Enfin, si un phénomène de diffusion continue provoqué par un flux thermique régional avait été la cause de l'ouverture des systèmes radiométriques, les biotites de la diorite voisine de Coëtmieux - Fort-la-Latte auraient enregistré cet événement. Or ces minéraux ont donné des âges ponctuels K-Ar de 530 M.A. aux Sables d'Or et de 490 M.A. vers le Sud, près du granite d'Yffiniac (Vidal et al., 1974). D'autre part, les illites des sédiments interstratifiés dans la série d'Erquy ont donné des âges voisins de celui de l'épanchement volcanique.

Ceci exclut donc que les âges de 285 ± 16 M.A. obtenus sur la série d'Erquy et de 295 ± 10 M.A. sur le filon de dolérite, soit la conséquence d'un flux thermique régional, sauf si l'énergie d'activation de l'argon dans les volcanites et les diabases est inférieure à celle de ce gaz dans les biotites, où elle est de 25-35 Kcal/mole (Zimmermann et al., 1968; Zimmermann, 1970; Hurley et al., 1962). Cette dernière éventualité semble peu probable bien qu'aucune détermination de cette énergie d'activation n'ait été tentée. En effet, cette détermination expérimentale est impossible à réaliser sur des roches totales dont la granulométrie et la composition minéralogique qualitative et quantitative varie suivant la fraction analysée. De plus, chaque minéral possède sa propre énergie d'activation qui peut donc masquer les paliers de dégazage des autres minéraux lors d'une analyse de la roche totale.

En résumé, les résultats obtenus ne peuvent pas s'expliquer avec un modèle de perte d'argon par diffusion continue.

2 - UNE PERTE D'ARGON PAR DIFFUSION EPISODIQUE

Une autre série de modèles de perte d'argon peut permettre d'expliquer que les âges K-Ar soient inférieurs à celui de l'épanchement volcanique : ce sont les phénomènes qui provoquent une diffusion épisodique de l'argon.

Un réchauffement provoqué par une élévation de température relativement importante, mais de courte durée, peut entraîner un départ de tout l'argon radiogénique précédemment accumulé dans le système. L'âge alors donné par l'isochrone sera celui de ce nouvel événement à partir duquel l'argon sera retenu quantitativement.

Mais plusieurs facteurs peuvent être responsables d'une telle diffusion épisodique de l'isotope radiogénique.

2.1 Un métamorphisme thermique

Le métamorphisme est en effet la cause la plus fréquemment avancée lorsqu'il s'agit d'expliquer un "rajeunissement" d'âges radiométriques. Dans ce cas les points s'aligneront sur une isochrone dont la pente donnera l'âge du métamorphisme; et le rapport initial $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ sera proche de 295 pour un métamorphisme thermique.

Or pétrographiquement, la série sédimentaire grésopélitique ne présente aucun signe net d'un métamorphisme, même très épizonal. La cristallinité des illites ($< 2 \mu$) placerait cette série à la limite de l'anchizone et de l'épizone.

De plus, nous avons vu lors de l'étude des illites de cette série par la méthode Rb-Sr, que les fractions fines et leurs roches totales s'alignaient autour d'une isochrone de référence dont la pente était proche de 460-470 M.A., soit un âge correspondant à celui du volcanisme interstratifié et épanché au sommet de la série d'Erquy.

Quant à la série volcanique elle-même, l'observation microscopique présente tous les caractères de spilites, par opposition aux metabasaltes ou métaspilites (Auvray et Hameurt, 1974).

Enfin, nous avons vu que l'analyse aux rayons X d'une variolite de feldspath des bordures de coussins mettait en évidence des feldspaths lourds du type "adulaire". Or nous savons que ce feldspath n'est plus stable à une température supérieure à 380°C (Martin, 1969).

Nous pouvons ainsi conclure de tous ces arguments que l'ensemble de la série volcano-sédimentaire d'Erquy n'a pas été porté à une température supérieure à 380°C depuis son dépôt ou l'épanchement volcanique. Nous n'avons donc pour l'instant, aucun argument précis pour penser que l'âge K-Ar à 285 ± 15 M.A. corresponde à celui d'un métamorphisme thermique.

2.2 Une dévitrification

D'une manière générale, un phénomène de dévitrification provoque une migration des ions à très faible échelle (millimétrique), afin de reconstituer des réseaux cristallins organisés. Elle peut donc provoquer un départ de l'argon et du strontium radiogénique précédemment accumulé dans le système.

Mais lors d'un épanchement volcanique, seules les bordures de "pillow-lavas" sont vitrifiées, donc elles seules auraient dû subir ce phénomène; les autres termes pétrographiques de la série (sills et intérieurs des coussins) présentent une texture holocristalline dès l'épanchement volcanique.

Nous pouvons aussi noter que les basaltes quaternaires sont déjà pour la plupart dévitrifiés. Ce phénomène intervient très tôt après l'épanchement, en d'autres termes, cet intervalle de temps est compris dans l'erreur analytique des datations de volcanismes anciens.

Il ne semble donc pas que ce processus puisse rendre compte totalement des résultats que nous obtenons.

2.3 Un événement tectonique

Nous pouvons enfin invoquer un événement tectonique, il y a $285 - 295$ M.A., pour expliquer l'ouverture des systèmes radiométriques potassium - argon.

Il faut noter en effet que l'ouverture du système radiométrique peut se produire sans élévation de température importante. Une micro-fracturation peut être suffisante. Ceci permettrait d'expliquer que

les systèmes Rb-Sr des illites, et des spilites, ainsi que les systèmes K-Ar des biotites de la diorite cadomienne, soient restés clos, que le feldspath adulaire des varioles soit resté stable, et qu'il n'y ait aucun signe de métamorphisme.

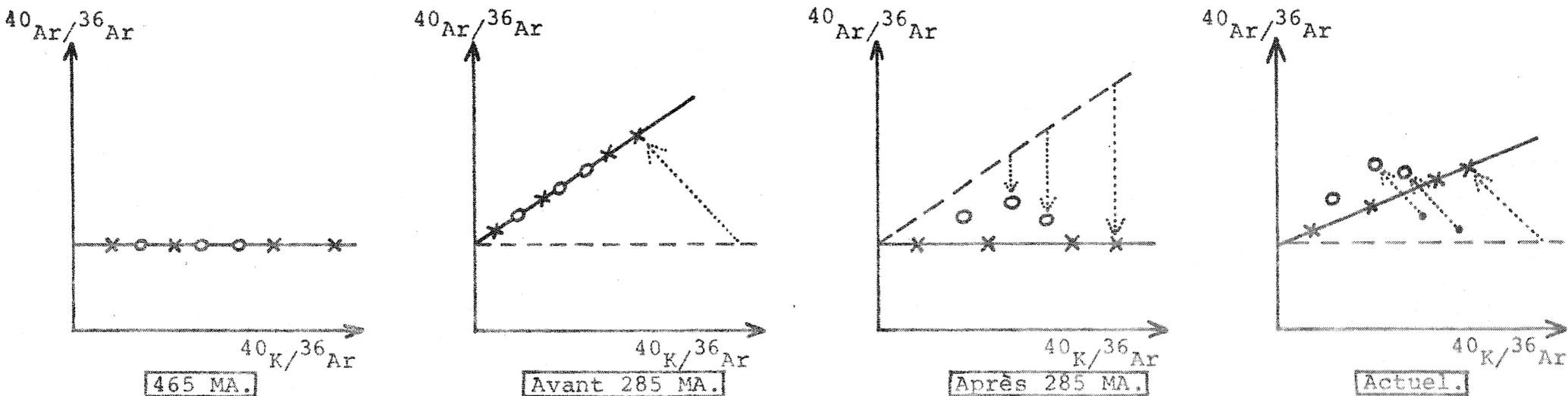
L'horloge potassium-argon des spilites repartirait ainsi à zéro, sauf pour les roches à pyroxènes. En effet, ou bien ces faciès contenaient initialement un excès d'argon qui n'a pu être perdu totalement lors de ce bref événement, ou bien ils ne contenaient pas d'excès d'argon, mais ils n'ont pas perdu tout leur argon radiogénique accumulé depuis leur première cristallisation, à cause par exemple d'un coefficient de diffusion plus faible que dans les autres faciès pétrographiques (figure 19).

Rappelons également, à l'appui de cette conclusion que les illites sont des minéraux très sensibles, en particulier du point de vue radiométrique, à toute élévation de température. Or, nous avons vu que les illites s'alignaient près d'une isochrone de référence à 465 M.A., âge concordant avec celui de l'épanchement volcanique obtenu par la même méthode.

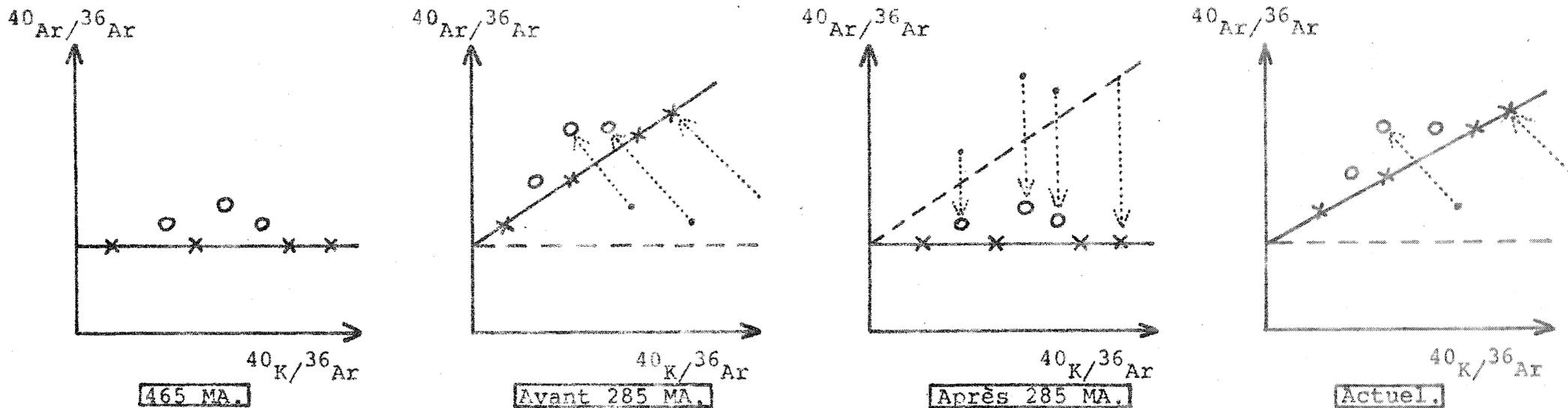
Il paraît donc attrayant d'adopter un tel modèle - événement tectonique - pour expliquer cet âge K-Ar à 285 ± 16 M.A., le rapport initial étant voisin de 295 et les sills à pyroxènes et albito-chloritiques contenant un excès d'argon 40 en proportions variables selon les échantillons.

Cet événement tectonique enregistré par l'horloge K-Ar peut être la conséquence de plusieurs phénomènes géologiques.

Nous pourrions conclure que cet âge correspond à celui du plissement de la série d'Erquy. Mais il subsiste quelques problèmes qui ne permettent pas d'affirmer que la verticalisation de la série d'Erquy ait eu lieu à cette date.



19 a) - Les faciès à pyroxènes (○) n'ont pu perdre, par diffusion, tout leur argon radiogénique accumulé avant 285 MA.



19 b) - Les faciès à pyroxènes (○) renfermaient de l'argon en excès dès l'épanchement volcanique.

Figure 19: Illustration de deux évolutions possibles de la Série volcanique d'ERQUY. Dans les deux cas le diagramme que nous observons actuellement est le même: les faciès à pyroxènes (○) contiennent un excès d'argon par rapport aux autres faciès (x).

En effet, la série spilitique d'Erquy est recouverte en discordance par les séries rouges d'Erquy et de Fréhel, elles-mêmes recoupées par les filons de dolérite "datés" à 295 ± 10 M.A. Cette conclusion nécessite d'envisager deux interprétations possibles :

a) Les grès rouges sont réellement dévoniens (ou bien d'âge identique aux grès armoricains). Dans ce cas, on est obligé d'invoquer un écaillage hercynien de ces séries dévoniennes sur la série volcano-sédimentaire d'Erquy plissée il y a 285 ± 16 M.A., pour expliquer ce qui ne serait qu'une discordance tectonique et non plus stratigraphique. Mais cette discordance stratigraphique sur la diorite cadomienne est bien visible à l'affleurement en Baie des Sévignés (cf. figure 1).

Ainsi, l'âge K-Ar de la série spilitique serait un âge tectonique, et celui obtenu sur la dolérite serait un âge de mise en place. Or, la texture des sills à pyroxènes ou albito-chloritiques est très voisine de celle des dolérites.

Nous avons vu que même si l'ouverture des sills était incomplète, ces roches avaient cependant enregistré cet événement tectonique. Il semble donc difficile, voire impossible, de retenir un tel modèle pour interpréter ces résultats K-Ar dans le contexte régional.

b) Ou bien, les grès rouges sont d'âge postérieur (Carbonifère par exemple). Il faudrait alors admettre une chronologie très serrée des événements tectoniques et sédimentaires. Mais cela est impossible, car l'âge le plus jeune (285 ± 16 M.A.) ne pourrait correspondre à celui de la verticalisation de la série, les filons de dolérites donnent en effet un âge de 295 ± 10 M.A., si on interprète ce résultat comme celui de l'époque de leur mise en place. Même si l'on tient compte des erreurs analytiques, cette explication reste impossible.

Si l'événement tectonique enregistré par l'horloge K-Ar semble difficilement imputable au plissement de la série, nous pouvons alors envisager un autre modèle qui permettrait d'expliquer les résultats obtenus par la méthode potassium-argon.

Ce dernier modèle consiste à attribuer ces âges (285 ± 16 M.A. pour les spilites, et 295 ± 10 M.A. pour le filon de dolérite) à l'événement tectonique terminal. Du point de vue structural, ce dernier événement a provoqué les décrochements faillés N 20, en touches de piano, auxquels se trouvent liés la schistosité ou le clivage de fracture oblique par rapport à la stratification. Ce réseau de failles se poursuit, avec une direction analogue, dans les formations rouges (Jeannette, 1971).

Certains filons de dolérite ont pu s'injecter dans des failles de ce type; d'autres filons antérieurs ont pu subir les effets d'une ouverture des systèmes radiométriques K-Ar, comme les sills de la série spilitique, lors de ce dernier rejeu tectonique.

Ce modèle permettrait donc d'expliquer la concordance des âges K-Ar mesurés sur la série spilitique et les filons de dolérite. Les analyses potassium-argon permettent donc de fixer l'époque des derniers mouvements tectoniques qui ont scellé l'histoire géologique de cette région : période tardi-hercynienne, ou carbonifère supérieur (Stéphanien).

Notons que cette dernière interprétation est parfaitement compatible avec un âge dévonien pour les grès rouges d'Erquy et de Fréhel, qui sont antérieurs aux dolérites. Cependant, nous ne pouvons fixer avec précision la limite supérieure de ces formations détritiques puisque l'âge de 295 ± 10 M.A. obtenu sur un filon de dolérite peut être celui enregistré lors de l'événement tectonique terminal ou bien lors de leur mise en place.

D'autre part, il subsiste une ambiguïté sur l'âge de la verticalisation de la série spilitique d'Erquy : tardi-calédonien ou hercynien précoce.

En conclusion, s'il nous est difficile de préciser l'époque à laquelle cette région nord-armoricaine a acquis ses traits structuraux majeurs - couloirs tectoniques (Cogné, 1962) - ces nouveaux résultats

K-Ar sur les spilites d'Erquy, replacées dans le r contexte régional, permettent de fixer le dernier événement tectonique qui a scellé l'histoire structurale de cette région : période tardi-hercynienne (ou carbonifère supérieur).

CONCLUSIONS

La série volcano-sédimentaire d'Erquy, en Bretagne septentrionale posait de nombreux problèmes quant à son âge, son histoire et à son origine. Nous apportons ici des éléments nouveaux qui permettent de lever certaines ambiguïtés.

La première conclusion se rapporte à la consanguinité du magma qui est à l'origine de ce volcanisme spilitique. Aux arguments pétrographiques (Auvray, 1967, 1969), de géochimie des éléments majeurs (Auvray et Hameurt, 1971, 1973, 1974) et de géochronologie Rb-Sr (Vidal et al., 1971) sont venues s'ajouter les données de la géochimie des éléments en trace. En effet, la similitude de forme et le caractère groupé des courbes de terres rares, quels que soient les termes pétrographiques ou les différenciations, entre le coeur et la bordure des coussins, permet de conclure à la consanguinité des différents faciès de cette série volcanique.

Sur le plan de l'origine de ce magma, Auvray et Hameurt (1971, 1973, 1974) considèrent que ces spilites sont primaires. Le spectre des terres rares, les rapports K/Rb constants et l'extraordinaire concentration dans les bordures de "pillows" de certains gros cations "incompatibles" (K, Rb, Ba et Eu) indiquent que la cristallisation de la paragenèse spilitique est vraisemblablement un processus primaire.

De plus, l'analyse de la cristallinité des illites aux rayons X, l'analyse géochronologique, par la méthode Rb-Sr, de la fraction fine des sédiments interstratifiés dans les coulées volcaniques, et la présence de feldspath adulaire dans les varioles des bordures de coussins ont permis, de rejeter l'influence de tout métamorphisme dont l'intensité aurait dépassé la limite anchizone-épizone. Ces résultats confirment les observations pétrographiques qui plaident en faveur d'une cristallisation primaire (Auvray et Hameurt, 1974).

D'autre part, les diagrammes des terres rares se situent entre le spectre des basaltes tholéitiques de type intraplaque et celui des basaltes calco-alcalins d'arcs insulaires. Les volcanites d'Erquy se différencient assez nettement de la série calco-alcaline par le rapport Y/Nb et par des teneurs en baryum et terres rares beaucoup plus élevées.

Ceci nous pousse à rattacher le volcanisme d'Erquy à un volcanisme tholéitique de type intraplaque, c'est-à-dire de "point-chaud".

Enfin, l'absence de corrélation entre les rapports K/Rb et la concentration en potassium, de même que les faibles teneurs en césium, ne plaident pas en faveur d'une altération par l'eau de mer ou par des saumures riches en cations, de type Mer Rouge. Ces arguments sont fortement renforcés par la présence de minéraux interstratifiés et de montmorillonites dans les sédiments interstratifiés dans les coulées volcaniques ; la présence de ces minéraux exclue toute possibilité d'agradation.

Pour ce qui est de l'âge du volcanisme spilitique, le chiffre de 466 ± 10 M.A. obtenu par la méthode Rb-Sr (Vidal et al., 1971), et confirmé par la microfaune ordévicienne trouvée dans les niveaux sédimentaires interstratifiés (Deunff et al., 1973) est donc définitivement acquis puisque la géochimie des éléments en trace confirme la consanguinité et le caractère primaire de la paragenèse spilitique.

Après avoir précisé l'origine et l'âge de cette série, la méthode potassium-argon a permis de fixer la chronologie et l'histoire post-volcanique de cet ensemble qu'on a essayé de replacer dans le contexte géologique et structural régional.

Les faciès à "pillow-lavas" (coeurs et bordures) et à kéraatophyres s'alignent sur des isochrones K-Ar, $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{T}} = f(^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar})$ et $^{40}\text{Ar}_{\text{Rad}} = f(^{40}\text{K})$, qui donnent un âge moyen de 285 ± 16 M.A., avec des rapports initiaux $- (^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{I}}$ et $^{36}\text{Ar}_{\text{I}} \left[(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{I}} - 295,5 \right]$ - proches de 295 et de zéro.

Les faciès de sills à clinopyroxènes et albito-chloritiques sont situés au-dessus des isochrones. Les filons de dolérite qui scellent l'histoire géologique et (ou) tectonique de cette région, donnent également un âge K-Ar de 295 ± 10 M.A., qui est concordant avec celui obtenu sur la série spilitique.

Nous avons vu que nous pouvions éliminer un modèle de "rajeunissement" par apport de potassium et par diffusion continue de l'argon radiogénique. Il n'y a en effet aucune trace de flux thermique régional ; il n'y a pas d'arguments en faveur d'un refroidissement lent ; et enfin, ni les éléments en trace (K, Rb, Cs, Ba), ni la composition minéralogique de la fraction fine des sédiments interstratifiés, ne permettent d'envisager une altération par l'eau de mer ou des saumures de type Mer Rouge.

Parmi les phénomènes qui provoquent une diffusion épisodique de l'argon (métamorphisme ou événement tectonique), nous avons dû rechercher un événement de très faible intensité puisqu'il n'a en aucun cas modifié l'horloge Rb-Sr de la série volcanique ou des illites de la série sédimentaire interstratifiée, ni déstabilisé le feldspath adulaire des varicoles de bordures de coussins, ni permis une diffusion complète, hors des systèmes, de l'argon 40 (argon magmatique en excès ou argon radiogénique précédemment accumulé) contenu dans les sills à pyroxènes.

Une interprétation de ces résultats semble plus plausible dans le cadre d'un modèle de "rajeunissement" causé par un événement tectonique tardif, auquel est liée la mise en place de certains filons de dolérites ou l'ouverture radiométrique de certains autres filons plus anciens.

Ces arguments nous poussent donc à attribuer cet âge (285 ± 16 M.A. pour la série spilitique, et 295 ± 10 M.A. pour le filon de dolérite) au dernier événement tectonique subi par les formations géologiques de cette région : flexuration régionale et fracturation et (ou) rejeu des failles N 20 qui se prolongent dans les grès rouges, à laquelle

est liée la schistosité de fracture oblique par rapport à la stratification. Ce dernier rejeu tectonique n'est qu'une reprise des grandes lignes structurales (couloirs tectoniques) caractéristiques de cette région nord-armoricaine (Cogné, in Debelmas, 1972).

L'évolution structurale du domaine situé sur le flanc Est de la baie de St Brieuc s'est donc achevée pendant la période hercynienne.

- BIBLIOGRAPHIE -

- ADAMS C.J.D. - A geochronological and related isotopic study of rocks North-Western France and the Channel Islands (United Kingdom). Thèse Oxford, Ronéo, (1967).
- ADAMS C.J.D. - K-Ar ages from the basement complex of the Channel Islands (United Kingdom) and the adjacent French inland. Earth Planet. Sci. letters, 2, 52-56 (1967).
- ALLEGRE C.J., MONTIGNY R. et BOTTINGA Y. - Cortège ophiolitique et cortège océanique, géochimie comparée et mode de genèse. Bull. Soc. géol. France, XV, 5-6, p. 461-477 (1973).
- AMSTUTZ G.C. - Spilites and Spilitic Rocks. In : Basalts : The Poldernart treatise on rocks of basaltic composition. Ed. H.H. Hess Princeton Univers. N.Y. Interscience Publishers, vol. 2, p. 737-753 (1968).
- AUVRAY B. - La série volcanique de la Pointe de la Heussaye (Erquy, Côtes du Nord). Thèse de 3e cycle, ronéo, Paris, (1967).
- AUVRAY B. - Le volcanisme spilitique de la pointe de la Heussaye (Côtes du Nord). Bull. Soc. géol. minéral. Bret., Nelle série, p. 101-118 (1969).
- AUVRAY B. et HAMEURT J. - Les caractères chimiques de la série spilitique d'Erquy (Bretagne septentrionale). Bull. Soc. géol. minéral. Bret., Nelle série, (C), III, 2, p. 59-76 (1971).
- AUVRAY B., COGNÉ J., HAMEURT J., JEANNETTE D., VIDAL Ph. - Comments on "Precambrian Rocks South of Erquy and around St Cast, Côtes du Nord". Nature, Phys. Sci., 239, 93, p. 73-74 (1972).
- AUVRAY B. et VIDAL Ph. - Chronologie des événements géologiques dans le Trégor (Bretagne septentrionale). Vol. Réun. Annu. Sci. Terre, Paris, p. 54 (1973).
- AUVRAY B. et HAMEURT J. - A propos des spilites : identification géochimique de plusieurs types de différenciations internes aux sillons et aux coulées, et leurs conséquences sur la tendance géochimique globale. Bull. Soc. géol. minéral. Bret., (C), V, 2, p. 101-120 (1973).

- AUVRAY B. et HAMEURT J. - Arguments pour l'existence de spilites non métamorphiques. Réunion Annu. Sci. Terre, Pont-à-Mousson, p. 23, (1974).
- BARROIS Ch. - Légende géologique de la feuille de Saint-Brieuc (n° 59 de la carte géologique de France au 1/80 000e). Ann. Soc. géol. Nord, 23, p. 66-87 (1895).
- BARROIS Ch. - Observations sur la constitution géologique du Cap Fréhel. Ann. Soc. géol. Nord, 57, p. 207-238 (1932).
- BARROIS Ch., PRUVOST P. et WATERLOT G. - Le parcours des bandes de phanites graphiteux dans la région briovérienne de Binic. Bull. Serv. Carte géol. France, 39, 199, p. 41-47 (1939).
- BLOXAM T.W. and LEWIS A.D. - Ti, Zr and Cr in some british pillow-lavas and their petrographic affinities. Nature, 237, 78, p. 134-136 (1972).
- BONHOMME M., COGNE J., LEUTWEIN F., SONET J. - Données nouvelles sur l'âge des séries du golfe normano-breton. C. R. Acad. Sci., Paris, 262 (D), p. 606-609 (1966).
- BOTTINGA Y. et ALLEGRE C.J. - Thermal aspects of sea-floor spreading and the nature of the oceanic crust. Tectonophysics, 18, p. 1-17 (1973).
- BRONGNIART A. - Classification et caractères minéralogiques des roches homogènes et hétérogènes. Ed. F.G. Levrault, Paris, 144 p., (1827).
- BROOKS C., HART S.R. and WENDT I. - Realistic use of two-error regression treatments as applied to Rb-Sr data. Rev. Geophys. and Space phys., 10, 2, p. 551-577 (1972).
- BROWN M. and ROACH R.A. - Precambrian rocks South of Erquy and around St Cast (Côtes du Nord). Nature, Phys. Sci., 236, 66, p. 77-79 (1972).
- CANN J.R. - Spilites from the Carlsberg Ridge, Indian Ocean. Journ. of. Petrol., G-B, 10, 1, p. 1-19 (1969)
- CANN J.R. - Rb, Sr, Y, Zr and Nb in some ocean floor basaltic rocks. Earth Planet. Sci. Letters, 10, p. 7 - 11 (1970).
- CARSLAW H.S. and JAEGER J.C. - Conduction of heat in solids. Clarendon Press, Oxford, 2e ed. (1959).

- CHAURIS L. - Les recherches récentes sur le Grès armoricain (Skiddavien) dans le Nord-Ouest de la Bretagne. In Colloque Ordovicien-Silurien, Brest, 1971, Mém. B.R.G.M., 73, p. 213-221.
- COGNÉ J. - Données nouvelles sur l'Antécambrien dans l'Ouest de la France, Pentévrien et Briovérien en baie de Saint-Brieuc (Côtes du Nord). Bull. Soc. géol. France, 7ème, I, n° 1, p. 111-118 (1959).
- COGNÉ J. - Le Briovérien : esquisse des caractères stratigraphiques, métamorphiques, structuraux et paléogéographiques de l'Antécambrien récent dans le Massif armoricain. Bull. Soc. géol. Fr., (7), IV, 3, p. 413-430, (1962).
- COGNÉ J. - Réflexions sur l'âge des séries détritiques rouges du Nord de l'Armorique (Golfe Normano-breton). C. R. Congrès A.F.A.S., Rennes, Bull. Soc. géol. minéral. Bret., nouvelle série, p. 17-30 (1963).
- COGNÉ J. - Esquisse tectonique de la région comprise entre la baie de St Brieuc et celle du Mont St Michel. Bull. Soc. Belge Géol. Hydrol. Paléont., 73, p. 222-225, (1964).
- DALRYMPLE G.B. and MOORE J.G. - Argon 40 : Excess in submarine pillow-lavas from kilauea volcano, Hawaii. Science, 161, p. 1132-1135, (1968).
- DALRYMPLE G.B. and LANPHERE M.A. - Potassium-Argon dating; Principles, techniques and applications to geochronology. Ed. W.H. Freeman and Company, San Francisco, (1969).
- DAMON P.E., LAUGHLIN A.W., and PERCIOUS J.K. - Problem of excess Argon 40 in volcanic rocks. In : Radioactive dating and methods of low level counting. Internat. Atomic. Agency, Vienna, p. 463-480, (1967).
- DEUNFF J., AUVRAY B., COGNÉ J., HAMEURT J., JEANNETTE D. et VIDAL Ph. - Confirmation micropaléontologique de l'âge radiométrique ordovicien inférieur du groupe splitique d'Erquy (Côtes du Nord). C. R. Acad. Sci., Paris, 276, (D), p. 935-937, (1973).
- DYMOND J. - Excess argon in submarine basalt pillows. Geol. Soc. Am. Bull., 81, p. 1229, (1970).

- FISHER D.E. - Incorporation of Ar in East Pacific basalts. *Earth and Planet. Sci. Letters*, 12, p. 321-324, (1971).
- FISHER D.E. - U/He ages as indicators of excess argon in deep sea basalts. *Earth Planet. Sci. Letters*, 14, 2, p. 255-258 (1972).
- FISHER D.E. - Primordial rare gases in the deep earth. *Nature*, 244, p. 344-345 (1973).
- FREY F.A., HASKIN M.A., POETZ J.A. and HASKIN L.A. - Rare-earth abundances in some basic rocks. *Journ. Geophys. Res.*, 73, 18, p. 6085-6098, (1968).
- FUNKHOUSER J.G., FISHER D.E. and BONATTI E. - Excess argon in deep sea rocks. *Earth Planet. Sci. Letters*, 5, p. 95-100, (1968).
- GAST P.W. - Trace élément fractionation and the origin of tholéiitic and alkaline magma types. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32, p. 1057-1086, (1968).
- GRAINDOR M.J. - Le Briovérien dans le Nord-Est du Massif armoricain. *Mém. expl. Carte géol. France*, 221 p., (1957).
- GREEN D.H. and RINGWOOD A.E. - The genesis of basaltic magmas. *Contr. Mineral. Petrol.*, 15, p. 103-190, (1967).
- HANDBOOK OF GEOCHEMISTRY - vol. II-1, II-2, II-3. Springer Verlag ed. (1969).
- HARPER C.T. - Graphical solutions of the problem of radiogenic Ar 40 Loss from metamorphic minerals. *Eclogae Geologicae Helvetiae*, 63, 1, p. 119-140, (1970).
- HART R.A. - Chemical exchange between sea water and deep ocean basalts. *Earth Planet. Sci. Letters*, 9, p. 269-279, (1970).
- HART S.R. and DODD R.T. - Excess radiogenic argon in pyroxenes. *Journ. Geophys. Res.*, 67, p. 2998-2999, (1962).
- HART S.R. - K, Rb, Cs contents and K/Rb, K/Cs ratios of fresh and altered submarine basalts. *Earth Planet. Sci. Letters*, 6, p. 295-303, (1969).
- HART S.R., BROOKS S.C., KROGH T., DAVIS G.L., and NAVA D. - Ancien and modern volcanic rocks : a trace element model. *Earth Planet. Sci. Letters*, 10, p. 17-28, (1970).
- HART S.R. - K, Rb, Cs, Sr and B contents and Sr isotope ratios on ocean floor basalts. *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 268, p. 573, (1971)

- HART S.R., GLASLEY W.E. and KARIG D.E. - Basalts and sea floor spreading behind the Marina Island arc. *Earth Planet. Sci. Letters*, 15, p. 12-18, (1972).
- HAYATSU A. and CARMICHAEL C.M. - K-Ar isochron method and initial argon ratios. *Earth Planet. Sci. Letters*, 8, p. 71-76, (1970).
- HEKINIAN R. - Petrological and geochemical study of spilites and associated rocks from St John, U.S. Virgin Islands. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 82, p. 659-682, (1971).
- HERMANN A. - Die verteilung der Lanthaniden in basaltischen gesteinen. *Contr. Mineral. Petrol.*, 17, p. 275-314, (1968).
- HERMANN A. and WEDEPOHL K. - Untersuchungen an spilitischen gesteinen der variskischen geosyncline in Nord-West Deutschland. *Contr. Mineral. Petrol.* 29, p. 255-274, (1970).
- HUGHES C.J. - Spilites, keratophyres and the igneous spectrum. *Geol. Mag.*, G-B, 109, 6, p. 513-527, (1972).
- HURLEY P.M., HUGHES H., PINSON Jr W.H., and FAIRBAIRN H.W. - Radiogenic argon and strontium diffusion parameters in biotite at low temperature obtained from Alpine Fault uplift in New-Zealand. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26, p. 67, (1962).
- JAKES P. and GILL J. - Rare earth elements and the island arc tholeiitic series. *Earth Planet. Sci. Letters*, 9, p. 17-28, (1970).
- JAKES P. and WHITE A. - Major and trace elements abundances in volcanic rocks of orogenic areas. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 83, p. 29-40, (1972).
- JEANNETTE D. - Analyse tectonique de formations précambriennes : Etude du Nord-Est de la Bretagne. Thèse d'état, ronéo, Strasbourg, (1971).
- JUTEAU Th. - Nouvelles données cartographiques, pétrographiques et chimiques sur le massif dévonien-dinantien de Rabodeau (Vosges septentrionales). *Pétrogenèse d'une série spilite-kérotophyres "hercynotype" complexe*. *Sc. de la Terre, Nancy*, XVI, 1, p.45-107, (1971).
- JUTEAU Th. et ROCCI G. - Vers une meilleure connaissance du problème des spilites à partir des données nouvelles sur le cortège spilite-kérotophyrique hercynotype. In: *Spilites and Spilitic Rocks*, Ed. by C.G. AMSTUTZ, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, N.Y., p. 253-329, (1974).

- KORHJINSKY D.S. - Das Spilitproblem und die Transvaporisationshypothese im Lichte neuer ozeanologischer und vulkanologischer Ergebnisse. Ber. Geol. Ges., DDR, Sonderh., 1, p. 89-95, (1963).
- LEHMANN E. a - Das Keratophyr-Weilburgit-Problem. Heidelb. Beitr. Min. Petr., 2, p. 1-166, (1949).
- LEHMANN E. b - Über die Genesis der Eisenerzlagerstätten von Lahntypus. Zeit. Erzbergbau Methalh., II, 8, p. 239-246, (1949).
- LEUTWEIN F. - Geochronologie et évolution orogénique précambrienne et hercynienne dans la partie Nord-Est du Massif armoricain. Sci. de la Terre, Nancy, 11, 83 p., (1968)
- LEUTWEIN F., SONET J. et ZIMMERMANN J.L. - Dykes basiques du Massif armoricain septentrional. Contribution à leur étude géochronologique. C. R. Acad. Sci., Paris, 275, (D), p. 1327-1330, (1972).
- LUSSIAA-BERDOU-POLVE M. - Le strontium, traceur naturel. Application à la genèse des basaltes océaniques et continentaux et des péridotites. Thèse 3e cycle, Rennes, 1972.
- Mc Dougall I. and GREEN D.H. - Excess radiogenic argon in pyroxenes and isotopic ages on minerals from Norwegian eclogites. Norsk Geologisk Tidsskrift, 44, 2, p. 183-196, (1964).
- Mc Dougall I. and STIPP J.J. - Potassium-argon isochrons. Trans. Am. Geophys. Union, 50, p. 330, (1969).
- Mc Dougall I., POLACH H.A., and STIPP J.J. - Excess radiogenic argon in young subaerial basalts from the Auckland volcanic field, New-Zealand. Geochim. Cosmochim. Acta, 33, p. 1485-1520, (1969).
- MALUSKI H. - Géochronologie au K-Ar des granites hercyniens de Corse; influence des déformations alpines sur les âges apparents des minéraux de ces granites. Abstr. Intern. Meeting of Geochronology, Cosmochronology and Isotope Geology, Paris, (1974).
- MARTIN R.G. - The hydrothermal synthesis of low albite. Contr. Mineral. Petrol., 23, p. 323-339, (1969).
- MONTINGY R., BOUGAULT H., BOTTINGA Y. and ALLEGRE C.J. - Trace element geochemistry and genesis of the Pindos ophiolite suite. Geochim. Cosmochim. Acta, 37, p. 2135-2147, (1973).

- MOORES E.M. and WINE F.J. - The Troodos Massif, Cyprus, and other ophiolites as oceanic crust : evolution and implications. Phil. Trans. Roy. Soc. London, A268, p. 443-466, (1971).
- MUSSETT A.E. - Diffusion measurements and the potassium-argon method of dating. Geophys. Journ. Roy. astr. Soc., 18, p. 257-303, (1969).
- NAREBSKI W. - Petrochemistry of pillow-lavas of the Kaczawa Mountains and some general petrological problems of spilites. Prace Muzeum Ziemi, 7, p. 69-205, (1964).
- NICOLAYSEN L.O - Graphic interpretation of discordant age measurements on metamorphic rocks. Am. N.Y. Acad. Sci., 91, (2), p. 198-206, (1961).
- OZIMA M., KANEOKA I. and ARAMAKI S. - K-Ar ages of submarine basalts dredged from seamounts in the Western Pacific area and discussion of oceanic crust. Earth Planet. Sci. Letters, 8, p. 237, (1970).
- OZIMA M. and KUDO K. - Excess argon in submarine basalts and an earth-atmosphere evolution model. Nature, Phys. Sci., 239, p. 23-24, (1972).
- PEARCE J.A. and CANN J.R. - Ophiolite origin investigated by discriminant analysis using Ti, Zr and Y. Earth Planet. Sci. Letters, 12, p. 339, (1971).
- PEARCE J. and CANN J.R. - Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analysis. Earth Planet. Sci., Letters, 19, p. 290-300, (1973).
- PERRIN R. et ROUBAULT M. - Quelques observations sur les spilites de Montvernier (Savoie). Bull. Soc. Hist. Nat., Toulouse, 76, 3e trim., p. 161-171, (1941).
- The PHANEROZOIC TIME SCALE - A Symposium. Vol. 120S, Geological Society of London: Burlington House, London, (1964).
- The PHANEROZOIC TIME SCALE - A supplement. Spec. Public. Geological Society of London, n° 5, London, (1971).
- REICHENBERG D. - Properties of ion-exchange resins in relation of their structure. III : Kinetics of exchange. Journ. Am. Chem. Soc., 75, p. 589, (1953).

- ROCCI G. et JUTEAU Th. - Spilite - k ratophyres et ophiolites.
Influence de la travers e d'un socle sialique sur le magmatisme initial. Geol. in Mijnbouw, Nederl., 47, 5, p. 330-339, (1966).
- RODDICK J.C. and FARRAR E. - High initial argon ratios in hornblendes.
Earth Planet. Sci. Letters, 12, p. 208-214, (1971).
- ROSEBUSCH H. - Mikroskopische Physiographie des massiven Gesteine.
Zweite H lfte, Ergussgesteine, Stuttgart, 1592 p., (1908).
- SCHAEFFER O.A. and ZHRINGER J. (Compiled by) - Potassium-argon dating.
Springer Verlag, N.Y. Inc., 234 p., (1966).
- SCHILLING J.G. - Sea floor evolution : rare earth evidence. Phil.
Trans. Roy. Soc., London, A268, p. 663-706, (1971).
- SHAHIQULLAH M. et DAMON P.E. - Evaluation of K-Ar isochron methods.
Geochim. Cosmochim. Acta, 38, p. 1341-1358, (1974).
- TAYLOR S.R. and WHITE A.J.R. - Geochemistry of andesites and the growth
of continents. Nature, 208, 5007, p. 271-273, (1965).
- TRANS. AMERIC. GEOPHYSICAL UNION - Vol. 54, n  11, (1973).
- TURNER F.J. and VERHOOGEN J. - Igneous and metamorphic petrology.
Mc Graw Hill Book Company, Inc., N.Y., 2e ed., 694 p., (1960).
- VALLANCE T.G. - Concerning spilites. Proceedings of Linnean Soc., N.S.
Wales, 85, 1, p. 8-52, (1968).
- VALLANCE T.G. - Spilitic degradation of a tholeiitic basalt. Journ.
of Petrol., 15, 1, p. 79-96, (1974).
- VIDAL Ph., AUVRAY B., COGNÉ J., HAMEURT J. et JEANNETTE D. (1971) -
Données géochronologiques sur la série spilitique d'Erquy :
problèmes nouveaux à propos du Briovérien de Bretagne septentrionale.
C. R. Acad. Sci., Paris, 273, (D), p. 132-135, (1971).
- VIDAL Ph., AUVRAY B., CHARLOT R., FEDIUK F., HAMEURT J., WALDHAUSROVA J. -
Radiometric age of volcanics of the Cambrian "Krivoklat-Rokycany"
complex, Bohemian massif. Geologische Rundschau, 64, 2, p. 573-570, (1974).
- VIDAL Ph., DEUTSCH S., MARTINEAU F., COGNÉ J. - Nouvelles donn es radio-
métriques en baie de Saint-Brieuc. Le problème d'un socle ant -cadomien nord-armoricain.
C. R. Acad. Sci., Paris, 279, (D), p. 631-634, (1974).

- VUAGNAT M. - Sur quelques diabases suisses. Contribution à l'étude du problème des spilites et des pillow-lavas. Min. Petr. Mitt., 26, p. 116-228, (1946).
- VUAGNAT M. a - Variolites et spilites. Comparaison entre quelques pillow-lavas britanniques et alpines. Archiv. des Sci., Fasc. 2, Genève, p. 223-236, (1949).
- VUAGNAT M. b - Sur les pillow-lavas dalradiennes de la péninsule de Tayvallich (Argyllshire). Schweiz. Min. Petr. Mitt., 26, p. 524-536, (1949).
- WILKINSON J.M. and CANN J.R. - Trace element and tectonic relationships of basaltic rocks in the Ballantrae igneous complex, Ayrshire. Geol. Mag., III, 1, p. 35-41, (1974)?
- ZIMMERMANN J.L. et LEUTWEIN F. - Contribution à l'étude et à la libération de l'argon contenu dans les minéraux potassiques : application à la méthode de datation K-Ar. C. R. Acad. Sci., Paris, 267, (D), p. 22-24, (1968).
- ZIMMERMANN J.L. - Contribution à l'étude de la déshydratation et de la libération de l'argon des micas. Geochim. Cosmochim. Acta, 34, p. 1327-1350, (1970).

ANNEXE - I -

TECHNOLOGIE ET METHODOLOGIE

Du Dosage du Potassium

et de l'Argon.

- SOMMAIRE DE L'ANNEXE 1 -

TECHNOLOGIE ET METHODOLOGIE DU DOSAGE DU POTASSIUM ET DE L'ARGON

1ère PARTIE : DOSAGE DU POTASSIUM. p. 31

I - Principe et Mode Opérateur

- 1 - Principe
- 2 - Préparation chimique des solutions
- 3 - Précision des dosages du potassium.

II - Test d'homogénéité des échantillons

2e PARTIE : DOSAGE DE L'ARGON. p. 88

Introduction.

Chapitre 1 : Extraction et Purification de l'Argon. p. 89

- 1 - Production et entretien du vide
- 2 - Mesure du vide
- 3 - Extraction des gaz - Four à induction
- 4 - Rampe de Purification
- 5 - Mode Opérateur : fusion - purification
d'un échantillon.

- 5-1) Etuvage de la Rampe
- 5-2) Prédégazage des échantillons
- 5-3) Préparation de la fusion de l'échantillon
- 5-4) La fusion
- 5-5) La purification.

Chapitre 2 : Le Spectromètre de Masse. p. 95

- 1 - Principe de fonctionnement du spectromètre de masse.
 - 1-1) La source d'ions
 - 1-2) Le champ électrique
 - 1-3) Le champ magnétique
 - 1-4) Le système collecteur d'ions
 - 1-5) Le système détection -- amplification -- mesure.
- 2 - Spectromètre de masse utilisé au laboratoire de Rennes.
- 3 - Production et entretien du vide
- 4 - Mesure du vide
- 5 - Réglages du spectromètre de masse
 - 5-1) Sensibilité - Justesse - Reproductibilité.
 - 5-2) Réglage du courant électronique.
 - 5-3) Influence de la tension de polarisation du filament.
 - 5-4) Influence de la tension appliquée au repousseur.
- 6 - Effet de mémoire du spectromètre.
- 7 - Calcul du facteur de correction à appliquer aux rapports mesurés.

Chapitre 3 : Principe et Technique de Mesure de l'Argon. p. 104

- 1 - La dilution isotopique
- 2 - Mesure de la constitution isotopique du Traceur.
 - 2-1) Présentation du problème
 - 2-2) Calcul de constitution isotopique du Traceur.
- 3 - La calibration de l'Argon - 38 traceur
 - 3-1) Principe de la calibration
 - 3-2) Calculs et mode opératoire de la calibration
 - 3-3) Calcul du facteur de discrimination du spectromètre.
 - 3-4) La loi de soutirage du traceur
 - 3-5) Valeurs numériques.

4 - Dépouillement des spectres.

4-1) Détermination de la quantité d'Argon radiogénique.

4-2) Précision de la mesure

4-3) Correction d'argon atmosphérique

5 - Calcul d'un âge conventionnel à partir des Tables de "Phanerozoic Time Scale (1964)".

6 - Calculs Isochrones Argon.

6-1) Isochrone "Argon - Initial" : ${}^{40}\text{Ar}_{\text{Rad}} = f({}^{40}\text{K})$.

6-2) Isochrone Argon : $({}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}) = f({}^{40}\text{K}/{}^{36}\text{Ar})$.

7) Constantes Utilisées.

APPENDICES : Résultats obtenus sur les Minéraux étalons interlaboratoires et internationaux.

1ère PARTIE

DOSAGE DU POTASSIUM

I) Principe et Mode Opérateur.

Le potassium est dosé par absorption atomique au spectromètre de flamme PERKIN - ELMER 403.

1) Principe.

L'absorption atomique utilise la propriété qu'a un atome de passer de son état fondamental à un état excité en absorbant un quantum d'énergie. Ce quantum est fourni à l'atome par une radiation monochromatique émise par une lampe à cathode creuse tapissée de l'élément à doser.

L'atomisation est produite par la vaporisation de la solution à doser dans une flamme air - acétylène (2700°C). La diminution de l'intensité de la radiation monochromatique, lors de son passage dans la flamme, est proportionnelle à la concentration de l'élément dans la solution. Le rayonnement est reçu sur un photomultiplicateur.

Le dosage de la solution est réalisé par interpolation linéaire entre deux solutions étalons.

2) Préparation chimique de la solution.

On pèse, dans un creuset de platine, 200 mg d'échantillon finement broyé au broyeur à bille (200 mesh).

Cette poudre est attaquée par voie humide avec un mélange acide fluorhydrique - acide perchlorique sur une plaque chauffante.

Le réseau cristallin est ainsi détruit, et la silice éliminée sous forme de Si F_4 volatil. Le résidu solide contenant tous les autres ions est repris quantitativement à l'acide chloridrique 0,12 N dans des ballons jaugés de 200 ml.

Pour se trouver dans la gamme de concentration optimum de travail au spectrophotomètre (1,2 à 12 µg/ml - ppm - de K₂O), ainsi que des conditions d'atomisation et d'effet de matrice stables (solution tampon d'alcalins), 10 cm³ de la solution d'attaque, tamponnée par 10 cm³ de solution de carbonate de strontium à 15.000 ppm de Sr sont complétés à 100 ml avec de l'acide chlorhydrique 0,12 N dans un ballon jaugé.

3) Précision des dosages du potassium.

La précision analytique du dosage du potassium est de l'ordre de 1% pour des teneurs en K₂O supérieures à 1% (Tableaux 1 et 2) ; elle est de 1,5 à 2% pour des teneurs en K₂O inférieures à 1% (Tableau 3).

N° d'Attaque	Mesure n°1	Mesure n°2	Moyennes
1	8,86	8,84	8,85
2	8,83	8,85	8,84
3	8,74	8,76	8,75
4	8,71	8,79	8,75
5	8,73	8,81	8,77
6	8,73	8,80	8,76
Moyenne de 12 Mesures : K ₂ O = 8,78 ± 0,10 (2σ)			

Tableau 1 : Tests de reproductibilités sur les dosages de fortes teneurs en potassium : Biotite B 600 de Clermont-Ferrand. Chacune des 6 attaques a été passée 2 fois (2 dilutions) au spectrophotomètre.

N° d'ANALYSE	Attaque n°1	Attaque n°2	Attaque n°3	Moyennes
H-4 Tot. 1	1,58	1,56		1,57 ± 0,01
H-4 Tot. 2	1,56	1,52		1,55 ± 0,02
H-4 B	1,57	1,55		1,56 ± 0,01
H-4 > 20 L	1,56	1,55 ₈	1,55 ₀	1,55 ₆ ± 0,01
H-4 > 12 L	1,53 ₅	1,52 ₇	1,50 ₂	1,52 ₁ ± 0,02
H-4 > 12 L	1,53 ₃	1,52 ₅		1,52 ₉ ± 0,01
H-4 (12-24)	1,61 ₁	1,60 ₉	1,58 ₂	1,60 ₀ ± 0,02
H-4 (12-24)	1,60 ₄	1,60 ₀	1,55 ₉	1,58 ₇ ± 0,02

Tableau 2 : Tests de reproductibilités sur les dosages de potassium : Sill de Spilites à pyroxènes de la Pointe de la Heussaye (H-4), à Erquy.

Numéro d'échantillon	Prédosage	Attaque 1 Dilution 1	Attaque 1 Dilution 2	Attaque 2	Attaque 3
10 - 2	0,46	0,45	0,48		0,45 ₅ \pm 0,015
12 - 1	0,74	0,73	0,74		0,72 ₈ \pm 0,009
14 - 1	0,44	0,40	0,44 ₅		0,41 ₈ \pm 0,003
15 - 2	0,43	0,40 ₅	0,42 ₁		0,38 ₂ \pm 0,006
16 - 2	0,67	0,63 ₅	0,63 ₈		0,61 ₉ \pm 0,004
20	0,55	0,56	0,58		0,55 ₈ \pm 0,006
21	0,73	0,71	0,74		0,68 ₂ \pm 0,012
23	0,83	0,86	0,88		0,84 ₈ \pm 0,009
30	0,23	0,27	0,29	0,26	0,26 ₁ \pm 0,005
31 - A	1,03	0,89	0,89		0,86 ₃ \pm 0,008
658		0,10		0,07 ₅	
659		0,47	0,53		0,46 ₁ \pm 0,002
660		0,45	0,47 ₅		0,45 ₂ \pm 0,005

Tableau 3 : Tests de reproductibilités sur les dosages de faibles teneurs en potassium : Dolérites du Sud-Marocain.

II) - Test d'homogénéité.

Alors qu'il n'y a pas lieu de douter de l'homogénéité des fractions minérales, il a été nécessaire de la contrôler sur des échantillons de roches totales.

En effet, une diminution de la granulométrie permet d'améliorer l'homogénéité, mais peut provoquer une perte d'argon ; nous avons donc dû rechercher la fraction la plus grossière mais nous assurant également d'une bonne homogénéité de l'échantillon de roche totale.

Les échantillons destinés à l'analyse du potassium ont été choisis de la même façon que ceux destinés au dosage de l'argon ; c'est-à-dire que des lots de 2 à 3 grammes de roche ou de poudre ont été passés au broyeur à billes.

Une grande quantité de roches a été quartée, après passage au broyeur à cylindres, pour servir de référence à la teneur moyenne de l'ensemble de l'échantillon. Trois attaques ont été réalisées sur ce lot (H - 4B, Tot. 1, Tot. 2).

Plusieurs lots de granulométrie différente ont été établis avant et après tamisage. Celle-ci s'étendait depuis des grains d'environ 1 cm^3 (3 lots), jusqu'à une fraction de 35 - 70 mesh. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 4.

La reproductibilité de deux attaques d'un même lot est inférieure à 1%.

Les dosages effectués sur les trois lots de grains de 1 cm^3 accusent une dispersion supérieure à 20%, ce qui exclue l'utilisation de cette granulométrie.

Lot n°		Attaque 1 Dilution1	Attaque 1 Dilution2	Attaque2 Dilution 1	Moyenne de chaque ana- lyse	Moyenne de chaque lot
0	H-4-B	1,57	1,55		1,56	1,55 ₅
1	H-4-Total 1	1,58	1,56		1,57	
2	H-4-Total 2	1,56	1,52		1,54	
6	H-4 Grain 1	1,34	1,34		1,34	1,33 ₇
6 bis	H-4 Grain 1	1,33 ₅	1,33 ₆		1,33 ₅	
10	H-4 Grain 2	1,45	1,44		1,44 ₅	1,44 ₆
10 bis	H-4 Grain 2	1,45	1,44 ₇		1,44 ₈	
11	H-4 Grain 3	1,65	1,62		1,63 ₅	1,63 ₅
3	H-4 > 20 mesh 1	1,63	1,60		1,61 ₅	1,61 ₁
3 bis	H-4 > 20 mesh 1	1,64	1,61		1,63	
4	H-4 > 20 mesh 2	1,62 ₅	1,60		1,61 ₇	
5	H-4 > 20 mesh 3	1,64	1,61		1,62 ₅	
7	H-4 (20-35) mesh 1	1,71	1,68		1,69 ₅	1,69
8	H-4 (20-35) mesh 2	1,71	1,67 ₇		1,69 ₃	
9	H-4 (20-35) mesh 3	1,70	1,64 ₄		1,68 ₂	
12	H-4 > 20 m. Lavé (=Lot 3)	1,56 ₈	1,55 ₈	1,55	1,55 ₉	1,55 ₉
13	H-4 > 12 mesh - Lavé 1	1,53 ₅	1,52 ₇	1,50 ₂	1,52 ₁	1,52 ₅
14	H-4 > 12 mesh - Lavé 2	1,53 ₃	1,52 ₅	/	1,52 ₉	
15	H-4 (12-24) mesh-Lavé 1	1,61 ₁	1,60 ₉	1,58 ₂	1,60 ₁	1,59 ₄
16	H-4 (12-24) mesh-Lavé 2	1,60 ₄	1,60 ₀	1,55 ₉	1,58 ₇	

Tableau 4 : Test d'homogénéité du potassium sur différentes fractions granulométriques lavées ou non :

(H-4), sill de spilites à clinopyroxènes de la Pointe de la Heussaye - (ERQUY).

Par contre, les différents lots des fractions supérieures à 20 mesh, ou de 20 à 35 mesh, donnent des résultats groupés qui permettent d'envisager leur utilisation pour les dosages d'argon radioéquinique.

Notons cependant, que les fractions fines sont enrichies en potassium par rapport aux fractions grossières ou à l'ensemble de la roche.

Ceci provient du très fort enrichissement en K_2O de la poussière très fine (les minéraux feldspathiques étant plus facilement broyés) ; car, à poids égal la surface de dépôt de cette poussière augmente avec la diminution de volume de chaque grain, donc avec la diminution de la granulométrie.

Mais, si les fractions tamisées sont lavées avant passage au broyeur à billes, ces différentes fractions granulométriques donnent toutes des résultats très voisins.

La teneur en K alors mesurée et celle d'argon mesurée sur un autre lot du même échantillon correspondent donc au rapport de teneurs de ces éléments dans la roche totale analysée.

En conclusion, nous avons donc choisi les fractions (12 - 24) mesh lavées avant d'être introduites dans la rampe d'analyse de l'argon, ou avant le passage au broyeur à billes pour l'analyse du potassium.

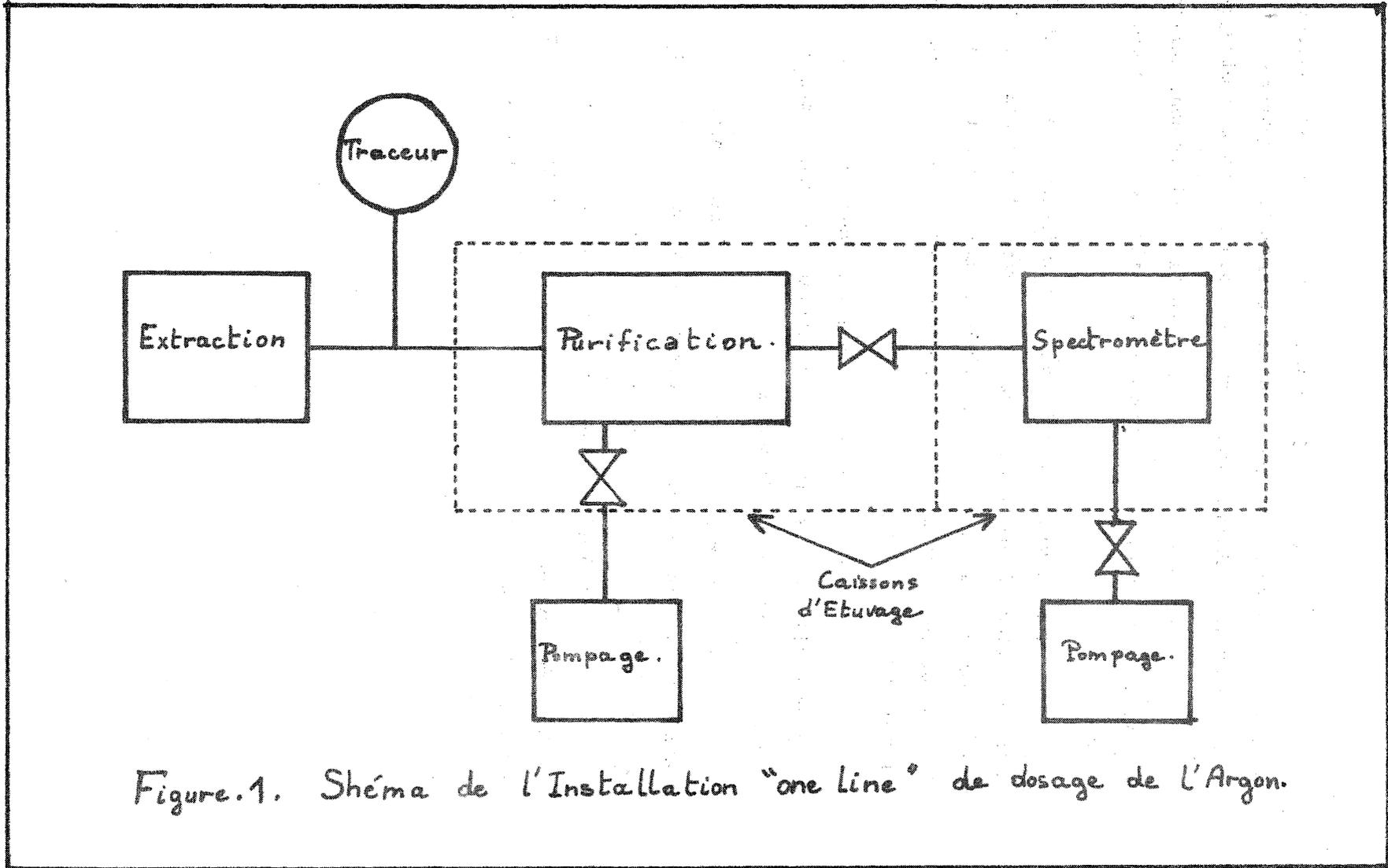


Figure.1. Schéma de l'Installation "one line" de dosage de l'Argon.

2ème PARTIE

DOSAGE DE L'ARGON

Le dosage de l'argon est réalisé par dilution isotopique et les mesures effectuées au spectromètre de masse. L'échantillon est fondu dans une enceinte sous ultra-vide. Les gaz libérés sont purifiés pour ne garder que les gaz rares, parmi lesquels l'argon est le plus abondant.

Cette purification est indispensable pour deux raisons :

- nécessité d'introduire dans le spectromètre une pression partielle d'argon suffisante pour être mesurée sans que le vide ne soit trop affecté ;

- nécessité d'éliminer tous les composés organiques ou minéraux dont les masses pourraient se superposer à celles que l'on désire mesurer.

L'ultra-vide (inférieur à 10^{-8} torr) dans l'enceinte de fusion comme dans le spectromètre s'impose pour éviter au maximum la contamination de l'argon extrait de la roche par de l'argon atmosphérique.

L'enceinte de fusion - purification utilisée est reliée directement au spectromètre (système "on line", fig. 1).

CHAPITRE 1

EXTRACTION ET PURIFICATION DE L'ARGON.

L'enceinte, ou rampe d'extraction et purification, est entièrement réalisée en verre pyrex. Malgré sa fragilité, il a été préféré à l'incox pour sa plus grande facilité d'emploi et son dégazage beaucoup plus facile. Les deux opérations d'extraction et de purification sont réalisées dans une seule enceinte, ce qui a permis de diminuer de façon notable le volume à maintenir sous ultra-vide, et de réduire le nombre de vannes métalliques étuvables.

1 - Production et entretien du vide.

Le groupe de pompage est constitué par une pompe à palettes à double étages (type G.D.R.1 de A.E.I.) et une pompe à diffusion de vapeurs de mercure (≈ 25 l./h.) entièrement en pyrex, surmontée d'un piège à azote liquide, lui aussi en pyrex. L'introduction d'azote liquide est automatique.

L'ensemble est équipé de plusieurs dispositifs de sécurité permettant de couper le chauffage de la pompe à diffusion en cas de mise brutale à la pression atmosphérique (rupture de la rampe, mauvais fonctionnement de la pompe primaire), de coupure d'eau ou de manque d'azote liquide.

La rampe peut être isolée de son groupe de pompage par une vanne métallique GRANVILLE-PHILLIPS, série 202, type C, dont la conductance est de 1 l. / sec.

2 - Mesure du vide.

Elle se fait à l'aide de deux jauges fonctionnant en relais, suivant que la pression à mesurer est supérieure ou inférieure à 10^{-3} torr (mm de Hg).

- Pression supérieure à 10^{-3} torr :

Jauge Pirani. Nous utilisons un châssis L.K.B. Autovac 3294 D à 4 canaux équipé d'un relais de sécurité qui ouvre le circuit de chauffage de la pompe à diffusion lors d'une remontée éventuelle du vide primaire supérieure à 10^{-1} torr.

- Pression inférieure à 10^{-3} torr :

Jauge à Ionisation. Nous disposons d'un châssis VC 10 de A.E.I. étalonné directement en pressions dont la limite inférieure de lecture se situe à 10^{-8} torr.

3 - Extraction des gaz - Four à induction.

L'extraction des gaz contenu dans l'échantillon est réalisée par fusion totale, sous ultra-vide, dans un creuset de molybdène, d'une fraction de roche (figure 2).

Les échantillons, enveloppés de feuille d'aluminium, sont stockés dans le tube porte-échantillons. A l'aide d'une masselotte métallique manoeuvrée par un aimant, ils sont poussés, un à un, dans le creuset chauffé par induction.

L'enceinte de fusion est réalisée en verre pyrex. Le creuset de molybdène, suspendu à une jaquette de quartz par trois fils de tungstène, se trouve dans la zone de l'enceinte refroidie par une circulation d'eau. Sur le fond de la jaquette de quartz, sont placées quelques tournures de zirconium qui, chauffées par induction, ont pour rôle de piéger tous les gaz, sauf les gaz rares, durant la fusion.

Lorsque l'on désire atteindre des températures élevées sous ultra-vide, le chauffage par induction est le plus adapté. Nous utilisons un générateur des Entreprises ELECTRO-MECANIQUE délivrant une puissance de 12 KW en sortie ; il s'agit d'un générateur du type à lampe triode.

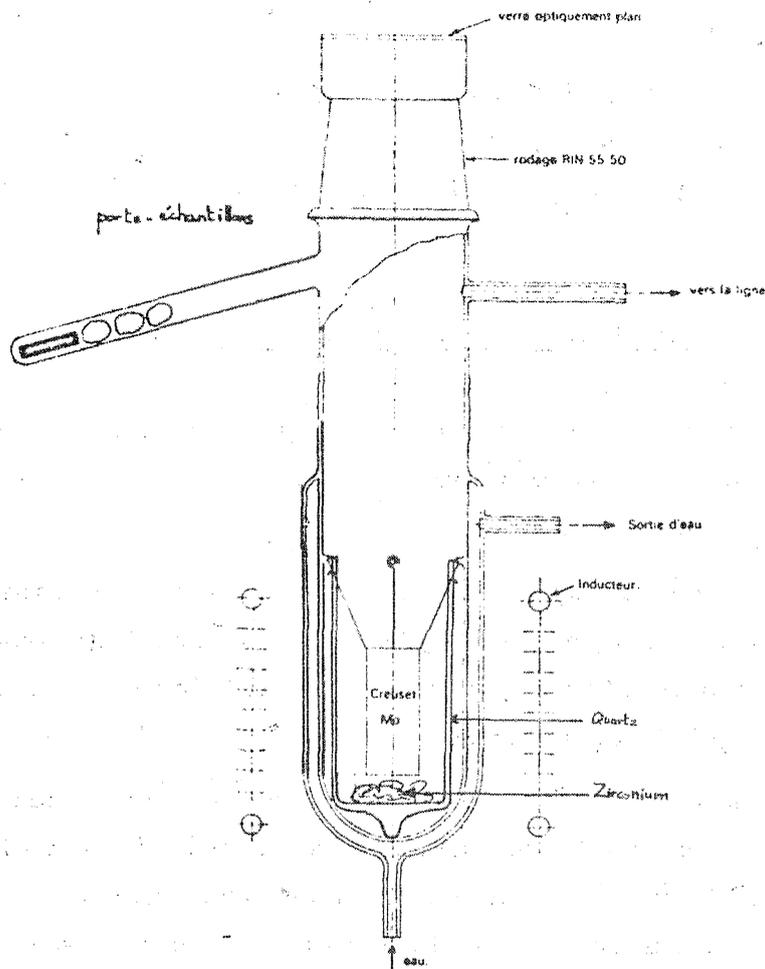


Fig. 2. — Enceinte de fusion.

D'après C. Lay (Bull B.R.G.M.
2, IV, 1969).

4 - Rampe de Purification.

Elle est constituée de pièges physiques ou chimiques montés en dérivation (fig. 3).

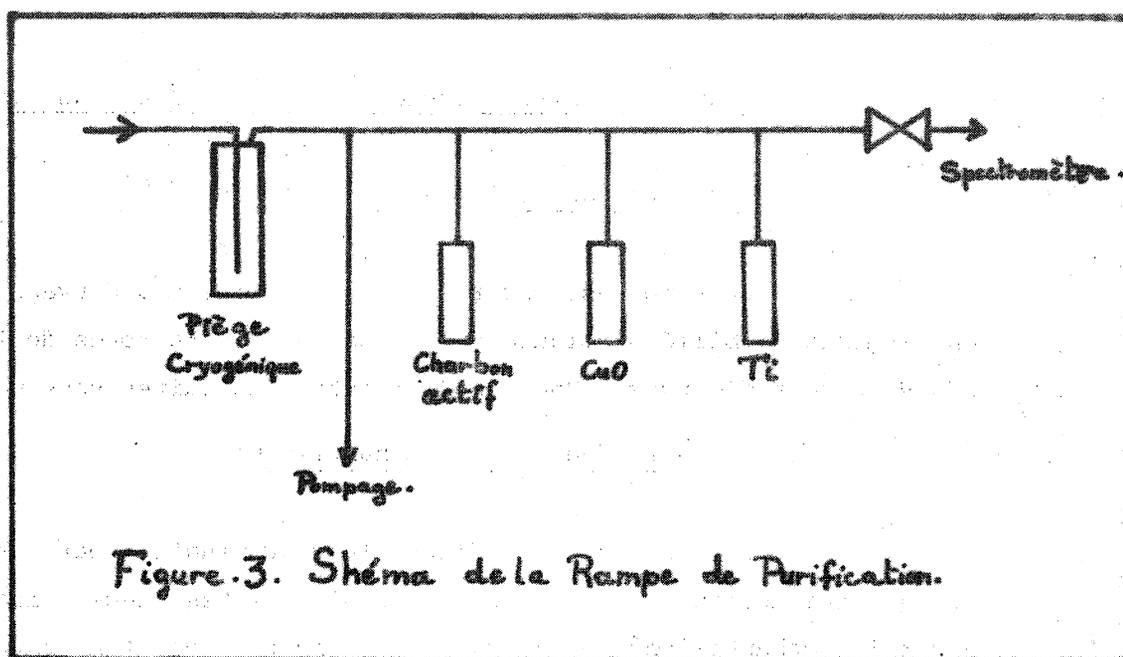


Figure.3. Schéma de la Rampe de Purification.

- Un piège à charbon actif permettant d'absorber, à la température de l'azote liquide, la plus grande partie des gaz qui se dégagent lors de la fusion. En effet, les gaz dégagés (surtout des spilites) sont en quantité suffisamment importante pour causer une remontée de pression trop forte, laquelle peut provoquer une ionisation des gaz ;

- un piège chimique à mousse de titane qui absorbe de manière irréversible tous les gaz actifs, vers 800°C.

- un piège chimique à cuivre - oxyde de cuivre dont le rôle est d'oxyder et de craquer les molécules organiques ;

- un piège à tournures de zirconium placé sous le creuset, dans le champ de l'inducteur, qui absorbe également les gaz actifs à partir de 400°C ;

- un piège physique, cryogénique, en doigt de gant, maintenu à - 100°C par le mélange alcool éthylique - azote liquide, et dont le rôle est de piéger l'eau et le gaz carbonique.

5 - Mode opératoire : fusion - purification d'un échantillon.

5.1. Etuvage de la rampe.

La rampe est enfermée dans un caisson d'étuvage réalisé en aluminium habillé d'amiante qu'une barre à infra-rouge de 1500 W / 220 W. permet d'étuver à 250 - 280°C toutes les nuits sous pompage.

5.2. Prédégazage des échantillons.

Dans le but de diminuer la contamination par l'argon atmosphérique absorbé à la surface des grains, il est nécessaire de prédégazer les échantillons, pendant toute la nuit, à des températures de 150°C environ pour les biotites, 160-180°C pour les roches totales et les muscovites.

Les échantillons placés dans le porte-échantillons sont prédégazés avec un petit four électrique.

5.3. Préparation de la fusion de l'échantillon.

Le matin, l'étuvage et le prédégazage sont coupés par une minuterie. Après refroidissement, le vide se stabilise aux environs de 1 à $2 \cdot 10^{-9}$ torr.

Les fours à titane et à cuivre -oxyde de cuivre sont mis en chauffage :

- Four à Ti : température de 800-850°C atteinte en 3/4h. -1 heure.
- Four à CuO : Température de 500°C atteinte en 3/4 h.

Le volume de soutirage du traceur est ensuite isolé du pompage et ouvert sur le ballon-réservoir.

La rampe est isolée de son groupe de pompage.

Le piège cryogénique et celui à charbon actif sont émergeés dans l'azote liquide.

L'échantillon est poussé dans le creuset de molybdène.

5.4. La fusion.

Il est nécessaire de monter lentement en température pour laisser aux pièges le temps de pomper les gaz qui se dégagent en quantité très importante à basse température. Sinon, il se produit une remontée de pression avec apparition de phénomènes d'ionisation qui peuvent entraîner un piégeage de l'argon sur les parois métallisées de l'enceinte.

L'évolution de la fusion et du piégeage des gaz est suivi à la jauge Pirani. Dès la première remontée, l'argon-traceur est introduit dans la rampe. Le mélange, alors homogène, ne nécessite plus de travailler quantitativement.

Lorsque la jauge indique que les pièges ont pompé la majorité des gaz, il est possible d'augmenter lentement la puissance du four à induction, plot par plot. La température de fusion peut être contrôlée au pyromètre optique à disparition de filament, par visée à travers le verre optiquement plan du sommet de l'enceinte de fusion.

Nous avons pu vérifier que le piège à cuivre - oxyde de cuivre était nécessaire pour obtenir une bonne purification, en particulier de roches comme les spilites qui contiennent du gaz carbonique.

La durée de la fusion peut varier de 20 minutes pour une biotite à plus de trois heures pour une muscovite ou une spilite.

5.5. La purification.

Le charbon actif réchauffé libre, à la température ambiante, les gaz qu'il a piégés.

La température du piège cryogénique est remontée à -100°C en ajoutant de l'alcool éthylique dans l'azote liquide. Nous avons pu vérifier que cette complication apparente de la manipulation est rendue nécessaire par le risque de piégeage d'argon sur les parois du piège si elles sont "sales", ou si beaucoup d'eau s'y trouve gelée. En effet, le point d'ébullition de l'azote liquide est à -196°C , alors que celui de l'argon est à -186°C .

La purification a une durée variable : de un quart d'heure à une heure. On estime qu'elle est suffisante lorsque la jauge Pirani est redescendue en butée (pression inférieure à 10^{-3} torr).

Les fours à titane et à cuivre sont alors coupés, et lorsque la température est descendue à moins de 300°C , il est possible d'introduire le mélange d'argon au spectromètre de masse pour en analyser la constitution isotopique.

CHAPITRE II.

LE SPECTROMETRE DE MASSE

1 - Principe de fonctionnement du spectromètre de masse.

Le spectromètre de masse permet de séparer et de mesurer différentes charges spécifiques, $\frac{e}{M}$, de particules ou les rapports de leur charge sur leur masse atomique. Donc, si l'on analyse un même élément dont la charge, e , est constante, il permet de mesurer des abondances isotopiques, c'est-à-dire les rapports entre les isotopes d'un même élément.

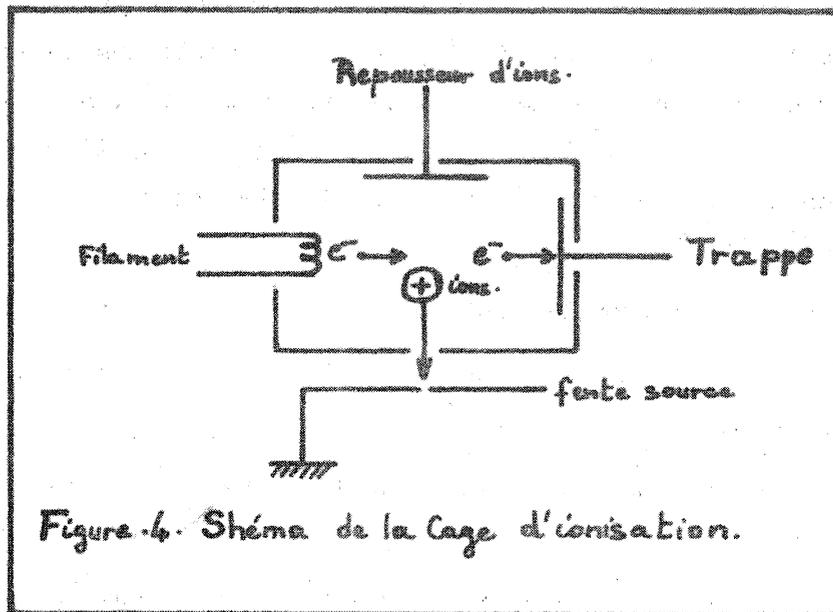
Le spectromètre est composé de :

- une source d'ions, donc un système d'ionisation des atomes neutres de gaz ;
- un champ électrique accélérateur qui produit un courant ionique ;
- un champ magnétique déviateur qui sépare les différentes charges spécifiques, donc les différents isotopes ;
- un système collecteur qui récupère le faisceau ionique, et le transforme en courant électronique ;
- un système de détection, d'amplification électronique et de mesure.

1.1. La source d'ions

La source d'ions a pour but, à partir de l'élément dont on veut obtenir le spectre isotopique, de créer des ions chargés positivement, dépourvus, en première approximation, de vitesse initiale.

Dans le cas d'un spectromètre à source gazeuse, les atomes de gaz sont ionisés par choc : bombardement par des électrons lents produits par un filament chauffé. Cette ionisation est produite dans une cage (fig. 4).



1.2. Le champ électrique.

Les particules ionisées positivement sont accélérées de manière rectiligne par un champ électrique produit par une décroissance de potentiel entre la cage, portée à un haut potentiel positif (500 volts environ, pour l'argon avec un champ magnétique de 4,5 kilogauss) et une plaque reliée à la masse (potentiel nul).

Le faisceau ionique est focalisé par la fente-source de 1,0 mm de large. Le côté de la cage opposé au départ du faisceau d'ions constitue le "repoussoir d'ions", qui est porté à un potentiel légèrement différent de celui de la cage, et réglable de -20 volts à + 10 volts.

Le courant électronique d'ionisation entre le filament et la trappe est réglable, et son alimentation est stabilisée.

Ces ions, accélérés par le champ électrique, V , possèdent, à la sortie de la source, une énergie cinétique qui s'écrit :

$$e \cdot V = \frac{1}{2} \cdot M \cdot v^2 \quad (1)$$

1.3. Le champ magnétique.

Ces ions mono-énergétiques pénètrent dans un champ magnétique homogène, B , perpendiculaire à leur trajectoire, et sont déviés selon un mouvement circulaire uniforme de rayon, R , sous l'action d'une force électromagnétique, f_m , par la force centrifuge, f_c . Soit :

$$(f_m =) B \cdot e \cdot v = M \frac{v^2}{R} (= f_c) \quad (2)$$

La combinaison des équations (1) et (2) permet d'écrire :

$$B_e^2 = \frac{2 M V}{R^2}$$

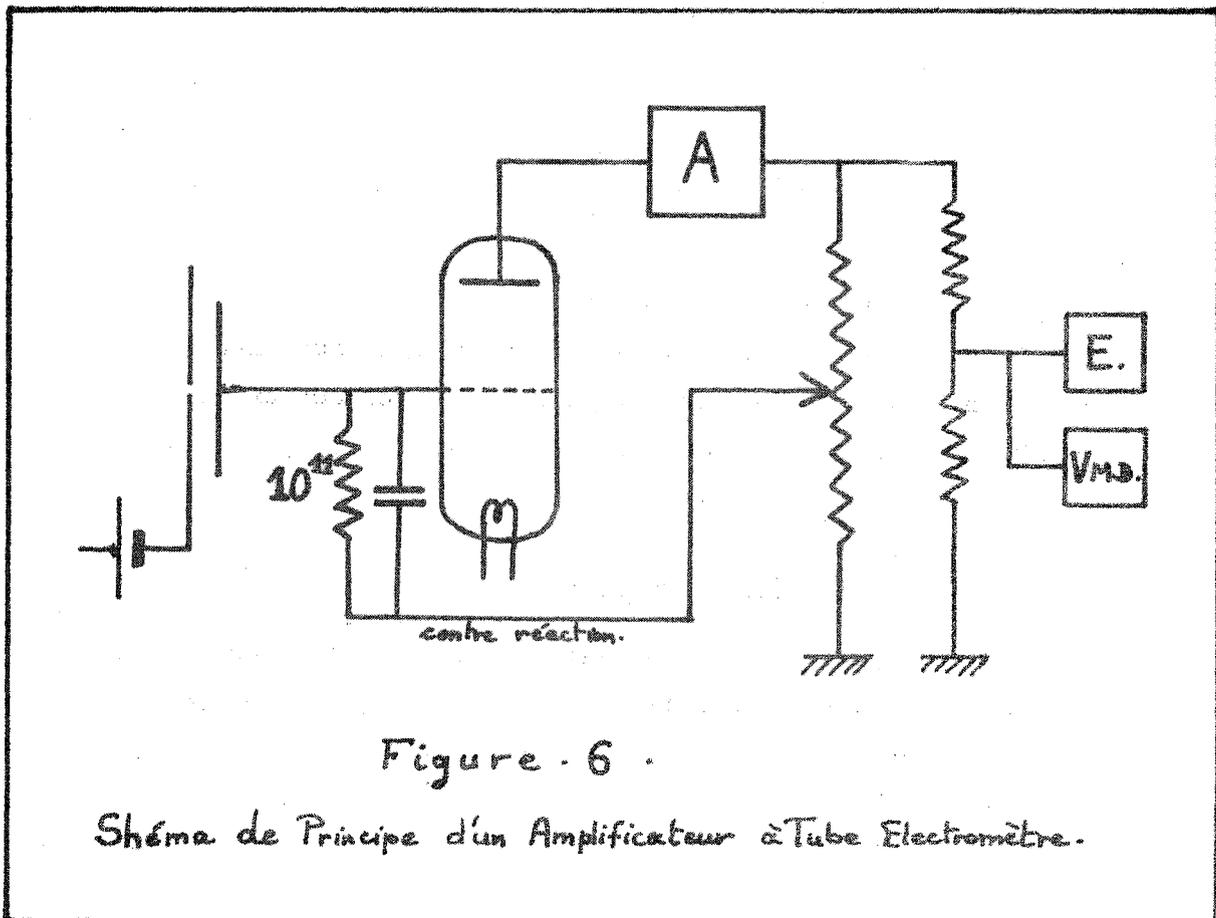
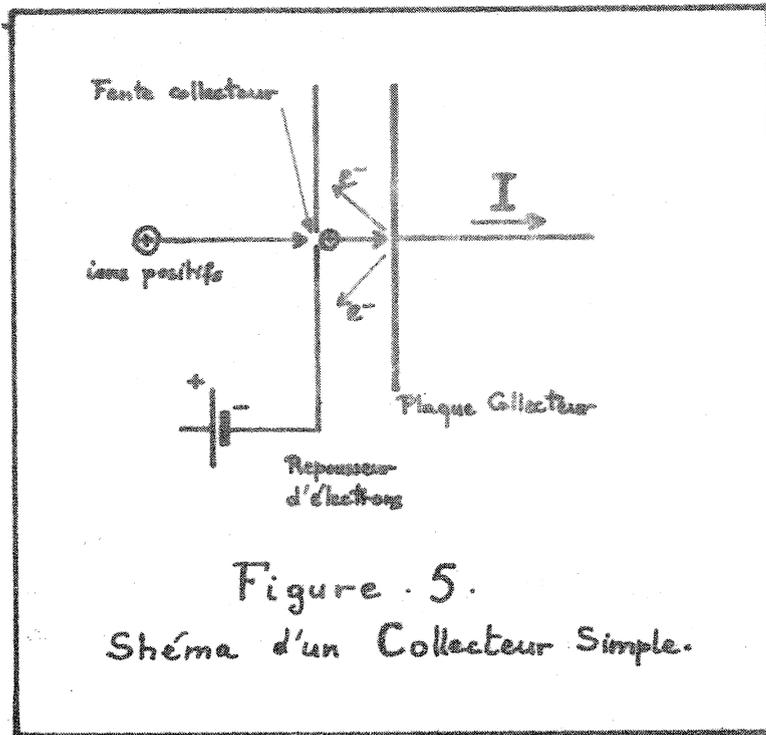
D'où l'expression :

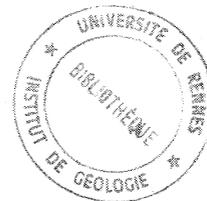
$$\frac{M}{e} = \frac{B^2 R^2}{2V} \quad (3)$$

En pratique, la géométrie du spectromètre, donc le rayon R , est fixe. Les faisceaux ioniques correspondant aux différentes masses sont amenés successivement devant la fente collecteur par variation continue ou discontinue de l'induction magnétique (B) ou de la tension d'accélération des ions (V).

1.4. Le système collecteur d'ions.

Le faisceau d'ions positifs est recueilli sur une plaque collectrice en avant de laquelle est placée une plaque percée d'une large fente et portée à un potentiel négatif afin de repousser vers le collecteur les électrons secondaires émis par l'impact des ions (fig. 5).





1.5. Le système détection - amplification - mesure.

Le courant électronique produit étant de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-13} Ampères, il est nécessaire de faire appel à un système d'amplification (amplificateur à courant continu).

Le courant issu du collecteur traverse une résistance de grande valeur ($10^{11}\Omega$) engendrant une tension à ses bornes. Cette tension est appliquée à la grille d'une lampe électromètre. Le courant ainsi amplifié est envoyé dans un amplificateur à courant continu qui ne modifie pas la tension mais multiplie l'intensité par un facteur de 10^7 ou plus. La tension engendrée par ce courant aux bornes d'une résistance de faible valeur est alors lue sur un voltmètre digital (fig. 6).

2 - Spectromètre de masse utilisé au laboratoire de Rennes.

Le spectromètre de masse A.E.I.M.S. 20 (fig. 87) est équipé d'un aimant permanent de 4,5 kilogauss. La déflexion du faisceau d'ions est de 180° sur un rayon de 50,8 mm. Le balayage des masses est réalisé en faisant varier le champ électrique accélérateur.

Avec la fente collecteur standard de 0,127 mm, sa résolution est de 150 à "10% vallée".

Nous avons équipé notre spectromètre d'une fente collectrice de 0,40 mm pour augmenter le temps de passage du faisceau devant la fente collecteur au cours du balayage. Les enregistrements présentent ainsi des pics moins aigus, et permettent des mesures plus précises, la diminution de résolution n'influençant pas ces mesures au niveau des masses 36 à 40.

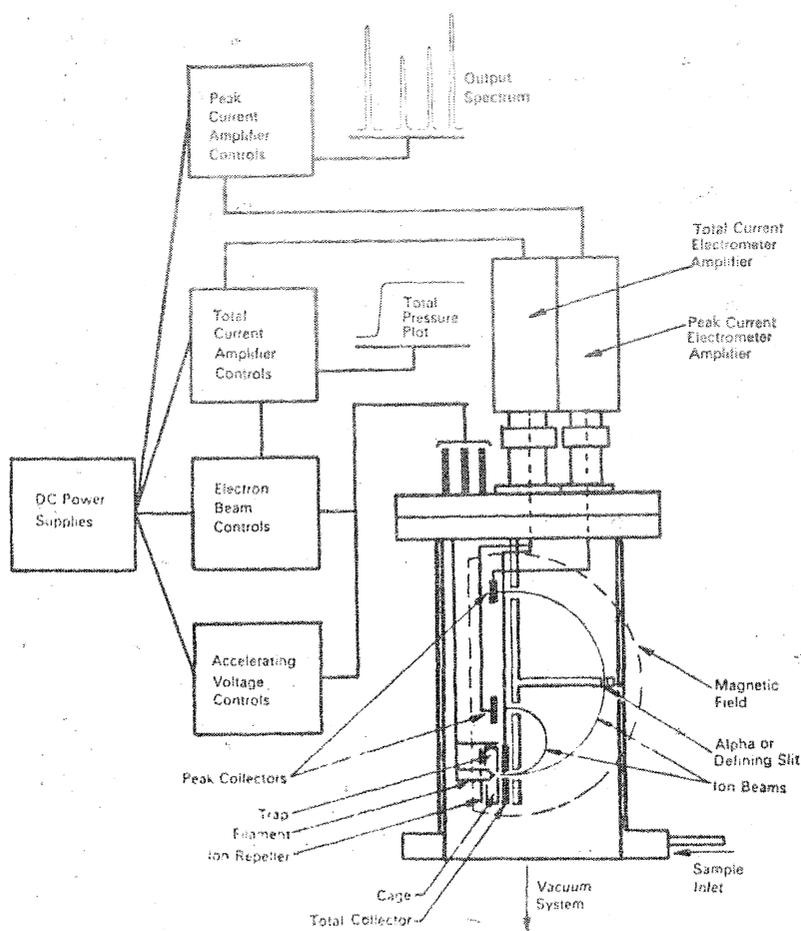


Fig.7. Disposition schématique du spectromètre de masse AEI - MS 20.

3 - Production et entretien du vide.

Le groupe de pompage, entièrement métallique, se compose :

- d'une pompe à palettes à deux étages G.D.R.1. ;
- d'une pompe à diffusion de vapeurs d'huile A.E.I. type 33 C d'un débit de 120l./h., surmontée d'un piège cryogénique à azote liquide muni d'un système d'introduction automatique.

L'ensemble (tube du spectromètre, brides inférieures et piège à azote) est étuvable avec des colliers à résistances chauffantes (température d'étuvage : 200°C ; maximum : 400°C).

4 - Mesure du vide.

Ce spectromètre possède entre la cage et la fente source une plaque collecteur qui permet de mesurer le courant ionique total de la source, donc de mesurer la pression résiduelle.

En régime dynamique, (tube sous pompage) la pression est inférieure à 10^{-11} torr (mm Hg.) - limite de lecture - en régime statique (tube isolé de son groupe de pompage), elle s'équilibre entre 10^{-9} et 10^{-8} torr.

5 - Les réglages du spectromètre de masse.

La conception du spectromètre nous laisse libres de choisir certains paramètres.

Nous avons déjà mentionné l'amélioration que nous avons apportée au système de collection des ions : la fente collectrice d'origine, de 0, 127 mm de large, a été remplacée par une fente de 0,40 mm de large.

Du point de vue électronique, il est possible de faire varier trois facteurs :

- le courant électronique d'ionisation,
- la tension de polarisation du filament par rapport à la cage,
- la tension du repousseur d'ions.

5.1. Sensibilité - justesse - reproductibilité.

Le spectromètre de masse, comme tout appareil de mesure, doit posséder ces trois qualités.

C'est un appareil très sensible : en effet, l'introduction d'une très faible quantité de gaz (10^{-8} à 10^{-7} cc TPN d'Argon) suffit à saturer l'amplificateur.

Introduction au spectromètre	100 μA	50 μA
Intro I		a) 40/10 V; 36/25 mV; 38/25 mV $40/36 = 295,5$; $38/36 = 0,187$ 289,8 0,210 289,7 0,209 289,8 0,2095 b) 40/10 V; 36/100 mV; 38/25 mV 292,2 0,208 292,3 0,210 292,1 0,211
Intro II	a) 40/10 V; 36/100 mV 253,4 252,8 255,1 250,4 262,1 256,2 258,9	b) 40/2,5 V; 36/1 mV; 38/1 mV 304,4 0,209 304,2 0,210 304,8 0,211 c) 40/2,5 V; 36/25 mV; 38/1 mV 298,9 0,209 299,1 0,206 298,7 0,208
	d) 40/10 V; 36/25 mV; 38/1 mV 252 0,200 248 0,199 243 0,203	

Tableau 5 : Constitution isotopique d'argon atmosphérique pour différents intensités du courant électronique.

La justesse est fonction du fractionnement isotopique, ou discrimination, de la source, qui peut varier de manière positive ou négative, et conduire à une mesure inexacte des rapports isotopiques. Cette discrimination peut être contrôlée par des introductions fréquentes tous les deux jours de gaz de constitution isotopique bien connue (argon atmosphérique).

La reproductibilité d'un même enregistrement, ou de plusieurs enregistrements effectués au cours d'une même journée, est meilleure que 1%. Mais elle varie sur un intervalle de temps plus long à cause des variations de la discrimination.

5.2. Réglage du courant électronique.

Le courant électronique, produit par les électrons qui ionisent les atomes de gaz, a une intensité réglable.

Différents tests d'intensité du courant électronique ont été effectués en comparant plusieurs enregistrements de constitution isotopique d'argon atmosphérique (tableau 5).

Le blanc, ou le "résiduel", du spectromètre était particulièrement bas : la masse 36 ne sortait pas du bruit de fond de l'amplificateur après 45 minutes en régime statique.

On constate que la discrimination du spectromètre est beaucoup plus importante avec une intensité de 100µA (rapports $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ trop faibles) qu'avec 50µA (rapports $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ beaucoup plus proches de la valeur théorique 295,5.).

De plus au cours d'un enregistrement, les valeurs des rapports sont très groupées avec un courant de 50µA, alors qu'elles présentent une dispersion importante avec un courant de 100µA.

Le courant électronique a donc été fixé à 50µA, malgré la légère perte de sensibilité que cela entraîne.

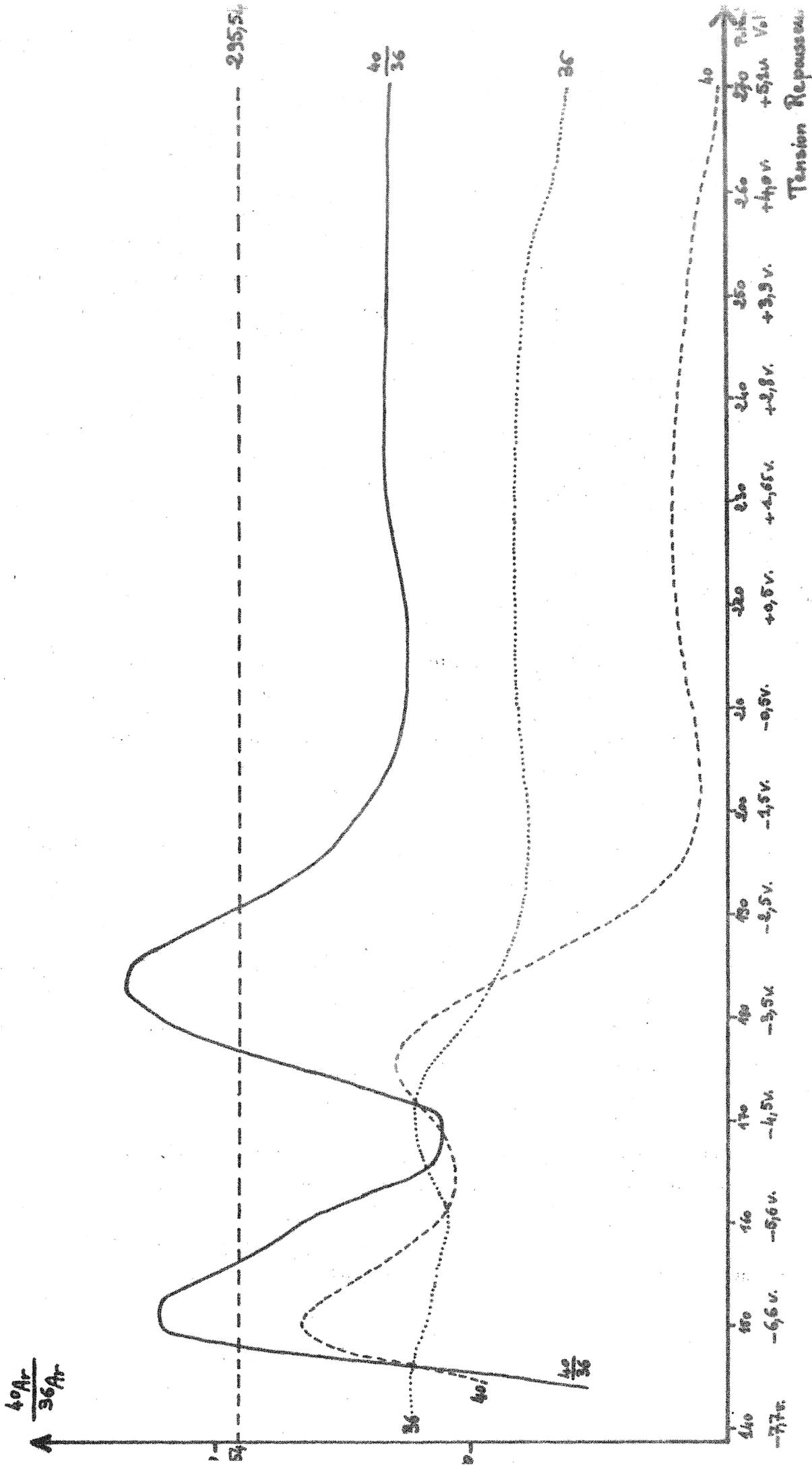


Figure 8. Evolution du Rapport $\frac{40Ar}{36Ar}$ de l'Argon Atmosphérique en fonction des Variations de la Tension du Repousseuse.

5.3. Influence de la tension de polarisation du filament.

Ce réglage concerne la différence de potentiel appliquée entre le filament et la cage.

Le fabricant conseille de travailler avec une tension de - 70 volts.

Il est possible que ce réglage joue un rôle sur la discrimination du spectromètre (Donville, communication orale). Nous n'avons jamais été amené à vérifier ce fait, n'ayant jamais constaté aucune dérive de la valeur de cette tension.

5.4. Influence de la tension appliquée au repousseur.

Des mesures ont d'abord été faites en appliquant la tension recommandée par le fabricant (- 1 Volts par rapport à la cage).

En faisant varier la tension du repousseur nous avons pu mettre en évidence une variation dans la sensibilité du signal recueilli à chaque masse. La sensibilité maximale des masses 40, 38, 36 n'est pas située aux mêmes valeurs de la tension du repousseur d'ions.

Nous avons donc tracé une courbe d'évolution de la sensibilité de chaque masse et du rapport isotopique $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ en fonction des variations de la tension du repousseur d'ions depuis - 7,7 Volts jusqu'à + 9,3 Volts (fig. 8).

Cette courbe présente des variations très rapides du rapport $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ avec deux maximum entre - 7 et - 2 Volts et met en évidence un palier de stabilité pour des tensions positives de + 2 à + 8 Volts. Cette courbe n'a aucun caractère définitif et absolu ; elle doit être révisée en fonction de l'usure du filament, raison pour laquelle nous sommes obligés de vérifier la valeur de la discrimination du spectromètre en introduisant de l'argon atmosphérique tous les deux jours, entre chaque mesure d'un échantillon.

6 - "Effet de mémoire" du spectromètre.

Lorsque l'on fait deux mesures consécutives sur deux mélanges de constitution isotopique différente, on constate que la première introduction au spectromètre du nouveau mélange s'écarte d'autant plus des introductions suivantes que la différence entre les constitutions isotopiques est plus grande.

Ceci est dû à un "effet de mémoire" du spectromètre (piégeage des gaz sur les parois du tube) que l'on annule en effectuant une introduction préalable, sans mesure, du mélange à étudier. Après pompage de ce gaz de "lavage", on effectue une nouvelle introduction qui servira à la mesure proprement dite. Si toutefois les rapports évoluent au cours de l'enregistrement, un calcul de régression est appliqué ; il permet de connaître la valeur du rapport isotopique à l'instant de l'introduction du gaz dans le spectromètre.

7 - Calcul du facteur de correction à appliquer aux rapports mesurés.

Les rapports isotopiques mesurés sur de l'argon atmosphérique permettent de calculer un facteur de correction, F, pour corriger le fractionnement isotopique dû au spectromètre et à la vanne d'introduction. On a la relation :

$$F = \frac{({}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}) \text{ théorique}}{({}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}) \text{ mesuré}}$$

Nous en déduisons les facteurs de correction applicables aux mesures des rapports isotopiques d'argon :

- pour le rapport ${}^{40}\text{Ar}/{}^{38}\text{Ar}$: $F' = \sqrt{F}$
- pour le rapport ${}^{36}\text{Ar}/{}^{38}\text{Ar}$: $F'' = \frac{1}{\sqrt{F}}$

Chapitre 3

PRINCIPE ET TECHNIQUE DE LA MESURE DE L'ARGON

Les rapports isotopiques sont mesurés en balayage automatique : un moteur synchrone monté sur un potentiomètre fait régulièrement varier la tension d'accélération. Un spectre ainsi obtenu se compose des pics 36 - 38 - 40 - 40 - 38 - 36. Chaque enregistrement varie de 10 à 12 spectres,

1 - La dilution isotopique

Un spectromètre de masse ne permet de mesurer que des rapports et non des valeurs absolues d'abondance isotopique. La détermination de telles valeurs oblige à faire appel à un artifice analytique : la dilution isotopique.

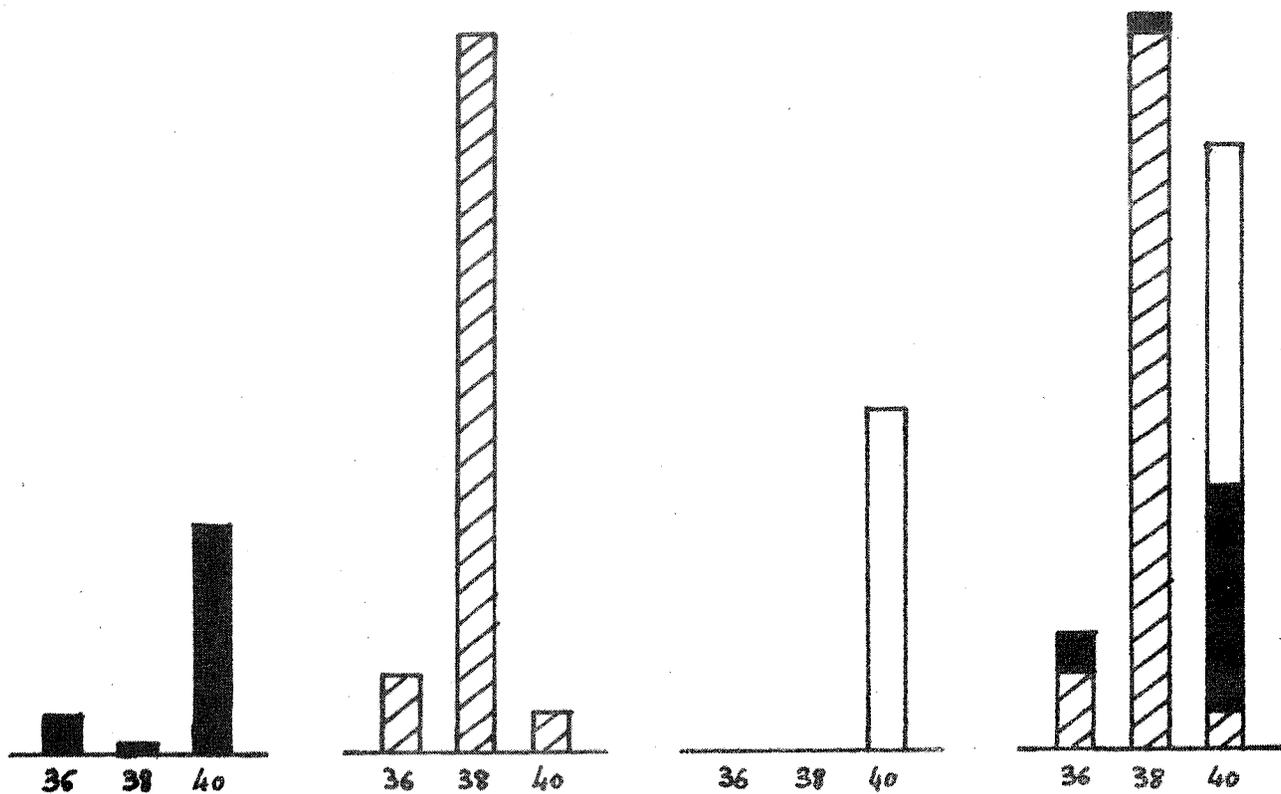
On ajoute au gaz à doser une quantité parfaitement connue du même gaz de composition isotopique anormale.

Nous utilisons comme gaz traceur, ou "spike", de l'argon très enrichi (à 98 %) en isotope de masse 38, le moins abondant de l'argon atmosphérique (0,063 %).

Ainsi, les pics mesurés représentent la somme des 3 isotopes de l'argon atmosphérique, des 3 isotopes du traceur et de l'argon 40 radiogénique, comme le schématise la figure 9.

Nous pouvons donc écrire les 3 équations de base de la dilution isotopique à 3 inconnues :

$$\left. \begin{aligned} H_{40} &= H_{\text{rad}}^{40} + H_{\text{T}}^{40} + H_{\text{atm}}^{40} \\ H_{38} &= H_{\text{T}}^{38} + H_{\text{atm}}^{38} \\ H_{36} &= H_{\text{T}}^{36} + H_{\text{atm}}^{36} \end{aligned} \right\} (1)$$



Atmosphérique + Traceur + Radiogénique = Mesurés.

Figure. 9 . La Dilution Isotopique.

ou encore, sous une autre forme :

$$\left. \begin{aligned} H_{40} &= H_T^{36} \cdot \frac{40}{38} T + H_{atm}^{38} \cdot \frac{40}{38} atm + H_{rad}^{40} \\ H_{38} &= H_T^{38} + H_{atm}^{38} \\ H_{36} &= H_T^{36} \cdot \frac{36}{38} T + H_{atm}^{38} \cdot \frac{40}{38} T \end{aligned} \right\} (2)$$

Cette technique d'analyse suppose deux opérations préalables :

- mesurer la constitution isotopique du Traceur
- mesurer la quantité de traceur stocké et ajouté à chaque échantillon : c'est la calibration.

2) Mesure de la constitution isotopique du Traceur - ^{38}Ar

Pour les dosages en dilution isotopique, nous utilisons de l'argon enrichi en isotope 38, livré en ampoules de 0,1 ml par l'Institut de Physique de l'Université de Zürich (avril 1969).

La constitution isotopique est théoriquement la suivante :

$$\begin{aligned} {}^{38}_{18}\text{Ar} &= 98,34 \% \\ {}^{36}_{18}\text{Ar} &= 0,72 \% \\ {}^{40}_{18}\text{Ar} &= 0,94 \% \end{aligned}$$

2. 1. Présentation du problème

Dans un premier temps, nous nous sommes fiés à ces données. Mais dès le début, nous nous sommes heurtés à des difficultés de dosage d'argon radiogénique sur des étalons interlaboratoires, biotite B 600 en particulier de Clermont-Ferrand: pour des valeurs correctes de la teneur en argon radiogénique, on obtenait des valeurs négatives de contamination en argon atmosphérique; et lorsque celle-ci devenait positive, même faiblement, la teneur en argon radiogénique était beaucoup trop faible.

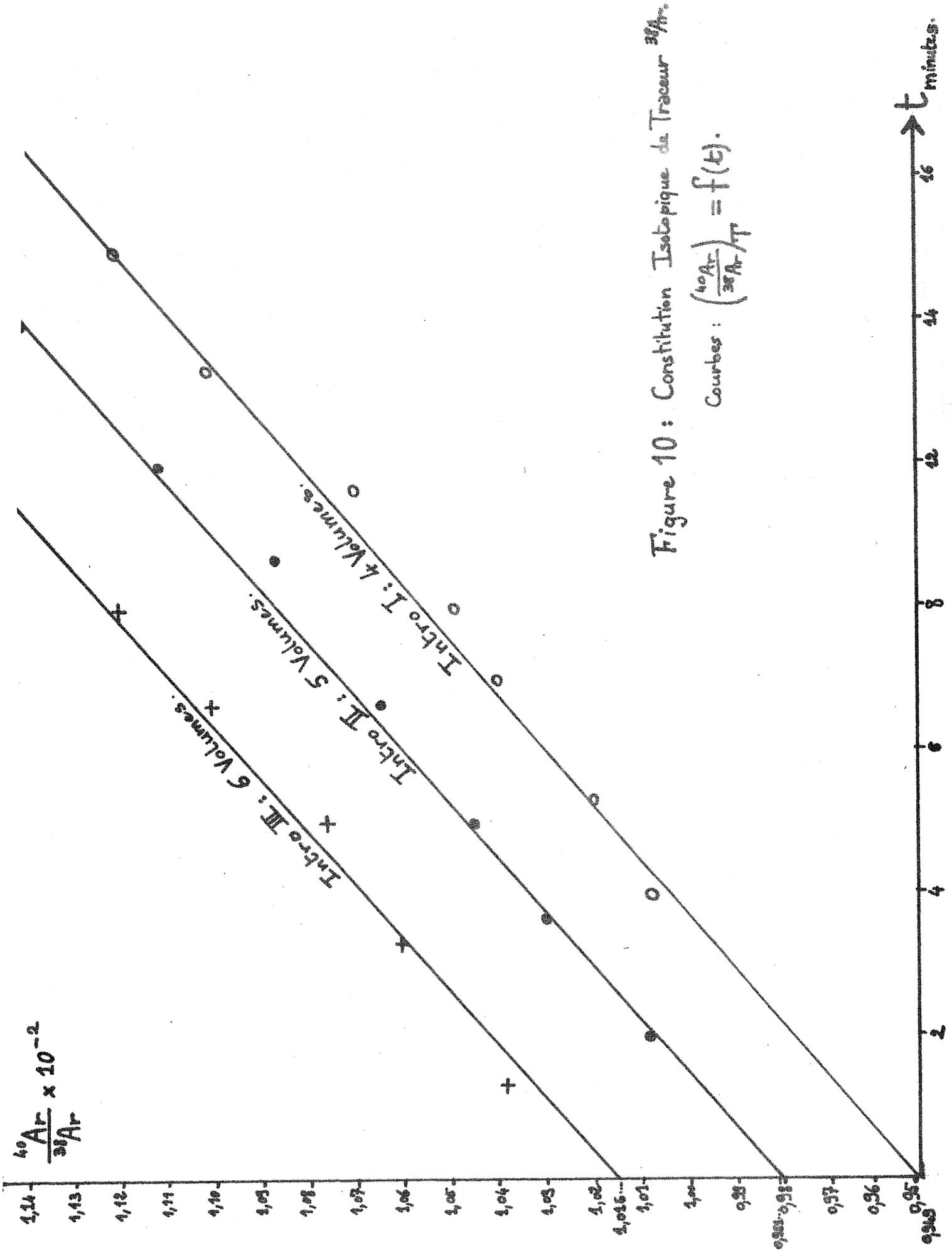


Figure 10: Constitution Isotopique de Tracour ^{39}Ar .

Curves: $\left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{39}\text{Ar}}\right)_T = f(t)$.

La discrimination des masses dans le spectromètre étant contrôlée très régulièrement (tous les deux jours) sur de l'argon atmosphérique, ceci ne peut être dû qu'à une mauvaise connaissance du rapport $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ du traceur.

C'est donc cette raison qui nous a conduit à vérifier la constitution isotopique de l'argon traceur, donnée par le fabricant, après avoir contrôlé la correction de discrimination à appliquer aux rapports mesurés, ainsi que le blanc résiduel de la rampe et du spectromètre.

De manière à rendre négligeable la contribution de l'argon atmosphérique du résiduel de la rampe, un volume important d'argon traceur est soutiré du ballon réservoir et rapidement analysé au spectromètre.

Pendant ce temps, le gaz restant dans la rampe est piégé sur charbon actif, et un cinquième volume d'argon 38 est soutiré du ballon. Le mélange est alors analysé au cours d'une deuxième introduction du spectromètre.

Une troisième introduction est enfin réalisée avec un mélange constitué de 6 volumes de traceur.

Les résultats des trois introductions sont reportés sur un même graphe d'évolution des rapports $^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ en fonction du temps que durait chaque mesure au spectromètre (figure 10).

La pente des trois droites parallèles traduit, au cours d'une même introduction, le dégazage des parois du tube du spectromètre qui se contamine en **argon** atmosphérique constitué de l'isotope de masse 40 à 99,6 %.

L'ordonnée à l'origine, qui augmente d'une introduction à l'autre, traduit la contamination du traceur par l'argon de la rampe, malgré l'augmentation de volume de traceur soutiré.

Nous avons donc pris comme valeur du rapport $(^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_{\text{T}}$ l'ordonnée à l'origine de la droite $(^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}) = f(t)$, de la première introduction, calculée par simple régression (l'origine des temps est prise au début de l'introduction du gaz au spectromètre).

Pour le rapport $(^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_{\text{T}}$, dont les variations aléatoires ne sont pas liées à la contamination en argon atmosphérique (0,337 % d'isotope 36), nous avons pris la moyenne des 58 rapports mesurés avec un traitement statistique éliminant les valeurs dont les écarts à la moyenne sont $> \pm 2 \sigma$. Nous avons ainsi une moyenne de 54 rapports $(^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_{\text{T}}$.

2.2. Calcul de Constitution Isotopique du Traceur.

Nous avons donc les rapports mesurés :

$$\left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{38}\text{Ar}} \right)_{\text{m}} = 9,49 \pm 0,13 \cdot 10^{-3} \quad \begin{array}{l} (^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar} \text{ initial de l'introduction I}) \\ \text{(4 volumes) du 13 avril 73} \end{array}$$

$$\left(\frac{^{36}\text{Ar}}{^{38}\text{Ar}} \right)_{\text{m}} = 7,37 \pm 0,05 \cdot 10^{-3} \quad \text{(moyenne de 54 rapports 36/38 de 6 introductions).}$$

Le jour de cette mesure, la discrimination du spectromètre nécessitait le facteur de correction :

$$x = F = \sqrt{\frac{\left(\frac{40}{36} \frac{\text{Ar}}{\text{Ar}}\right)_{\text{théorique}}}{\left(\frac{40}{36} \frac{\text{Ar}}{\text{Ar}}\right)_{\text{mesuré}}}} = \sqrt{\frac{295,54}{267,4}} = 1,05100.$$

D'où les rapports corrigés :

$$\left(\frac{40}{38} \frac{\text{Ar}}{\text{Ar}}\right)_{\text{c}} = \left(\frac{40}{38} \frac{\text{Ar}}{\text{Ar}}\right)_{\text{m}} \cdot x = 9,98 \cdot 10^{-3}$$

$$\left(\frac{36}{38} \frac{\text{Ar}}{\text{Ar}}\right)_{\text{c}} = \left(\frac{36}{38} \frac{\text{Ar}}{\text{Ar}}\right)_{\text{m}} \cdot \frac{1}{x} = 7,01 \cdot 10^{-3}$$

D'où le système de 3 équations à 3 inconnues :

$$\left(\frac{40}{38} \frac{\text{Ar}}{\text{Ar}}\right)_{\text{c}} = 9,98 \cdot 10^{-3}$$

$$\left(\frac{36}{38} \frac{\text{Ar}}{\text{Ar}}\right)_{\text{c}} = 7,01 \cdot 10^{-3}$$

$${}^{36}\text{Ar} + {}^{38}\text{Ar} + {}^{40}\text{Ar} = 1$$

Après résolution, nous obtenons la constitution de l'argon 38 traceur que nous avons adoptée :

$${}^{38}\text{Ar} = 0,98329$$

$${}^{36}\text{Ar} = 0,00689$$

$${}^{40}\text{Ar} = 0,00981$$

$$\text{d'où } \left(\frac{36}{38} \frac{\text{Ar}}{\text{Ar}}\right)_{\text{T}} = 7,010104 \cdot 10^{-3}$$

$$\left(\frac{40}{38} \frac{\text{Ar}}{\text{Ar}}\right)_{\text{T}} = 9,97870 \cdot 10^{-3}$$

3 - La Calibration de l'Argon 38 traceur

La méthode de dosage par dilution isotopique nécessite d'ajouter, à l'argon extrait de l'échantillon, une quantité parfaitement connue de gaz étalon, ou traceur, ou "spike".

Notations :Volumes :

V = volume du ballon réservoir de traceur ^{36}Ar

V' = " " " de détente de l'air

v_1 = volume étalon de traceur soutiré à chaque manipulation

v_2 = " " d'argon atmosphérique pour la calibration

v_3 = " " d'air à la pression barométrique

v' = " de la croix où se mélangent tous les gaz

Pressions partielles avant mélange :

P_a = Pression partielle d'argon atmosphérique dans v_2 et dans V'

P_x = " " de traceur dans v_1 et dans V

P_o = " " d'argon atmosphérique résiduel dans v'

Pressions partielles après mélanges :

P' = pressions totales (Traceur + Atmosphérique + Résiduel) dans $v_1 + v_2 + v'$

P'_a = " partielle d'Argon atmosphérique dans $v_1 + v_2 + v'$

P'_x = " " de traceur dans $v_1 + v_2 + v'$

P'_o = " " d'Argon atmosphérique résiduel dans $v_1 + v_2 + v'$

Constitutions isotopiques et rapports isotopiques mesurés

$\left[\begin{smallmatrix} 36 \\ A \end{smallmatrix} \right]$ = pourcentage de l'isotope de masse 36 de l'argon atmosphérique

$\left[\begin{smallmatrix} 38 \\ A \end{smallmatrix} \right]$ = " " " 38 " "

$\left[\begin{smallmatrix} 40 \\ A \end{smallmatrix} \right]$ = " " " 40 " "

$\left[\begin{smallmatrix} 36 \\ T \end{smallmatrix} \right]$ = pourcentage de l'isotope de masse 36 de l'argon traceur

$\left[\begin{smallmatrix} 38 \\ T \end{smallmatrix} \right]$ = " " " 38 " "

$\left[\begin{smallmatrix} 40 \\ T \end{smallmatrix} \right]$ = " " " 40 " "

R_{38}^{36} = rapport des hauteurs de pics des masses 36/38 = $\frac{36}{38}$

R_{40}^{38} = " " " " 38/40 = $\frac{38}{40}$

3. 1. Principe de la Calibration

La calibration est la seule mesure absolue nécessaire à la méthode. Cette opération consiste à mesurer la quantité initiale de gaz traceur que l'on stocke dans un ballon en verre de volume étalonné V . Etant donné que les concentrations sont proportionnelles aux pressions partielles, il suffit d'en prélever un petit volume étalonné et de comparer sa pression partielle à celle d'un volume étalonné d'argon atmosphérique; c'est l'opération inverse de celle qui sera réalisée à chaque extraction.

La calibration nécessite la réalisation d'un montage en verre (fig. 11).

3. 2. Calculs et Mode Opératoire de la Calibration

Dans notre installation, nous avons choisi de mesurer la pression d'air, donc d'argon atmosphérique mélangé, à partir de la pression barométrique d'air sec, B_1 . La mesure du degré hygrométrique est réalisée au psychromètre et la pression partielle d'eau déduite de la pression barométrique lue, B_1 , suivant la formule $B_s = B_1 - E$ avec : $E = E_w - 0,00066 \cdot B_1 (t - t_w) (1 + 0,00115 \cdot t_w)$, dans laquelle t = température lue sur le thermomètre sec

t_w = température lue sur le thermomètre humide

E_w = tension de vapeur d'eau à t_w

E = pression partielle d'eau dans l'air.

En tenant compte de l'abondance de l'argon dans l'air qui est de 0,934 %, on obtient la pression d'argon atmosphérique dans le volume étalonné v_2 . Elle est :

$$P_a = B_s \cdot \frac{v_3}{V' + v_3} \cdot \frac{v_1}{V' + v_2} \cdot 0,00934$$

Au départ, on a dans le ballon réservoir de volume V , de l'argon traceur à la pression partielle P_x inconnue. Dans le volume étalonné v_1 , on a une partie de l'argon traceur à la même pression partielle P_x .

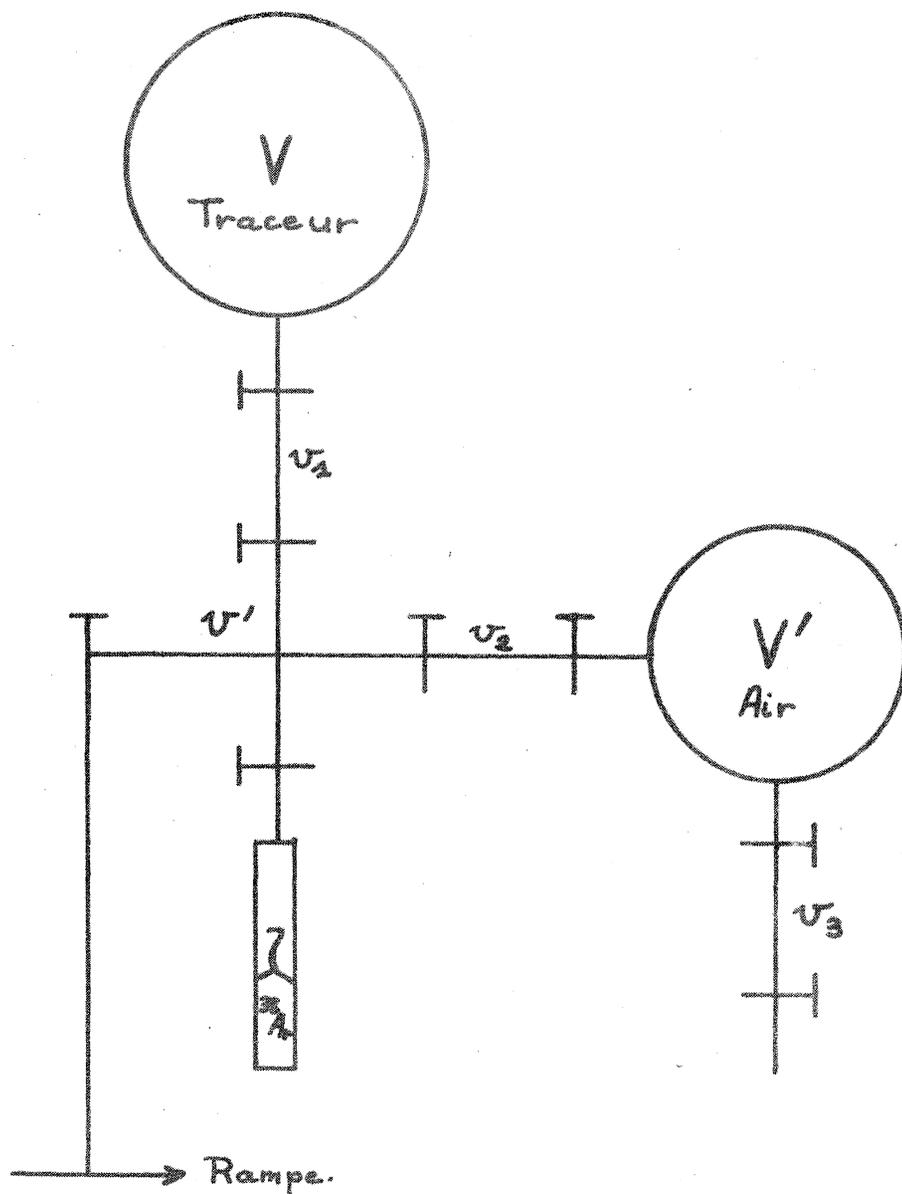


Figure-11. Montage de la Calibration du Traceur. ³⁸Ar

Dans le volume étalonné, v_2 , on a de l'argon atmosphérique à la pression partielle, P_a , connue. P_a et v_2 étant connus, la quantité d'argon atmosphérique est parfaitement connue.

Dans chacun des volumes v_1 et v_2 , les pressions partielles peuvent s'écrire sous forme de la somme des pressions partielles de chaque isotope :

$$\text{dans } v_1 : P_x = \left[\begin{smallmatrix} 36 \\ T \end{smallmatrix} \right] \cdot P_x + \left[\begin{smallmatrix} 38 \\ T \end{smallmatrix} \right] \cdot P_x + \left[\begin{smallmatrix} 40 \\ T \end{smallmatrix} \right] \cdot P_x$$

$$\text{dans } v_2 : P_a = \left[\begin{smallmatrix} 36 \\ A \end{smallmatrix} \right] \cdot P_a + \left[\begin{smallmatrix} 38 \\ A \end{smallmatrix} \right] \cdot P_a + \left[\begin{smallmatrix} 40 \\ A \end{smallmatrix} \right] \cdot P_a$$

Effectuons un rapide calcul permettant d'évaluer l'influence de la pression résiduelle d'argon atmosphérique. Supposons que nous ayons un vide résiduel de 10^{-6} Torr.

La pression partielle d'argon atmosphérique est de

$$P_o = \frac{1}{100} \cdot 10^{-6} = 10^{-8} \text{ Torr}$$

$$\text{or nous avons } P_x = \frac{0,1 \text{ ml} \times 760 \text{ Torr}}{3000 \text{ ml}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ Torr} > 10^{-3} \text{ Torr}$$

$$\text{d'où : } \frac{P_a}{P_x} = \frac{10^{-8}}{10^{-3}} = 10^{-5}$$

En supposant nulle la pression résiduelle d'argon atmosphérique dans le volume v' , nous faisons une erreur de 1/100 000, ce qui est négligeable.

Puis on mélange les 2 quantités d'argon atmosphérique et d'argon traceur dans le volume ($v_1 + v_2 + v'$).

Il s'établit une pression d'équilibre totale, P' , égale à :

$$P' = P'_x + P'_a + P'_o$$

dont les différentes valeurs sont

$$P'_x = \text{pression partielle de traceur dans } v_1 + v_2 + v'$$

$$P'_x = P_x \cdot \frac{v_1}{v_1 + v_2 + v'}$$

P'_a = pression partielle d'argon atmosphérique dans $v_1 + v_2 + v'$:

$$P'_a = P_a \cdot \frac{v_2}{v_1 + v_2 + v'}$$

P'_0 = pression partielle d'argon atmosphérique résiduel dans $v_1 + v_2 + v'$

$$P'_0 = P_0 \cdot \frac{v'}{v_1 + v_2 + v'} \approx 0 \text{ (cf. le calcul précédent)}$$

d'où, la pression totale d'équilibre devient :

$$P' = P'_x + P'_a$$

Après mélange, on peut également écrire que les pressions partielles P'_x et P'_a sont les sommes des pressions partielles des différents isotopes; d'où :

$$P'_a = \sum \left\{ \begin{array}{l} P_a \cdot \left[\begin{array}{c} 36 \\ A \end{array} \right] \cdot \frac{v_2}{v_1 + v_2 + v'} \\ P_a \cdot \left[\begin{array}{c} 38 \\ A \end{array} \right] \cdot \frac{v_2}{v_1 + v_2 + v'} \\ P_a \cdot \left[\begin{array}{c} 40 \\ A \end{array} \right] \cdot \frac{v_2}{v_1 + v_2 + v'} \end{array} \right.$$

et

$$P'_x = \sum \left\{ \begin{array}{l} P_x \cdot \left[\begin{array}{c} 36 \\ T \end{array} \right] \cdot \frac{v_1}{v_1 + v_2 + v'} \\ P_x \cdot \left[\begin{array}{c} 38 \\ T \end{array} \right] \cdot \frac{v_1}{v_1 + v_2 + v'} \\ P_x \cdot \left[\begin{array}{c} 40 \\ T \end{array} \right] \cdot \frac{v_1}{v_1 + v_2 + v'} \end{array} \right.$$

Nous pouvons ainsi écrire le rapport mesuré des hauteurs de pics des 2 isotopes de masse 38 et 40, on a :

$$R_{40}^{38} = \frac{[38]}{[40]}$$

Il représente le rapport des pressions partielles des isotopes de masse 38 et 40 du traceur et de l'argon atmosphérique.

$$\begin{aligned} \text{D'où : } R_{40}^{38} &= \frac{[38]}{[40]} = \frac{\sum \text{Pressions Partielles} \cdot \left[\begin{array}{c} 38 \\ T + A \end{array} \right]}{\sum \text{Pressions Partielles} \cdot \left[\begin{array}{c} 40 \\ T + A \end{array} \right]} \\ R_{40}^{38} &= \frac{[38]}{[40]} = \frac{P_a \cdot \left[\begin{array}{c} 38 \\ A \end{array} \right] \cdot \frac{v_2}{v_1 + v_2 + v'} + P_x \cdot \left[\begin{array}{c} 38 \\ T \end{array} \right] \cdot \frac{v_1}{v_1 + v_2 + v'}}{P_a \cdot \left[\begin{array}{c} 40 \\ A \end{array} \right] \cdot \frac{v_2}{v_1 + v_2 + v'} + P_x \cdot \left[\begin{array}{c} 40 \\ T \end{array} \right] \cdot \frac{v_1}{v_1 + v_2 + v'}} \end{aligned}$$

Il est possible de diviser numérateur et dénominateur de cette expression par : $(v_1 + v_2 + v')$

Il vient :

$$R_{40}^{38} = \frac{P_a \cdot [38_A] \cdot v_2 + P_x \cdot [38_T] \cdot v_1}{P_a \cdot [40_A] \cdot v_2 + P_x \cdot [40_T] \cdot v_1}$$

$$P_a \cdot [38_A] \cdot v_2 + P_x \cdot [38_T] \cdot v_1 = R_{40}^{38} \cdot (P_a \cdot [40_A] \cdot v_2 + P_x \cdot [40_T] \cdot v_1)$$

$$P_x \cdot ([38_T] \cdot v_1 - R_{40}^{38} \cdot [40_T] \cdot v_1) = P_a \cdot (R_{40}^{38} \cdot [40_A] \cdot v_2 - [38_A] \cdot v_2)$$

d'où :

$$P_{x_1} = P_a \cdot \frac{v_2}{v_1} \cdot \frac{R_{40}^{38} \cdot [40_A] - [38_A]}{[38_T] - R_{40}^{38} \cdot [40_T]}$$

Un raisonnement analogue nous conduirait à une seconde équation en partant du rapport :

$$\frac{[36]}{[38]} = R_{38}^{36}$$

D'où :

$$P_{x_2} = P_a \cdot \frac{v_2}{v_1} \cdot \frac{R_{38}^{36} \cdot [38_A] - [36_A]}{[36_T] - R_{38}^{36} \cdot [38_T]}$$

Ainsi, la mesure au spectromètre des rapports R_{38}^{36} et R_{40}^{38} permet de calculer de deux manières différentes la pression partielle, P_x , du traceur, qui reste dans le ballon réservoir.

Notons qu'à première vue, le rapport R_{40}^{38} étant proche de 1, devrait fournir une valeur plus proche de la réalité que le rapport R_{38}^{36} . Mais la précision de la mesure est suffisante pour que l'on soit aussi sûr de la valeur de P_x calculée à partir du rapport R_{40}^{38} que du rapport R_{38}^{36} .

Or la pratique montre que P_{x_1} et P_{x_2} diffèrent systématiquement. La seule hypothèse que l'on puisse retenir pour expliquer cette différence fait intervenir la discrimination du spectromètre.

3.3. Calcul du facteur de discrimination du spectromètre.

Outre les mesures de constitution isotopique d'argon atmosphérique, on a une seconde possibilité de calculer le facteur de discrimination du spectromètre.

On peut écrire l'égalité suivante :

$$P_{x_1} \text{ (corrigée)} = P_{x_2} \text{ (corrigée)}$$

ou encore :

$$\frac{R_{40}^{38} \cdot x \cdot \left[\left(\frac{40}{A} \right) - \left(\frac{38}{A} \right) \right]}{\left[\left(\frac{38}{T} \right) - K_{40}^{38} \cdot x \cdot \left(\frac{40}{T} \right) \right]} = \frac{R_{38}^{36} \cdot x \cdot \left[\left(\frac{38}{A} \right) - \left(\frac{36}{A} \right) \right]}{\left[\left(\frac{36}{T} \right) - R_{38}^{36} \cdot x \cdot \left(\frac{38}{T} \right) \right]}$$

On obtient une équation du second degré en x dont la racine positive est la valeur du coefficient de fractionnement x . Celui-ci est en général en excellent accord avec la valeur déduite de la mesure des rapports isotopiques de l'argon atmosphérique.

On obtient donc la vraie pression partielle de traceur restant en réserve dans le ballon V :

$$P_x \text{ (vraie)} = P_{x_1} \text{ (corrigée)} = P_{x_2} \text{ (corrigée)}$$

Lorsque la pression partielle de traceur, P_x (vraie), contenu dans v_1 donc dans le ballon V est connue, il est possible de calculer la quantité initiale de gaz étalon contenue et restant dans le ballon réservoir (exprimé en cm^3 STP ou en moles).

D'où le volume ramené aux conditions normales de température et de pression :

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_x V}{T}$$

$$V_0 = P_x \text{ (vraie)} \cdot \frac{V \cdot T_0}{P_0 \cdot T} \text{ (en cm}^3 \text{ STP)}$$

ou encore si l'on exprime ce résultat en moles :

$$N_0 = \frac{1 \text{ mole} \cdot V_0 \text{ cc}}{22\,400 \text{ cc}} \text{ moles}$$

Ce calcul est entièrement programmé sur une calculatrice Hewlett-Packard, 9810A, à partir des valeurs des hauteurs de pics mesurés au cours de l'enregistrement.

3. 4. Loi de Soutirage du traceur

Pour ajouter à chaque échantillon, une quantité parfaitement connue de traceur à l'aide du volume étalon v_1 , on en prélève une partie dans le ballon réservoir V . Il est donc indispensable de connaître la quantité de traceur restant dans ce ballon.

Ces deux impératifs nécessitent d'établir par récurrence, une loi de soutirage.

Soit V_0 le volume initial de traceur stocké (calibration)

V_n le volume de traceur soutiré au $n^{\text{ième}}$ prélèvement

V'_n " " restant en réserve après le $n^{\text{ième}}$ prélèvement

V et v_1 les volumes étalonnés du réservoir et de soutirage.

On peut donc établir la loi de soutirage comme suit :

$$\text{Au 1er prélèvement : dans } v : V_1 = V_0 \frac{v_1}{V + v_1}$$

$$\text{reste : } V'_1 = V_0 - V_1 = V_0 \left(1 - \frac{v_1}{V + v_1} \right)$$

$$\text{Au 2e prélèvement : dans } v : V_2 = V'_1 \frac{v_1}{V + v_1} = V_0 \left(1 - \frac{v_1}{V + v_1} \right) \left(\frac{v_1}{V + v_1} \right)$$

$$\text{reste : } V'_2 = V'_1 - V_2 = V_0 \left(1 - \frac{v_1}{V + v_1} \right) \left(1 - \frac{v_1}{V + v_1} \right) \left(\frac{v_1}{V + v_1} \right)$$

$$V_2' = V_0 \left(1 - \frac{v_1}{V + v_1}\right) \left(1 - \frac{v_1}{V + v_1}\right) = V_0 \left(1 - \frac{v_1}{V + v_1}\right)^2$$

au 3e prélèvement : dans v : $V_3 = V_2' \frac{v_1}{V + v_1} = V_0 \left(1 - \frac{v_1}{V + v_1}\right)^2 \left(\frac{v_1}{V + v_1}\right)$

reste

$$V_3' = V_2' - V_3 = V_0 \left(1 - \frac{v_1}{V + v_1}\right)^2 - V_0 \left(1 - \frac{v_1}{V + v_1}\right)^2 \left(\frac{v_1}{V + v_1}\right)$$

$$V_3' = V_0 \left(1 - \frac{v_1}{V + v_1}\right)^2 \left(1 - \frac{v_1}{V + v_1}\right) = V_0 \left(1 - \frac{v_1}{V + v_1}\right)^3$$

Et par récurrence, on obtient au n^{ième} prélèvement :

$$\text{dans v : } V_n = V_0 \left(1 - \frac{v_1}{V + v_1}\right)^{n-1} \left(\frac{v_1}{V + v_1}\right) =$$

$$V_n = V_0 \left(\frac{V + v_1 - v_1}{V + v_1}\right)^{n-1} \left(\frac{v_1}{V + v_1}\right) =$$

$$V_n = V_0 \left(\frac{V}{V + v_1}\right)^{n-1} \underbrace{\left(\frac{V}{V + v_1}\right) \left(\frac{V + v_1}{V}\right)}_{= 1} \left(\frac{v_1}{V + v_1}\right)$$

$$V_n = V_0 \left(\frac{V}{V + v_1}\right)^n \cdot \left(\frac{v_1}{V}\right)$$

$$V_n = V_0 \left(\frac{V}{V + v_1}\right)^n \cdot \left(\frac{v_1}{V}\right)$$

donc il reste après le n^{ième} prélèvement :

$$V_n' = V_0 \left(1 - \frac{v_1}{V + v_1}\right)^n = V_0 \left(\frac{V + v_1 - v_1}{V + v_1}\right)^n$$

$$\text{d'où : } V_n' = V_0 \left(\frac{V}{V + v_1}\right)^n$$

3. 5. Valeurs numériques

Les volumes servant à la calibration sont étalonné avec une grande précision. les petits volumes v_1, v_2, v_3 sont pesés au mercure; les ballons V et V' sont pesés à l'eau distillée.

D'où les résultats : $V = 3\,060,6 \pm 2 \text{ cm}^3$

$$V' = 2\,177,9 \pm 2 \text{ cm}^3$$

$$v_1 = 3,943 \pm 0,002 \text{ cm}^3$$

$$v_2 = 4,3091 \pm 0,002 \text{ cm}^3$$

$$v_3 = 3,653 \pm 0,001 \text{ cm}^3$$

4 - Dépouillement des spectres

Nous disposons donc d'un enregistrement dont les hauteurs des pics sont mesurées au voltmètre digital.

4. 1. Détermination de la quantité d'argon radiogénique

Pour chaque hauteur de pic, on peut donc écrire les 3 équations de la dilution isotopique :

$$\left. \begin{aligned} H_{\text{total}}^{40} &= H_{\text{rad}}^{40} + H_{\text{traceur}}^{40} + H_{\text{atm}}^{40} \\ H_{\text{total}}^{38} &= H_{\text{traceur}}^{38} + H_{\text{atm}}^{38} \\ H_{\text{total}}^{36} &= H_{\text{traceur}}^{36} + H_{\text{atm}}^{36} \end{aligned} \right\} \text{(a)}$$

Posons les constantes suivantes :

$$\begin{aligned} \text{pour le traceur} \quad \alpha &= \frac{36_T}{38_T} \quad ; \quad \beta = \frac{40_T}{38_T} \\ \text{pour l'air} \quad \gamma &= \frac{36_A}{38_A} \quad ; \quad \delta = \frac{40_A}{38_A} \end{aligned}$$

En reportant ces constantes dans (a), il vient :

$$\left. \begin{aligned} H_{\text{total}}^{40} &= \beta \cdot H_T^{38} + \delta \cdot H_{\text{atm}}^{38} + H_{\text{rad}}^{40} \\ H_{\text{total}}^{38} &= H_T^{38} + H_{\text{atm}}^{38} \\ H_{\text{total}}^{36} &= \alpha \cdot H_T^{38} + \beta \cdot H_{\text{atm}}^{38} \end{aligned} \right\} \text{(b)}$$

Dans ce système à 3 équations, nous avons les 3 inconnues H_T^{38} , H_{atm}^{38} , H_{rad}^{40} ; les autres valeurs sont des constantes, ou sont les hauteurs de pics totales mesurées sur l'enregistrement.

La résolution de ce système de Cramer nous donne :

$$\begin{array}{r}
 H_{\text{Tot}}^{36} \propto 0 \\
 H_{\text{Tot}}^{38} \quad 1 \quad 0 \\
 H_{\text{atm}}^{38} = \frac{H_{\text{Tot}}^{40} \beta \quad 1}{\gamma \quad \alpha \quad 0} = \frac{H_{\text{Tot}}^{36} - \alpha H_{\text{Tot}}^{38}}{(\gamma - \alpha)} \\
 \quad \quad \quad 1 \quad 1 \quad 0 \\
 \quad \quad \quad \delta \quad \beta \quad 1
 \end{array}$$

$$\begin{array}{r}
 \gamma H_{\text{Tot}}^{36} \quad 0 \\
 1 H_{\text{Tot}}^{38} \quad 0 \\
 H_{\text{T}}^{38} = \frac{\delta H_{\text{Tot}}^{40} \quad 1}{\gamma \quad \alpha \quad 0} = \frac{\gamma \cdot H_{\text{Tot}}^{38} - H_{\text{Tot}}^{36}}{(\gamma - \alpha)} \\
 \quad \quad \quad 1 \quad 1 \quad 0 \\
 \quad \quad \quad \delta \quad \beta \quad 1
 \end{array}$$

$$\begin{array}{r}
 \gamma \alpha H_{\text{Tot}}^{36} \\
 1 \quad 1 H_{\text{Tot}}^{38} \\
 H_{\text{rad}}^{40} = \frac{\delta \beta H_{\text{Tot}}^{40} \quad 1}{\gamma \quad \alpha \quad 0} = \frac{H_{\text{Tot}}^{40} (\gamma - \alpha) + H_{\text{Tot}}^{36} (\beta - \delta) + H_{\text{Tot}}^{38} (\alpha \delta - \beta \gamma)}{(\gamma - \alpha)} \\
 \quad \quad \quad 1 \quad 1 \quad 0 \\
 \quad \quad \quad \delta \quad \beta \quad 1
 \end{array}$$

Nous désirons obtenir le rapport $R = \frac{H_{\text{rad}}^{40}}{H_{\text{T}}^{38}}$

$$R = \frac{H_{\text{rad}}^{40}}{H_{\text{T}}^{38}} = \frac{H_{\text{Tot}}^{40} (\gamma - \alpha) + H_{\text{Tot}}^{36} (\beta - \delta) + H_{\text{Tot}}^{38} (\alpha\delta - \beta\gamma)}{\gamma \cdot H_{\text{Tot}}^{38} - H_{\text{Tot}}^{36}}$$

Or l'enregistrement du mélange gazeux au spectromètre donne les rapports :

$$R_1 = \frac{H_{\text{Tot}}^{36}}{H_{\text{Tot}}^{38}} \quad \text{et} \quad R_2 = \frac{H_{\text{Tot}}^{40}}{H_{\text{Tot}}^{38}}$$

que l'on peut encore écrire :

$$H_{\text{Tot}}^{36} = R_1 \cdot H_{\text{Tot}}^{38} \quad \text{et} \quad H_{\text{Tot}}^{40} = R_2 \cdot H_{\text{Tot}}^{38}$$

Ainsi l'expression R sera uniquement en fonction de H_{Tot}^{38} , ce qui donne :

$$R = \frac{H_{\text{rad}}^{40}}{H_{\text{T}}^{38}} = \frac{R_2 \cdot H_{\text{Tot}}^{38} \cdot (\gamma - \alpha) + R_1 \cdot H_{\text{Tot}}^{38} (\beta - \delta) + H_{\text{Tot}}^{38} (\alpha\delta - \beta\gamma)}{\gamma \cdot H_{\text{Tot}}^{38} - R_1 \cdot H_{\text{Tot}}^{38}}$$

Il est possible de mettre en facteur et de diviser haut et bas par H_{Tot}^{38} , ce qui donne :

$$R = \frac{H_{\text{rad}}^{40}}{H_{\text{T}}^{38}} = \frac{(\gamma - \alpha) \cdot R_2 + (\beta - \delta) \cdot R_1 + (\alpha\delta - \beta\gamma)}{\gamma - R_1}$$

Avec les constantes calculées une fois pour toutes

$$K_1 = \gamma - \alpha = \frac{36}{38} \text{ atm} - \frac{36}{38\text{T}}$$

$$K_2 = \beta - \delta = \frac{40}{38\text{T}} - \frac{40}{38} \text{ atm}$$

$$K_3 = \alpha\delta - \beta\gamma = \left(\frac{36}{38\text{T}} \cdot \frac{40}{38} \text{ A} \right) - \left(\frac{40}{38\text{T}} \cdot \frac{36}{38\text{A}} \right)$$

On a finalement la valeur du rapport R où il suffit de reporter les valeurs mesurées pour R_1 et R_2

$$R = \frac{K_1 \cdot R_2 + K_2 \cdot R_1 + K_3}{\gamma - R_1}$$

Or nous voulons connaître le volume d'argon 40 radiogénique contenu dans l'échantillon. Les hauteurs de pics étant proportionnelles aux pressions partielles, donc aux concentrations, on a finalement :

$$R = \frac{H_{\text{rad}}^{40}}{H_{\text{T}}^{38}} = \frac{V_{\text{rad}}^{40}}{V_{38}}$$

d'où $V_{40_{\text{rad}}} = R \cdot V_{38}$

Pour plus de commodité, les résultats sont habituellement publiés sous la forme d'un volume ramené à 1g d'échantillon, ce qui donne finalement :

$$V_{40_{\text{rad}}} = \frac{R \cdot V_{38} \text{ (en cc)}}{\text{Poids éch. (en g)}} \quad \text{cc/g}$$

4.2 . Précision de la mesure

Nous utilisons la formule de Cox et Dalrymple (1967) donnant une estimation de l'écart-type, ∇ , sur la détermination d' "âge" potassium-argon.

$$\nabla \cong \left[(\nabla_k)^2 + (\nabla_c)^2 + (\nabla_{38}^w)^2 \left(\frac{1}{r}\right)^2 + (\nabla_{38}^{36})^2 \left(\frac{1-r}{r}\right)^2 \right]^{1/2}$$

dans laquelle

- ∇ = écart type sur l'âge potassium argon
- ∇_k = écart type sur l'analyse du potassium
- ∇_c = écart type sur la calibration
- ∇_{38}^w = écart type du rapport ($^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$)
- ∇_{38}^{36} = écart type du rapport ($^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$)
- r = fraction d'argon 40 qui est radiogénique.

4. 3. Correction d'argon atmosphérique

La complication du calcul de la concentration d'argon radiogénique tient compte de la présence possible d'argon atmosphérique.

Cette contamination peut être calculée à partir de la hauteur du pic de masse 36 :

$${}^{36}\text{Ar}_{\text{atm}} = {}^{36}\text{Ar}_{\text{Tot.}} - {}^{36}\text{Ar}_{\text{Tra.}}$$

d'où l'on peut facilement déduire la quantité de ${}^{40}\text{Ar}_{\text{atm}}$ sachant que

$${}^{40}\text{Ar}_{\text{atm}} / {}^{36}\text{Ar}_{\text{atm}} = 295,54.$$

Notons que la petite taille du pic 36, ajoutée au fait qu'il est mesuré sur une sensibilité élevée des amplificateurs, avec un mauvais rapport signal sur bruit, font que sa mesure est critique.

La précision de la mesure de l'argon 40 radiogénique dépendra donc de la précision de la mesure du pic 36.

Les calculs peuvent s'exprimer de la manière suivante :

$$\left(\frac{36}{38}\right)_m = \frac{{}^{36}\text{atm} + {}^{36}\text{T}}{{}^{38}\text{atm} + {}^{38}\text{T}}$$

$$\left(\frac{36}{38}\right)_m = \frac{{}^{36}\text{atm} + V_{38} \left(\frac{36}{38}\right)_T}{{}^{36}\text{atm} \cdot \frac{1}{\left(\frac{36}{38}\right)_{\text{atm}}} + V_{38}}$$

$$\left(\frac{36}{38}\right)_m \cdot \frac{{}^{36}\text{atm}}{\left(\frac{36}{38}\right)_{\text{atm}}} + V_{38} \cdot \left(\frac{36}{38}\right)_m = {}^{36}\text{atm} + V_{38} \cdot \left(\frac{36}{38}\right)_T$$

$${}^{36}\text{atm} \cdot 1 - \frac{\left(\frac{36}{38}\right)_m}{\left(\frac{36}{38}\right)_{\text{atm}}} = V_{38} \cdot \left(\frac{36}{38}\right)_m - \left(\frac{36}{38}\right)_T$$

$${}^{36}\text{atm} = \frac{V_{38} \cdot \left[\left(\frac{36}{38}\right)_m - \left(\frac{36}{38}\right)_T \right]}{1 - \frac{\left(\frac{36}{38}\right)_m}{\left(\frac{36}{38}\right)_{\text{atm}}}}$$

$${}^{40}\text{Ar}_{\text{atm}} = \frac{V_{38} \left[(36/38)_m - (36/38)_T \right]}{1 - \frac{(36/38)_m}{(36/38)_{\text{atm}}}} \cdot 295,5$$

D'où le pourcentage d'argon atmosphérique :

$$\% {}^{40}\text{Ar}_{\text{atm}} = \frac{{}^{40}\text{Ar}_{\text{atm}}}{{}^{40}\text{Ar}_{\text{rad}} + {}^{40}\text{Ar}_{\text{atm}}} \cdot 100$$

5. Calcul d'un âge conventionel à partir des tables de "Phanerozoic Time scale" (1964)

Ces tables donnent l'âge, t , en fonction du rapport $\frac{{}^{40}\text{Ar}_{\text{Rad}}}{{}^{40}\text{K}}$ calculé avec les deux formules suivantes :

$$\frac{{}^{40}\text{Ar}_{\text{Rad}}}{{}^{40}\text{K}} = 1762 \times \left(\frac{\text{volume d'Argon} - 40 \text{ (cm}^3\text{/g)}}{\text{(K}_2\text{O \%)}} \right) \quad (9)$$

$$\frac{{}^{40}\text{Ar}_{\text{Rad}}}{{}^{40}\text{K}} = 1463 \times \left(\frac{\text{volume d'Argon} - 40 \text{ (cm}^3\text{/g)}}{\text{(K\%)}} \right) \quad (10)$$

Les tables donnant l'âge, $t = f \left(\frac{{}^{40}\text{Ar}_{\text{Rad}}}{{}^{40}\text{K}} \right)$, sont reproduites dans "Phanérozoic Time Scale" en adoptant les valeurs des constantes citées plus loin.

6. Calculs Isochrones Argon.

6.1. Isochrone "Argon initial" - ${}^{40}\text{Ar}_{\text{Rad}} = f \left({}^{40}\text{K} \right)$

L'équation de cette isochrone est :

$${}^{40}\text{Ar}_{\text{Rad}} = \left[{}^{36}\text{Ar}_{\text{in.}} \cdot \left(\frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{36}\text{Ar}} \right)_m - 295,5 \right] + {}^{40}\text{K} \cdot \frac{\lambda k}{\lambda k + \lambda \beta} \cdot \left(e^{(\lambda k + \lambda \beta)t} - 1 \right)$$

D'où :

$$t = \frac{1}{\lambda_k + \lambda_\beta} \cdot \text{Log}_e \left(1 + \frac{\lambda_k + \lambda_\beta}{\lambda_k} \cdot \frac{{}^{40}\text{Ar}_{\text{rad}} - \left(\frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{36}\text{Ar}} \right)_m - 295,5}{{}^{40}\text{K}} \right)$$

Où la pente "a" est exprimée par le rapport en nombre d'atomes :

$$a = \frac{{}^{40}\text{Ar}_{\text{Rad}} - {}^{40}\text{Ar}_{\text{in}}}{{}^{40}\text{K}} = \frac{{}^{40}\text{Ar}_{\text{Rad}} \text{ (cc STP/g)} - {}^{40}\text{Ar}_{\text{in}} \text{ (cc ST)}}{22.400} = \frac{\% \text{ K} \times 10^{-2} \times 1,19 \times 10^{-4}}{39,102}$$

$$a = \frac{({}^{40}\text{Ar}_{\text{Rad}} - {}^{40}\text{Ar}_{\text{in}}) \text{ cc STP/g}}{\text{K} \%} \times 1467.$$

6.2. Isochrone Argon $\frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{36}\text{Ar}} = f \left(\frac{{}^{40}\text{K}}{{}^{36}\text{Ar}} \right)$

L'équation de cette isochrone est :

$$\left(\frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{36}\text{Ar}} \right)_m = \left(\frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{36}\text{Ar}} \right)_{\text{in.}} + \frac{{}^{40}\text{K}}{{}^{36}\text{Ar}} \cdot \frac{\lambda_k}{\lambda_k + \lambda_\beta} \cdot \left(e^{(\lambda_k + \lambda_\beta)t} - 1 \right)$$

D'où :

$$t = \frac{1}{\lambda_k + \lambda_\beta} \cdot \text{Log}_e \left[1 + \frac{\lambda_k + \lambda_\beta}{\lambda_k} \cdot \frac{\left(\frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{36}\text{Ar}} \right)_m - \left(\frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{36}\text{Ar}} \right)_{\text{in}}}{\frac{{}^{40}\text{K}}{{}^{36}\text{Ar}}} \right]$$

Il suffit d'exprimer en nombre d'atome, le rapport :

$$\frac{{}^{40}\text{K}_{\text{atomes}}}{{}^{36}\text{Ar}_{\text{atomes}}} = \frac{\% \text{ K} \times 10^{-2} \times 1,19 \times 10^{-4}}{22.400} \cdot \frac{39,102}{{}^{36}\text{Ar} \text{ (cc STP/g)}}$$

D'où :

$$\frac{{}^4_0\text{K}}{{}^{36}\text{Ar}} = \frac{\text{K} (\%)}{{}^{36}\text{Ar} \text{ (ccSTP/g)}} \times 6,817 \times 10^{-4}$$

D'autre part, rappelons que :

$${}^{36}\text{Ar}_{\text{atm}} = {}^{36}\text{Ar}_{\text{tot.E.}} = \frac{V_{38} \cdot \left[(36/38)_m - (36/38)_T \right]}{1 - \frac{(36/38)_m}{(36/38)_{\text{atm}}}} \text{ en ccSTP.}$$

Ou encore :

$${}^{36}\text{Ar}_{\text{tot}} = \frac{{}^4_0\text{Ar}_{\text{tot.}}}{({}^4_0/{}^{36})_{\text{tot.}}} \text{ en cc STP/g.}$$

$${}^4_0\text{Ar}_{\text{tot}} = \frac{{}^4_0\text{Ar}_{\text{Rad}} \times 100}{100 - \% \text{ Atm}} \text{ en cc STP/g.}$$

Les enregistrements permettent donc d'obtenir les valeurs suivantes :

$${}^4_0\text{Ar}_{\text{Rad}} = \text{en cc STP/g. ou en nombre d'atomes.}$$

$${}^4_0\text{K} = \text{en nombre d'atomes /g.}$$

$$\frac{{}^4_0\text{Ar}_{\text{tot}}}{{}^{36}\text{Ar}_{\text{tot}}} = \text{en nombre d'atomes.}$$

$$\frac{{}^4_0\text{K}}{{}^{36}\text{Ar}_{\text{tot}}} = \text{en nombre d'atomes.}$$

et dans les 2 calculs d'isochrones on a la pente :

$$a = \frac{({}^4_0\text{Ar}_{\text{Rad}} - {}^4_0\text{Ar}_{\text{in}}) \text{ cc STP/g}}{\text{K} \%} \times 1467$$

$$a = \frac{\left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}} \right)_m - \left(\frac{^{40}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}} \right)_{in.}}{\frac{K (\%)}{^{36}\text{Ar}_{tot} \text{ (cc STP/g)}}} \times 6,817 \times 10^{-4}$$

7. Constantes utilisées.

Les constantes actuellement utilisées dans notre laboratoire sont celles qui sont recommandées dans "Phanerozoic Time Scale" (1964). Ainsi, les constantes de transformations sont les suivantes :

$$\lambda_k = 0,584 \cdot 10^{-10} \cdot \text{an}^{-1}$$

$$\lambda_\beta = 4,72 \cdot 10^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$$

$$\lambda = 5,304 \cdot 10^{-10} \cdot \text{an}^{-1}$$

$$R = 0,1237 \quad (\text{"Branching Ratio"}).$$

Et la période du potassium est :

$$T = 1,306 \cdot 10^9 \text{ ans.}$$

Les abondances isotopiques relatives actuelles du potassium (NIER - 1950) sont :

$${}_{19}^{36}\text{K} = 93,08 \%$$

$${}_{19}^{40}\text{K}^* = 0,0119 \%$$

$${}_{19}^{41}\text{K} = 6,91 \%$$

$$\text{Et le rapport : } \frac{{}_{19}^{40}\text{K}}{\text{K total}} = 1,19 \cdot 10^{-4} \text{ atomes.}$$

Les abondances isotopiques relatives actuelles de l'argon (NIER - 1950) sont :

$${}_{18}^{36}\text{Ar} = 0,337 \%$$

$${}_{18}^{38}\text{Ar} = 0,063 \%$$

$${}_{18}^{40}\text{Ar} = 99,6 \%$$

$$\text{Et le rapport : } \frac{{}_{18}^{40}\text{Ar}}{{}_{18}^{36}\text{Ar}} = 295,5$$

Les erreurs sur les constantes n'ont qu'une faible influence sur les "âges" mesurés, par rapport aux erreurs analytiques et à celles dues aux processus géologiques qui ont pu altérer l'équilibre chimique du minéral.

APPENDICE

PLANCHES ET TABLEAUX

I. MINERAUX ETALONS INTER LABORATOIRES ET INTERNATIONNAUX.

Biotite B.600 - Clermont-Ferrand.

Clermont : J.M. Cantagrel (1968)... $^{40}\text{Ar}_{\text{Rad}} = 10,30 \cdot 10^{-5} \text{ cc STP/g}$

Strasbourg : Ph. Vidal (1968)... $^{40}\text{Ar}_{\text{Rad}} = 10,07 \cdot 10^{-5} \text{ cc STP/g}$

Montpellier: H. Maluski (inédit)... $^{40}\text{Ar}_{\text{Rad}} = 9,8 \cdot 10^{-5} \text{ cc STP/g.}$

Rennes : F. Martineau.

$^{40}\text{Ar}_{\text{Rad}}$ (cc. STP/g)	% $^{40}\text{Ar}_{\text{atm}}$
10,35 . 10 ⁻⁵	6%
10,34 . 10 ⁻⁵	8%
9,87 . 10 ⁻⁵	4%
9,81 . 10 ⁻⁵	4%
9,85 . 10 ⁻⁵	18%
9,67 . 10 ⁻⁵	14%
9,86 . 10 ⁻⁵	1%
9,96 . 10 ⁻⁵	13%
9,75 . 10 ⁻⁵	8%
9,78 . 10 ⁻⁵	5%

Rennes : moyenne : $^{40}\text{Ar}_{\text{Rad}} = 9,92 \pm 0,45 \cdot 10^{-5} \text{ cc STP/g. (2}\sigma\text{).}$

Muscovite 4M Bern.

Zurich : $^{40}\text{Ar}_{\text{Rad}} = 6,08 \cdot 10^{-6}$ cc STP/g
6,28 $\cdot 10^{-6}$ cc STP/g
6,15 $\cdot 10^{-6}$ cc STP/g
6,23 $\cdot 10^{-6}$ cc STP/g
6,32 $\cdot 10^{-6}$ cc STP/g
6,24 $\cdot 10^{-6}$ cc STP/g

moyenne : $^{40}\text{Ar}_{\text{Rad}} = 6,30 \pm 0,26 \cdot 10^{-6}$ cc STP/g.

Cordani : $^{40}\text{Ar}_{\text{Rad}} = 6,178 \cdot 10^{-6}$ cc STP/g.
6,272 $\cdot 10^{-6}$ cc STP/g.

Adams : $^{40}\text{Ar}_{\text{Rad}} = 6,498 \cdot 10^{-6}$ cc STP/g.

Lanphere
Dalrymple : $^{40}\text{Ar}_{\text{Rad}} = 6,41 \cdot 10^{-6}$ cc STP/g.
6,41 $\cdot 10^{-6}$ cc STP/g.

Rennes :

$^{40}\text{Ar}_{\text{Rad}}$ (cc STP/g)	% $^{40}\text{Ar}_{\text{atm.}}$
$6,11 \cdot 10^{-6}$	72 %
$6,49 \cdot 10^{-6}$	28 %

Rennes : moyenne : $^{40}\text{Ar}_{\text{Rad}} = 6,30 \pm 0,27 \cdot 10^{-6}$ cc STP/g.

- ANNEXE II -

DOSAGE DES ELEMENTS TRACES

PAR SPECTROMETRIE DE

MASSE A ETINCELLES.

Cette annexe n°2 n'est qu'un bref résumé du mode opératoire utilisé, dans le laboratoire de la Société ANAPHYC (Lannion, Côtes du Nord), pour le dosage des éléments en traces, et en particulier des terres rares.

- SOMMAIRE DE L'ANNEXE 2 -

DOSAGE DES ELEMENTS TRACES PAR SPECTROMETRIE
DE MASSE A ETINCELLES.

I - BREF RAPPEL DE PRINCIPE DE LA TECHNIQUE.....	p. 131
1) La source d'ions.....	
2) L'analyseur.....	
3) Le détecteur.....	
3 - 1) Plaque photographique.....	
3 - 2) Détection électrique.....	
II - PREPARATION DE L'ECHANTILLON.....	p. 134
III - DEPOUILLEMENT DES RESULTATS.....	p. 135
IV - PLANCHES ET FIGURES.....	

I - BREF RAPPEL DU PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

Trois parties essentielles composent un spectromètre de masse à étincelles (Fig. 1).

1) - La source d'ions :

Les ions sont produits par une étincelle haute tension (20 à 80 KV) et haute fréquence (500 KHz) qui éclate entre deux électrodes taillés dans le matériau à analyser, (voir le paragraphe "préparation des échantillons", dans le cas spécial d'échantillons non conducteurs de l'électricité). Une série de fentes et une tension continue de 20 KV permettent de définir la géométrie du faisceau d'ions et de l'extraire de la source vers l'analyseur.

2) - L'analyseur :

Il s'agit d'une optique Mattauch-Herzog à double focalisation qui comprend un secteur électrostatique et un secteur électromagnétique. Le premier joue le rôle de filtre d'énergie et réduit la dispersion énergétique des ions qui varie approximativement de 2000 à 600 V. Cette diminution est indispensable pour obtenir une résolution en masse satisfaisante après le champ magnétique.

Ce dernier impose aux ions une trajectoire circulaire dont le rayon de courbure est fonction du rapport $(M/n)^{1/2}$ où M est la masse de l'ion et n sa charge.

Ce rayon de courbure a_m est donné par l'équation suivante :

$$a_m = \frac{K}{B} \left(\frac{ae Ve}{d} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M}{n} \right)^{\frac{1}{2}}$$

- K : Constante dépendant des unités.
- ae: rayon moyen du secteur électrostatique.
- d : distance entre plaques de ce secteur.
- Ve: tension appliquée à ce secteur.
- B : induction magnétique.

3) - Le détecteur :

- Plaque photographique :

La plaque disposée selon la figure 1 enregistre simultanément toutes les espèces ioniques et fournit un spectre de raies. Parmi ces différentes espèces ioniques, on peut distinguer :

- les ions des différents isotopes M^+ du tableau périodique des éléments (de l'Hydrogène à l'Uranium) ;
- les ions polychargés M^{n+} qui correspondent aux masses $(\frac{M}{n})$ sur la plaque ;
- les ions polyatomiques du type $(M_n)^+$ dont les masses sont égales à $(n.M)$;
- les ions polyatomiques du type $(MX)^+$, X étant souvent l'élément oxygène ou un des éléments majeurs de l'échantillon, qui se trouvent aux masses $(M+X)$.

La reconnaissance des corrélations entre les raies ou spectre et les masses atomiques conduit à l'analyse qualitative.

L'étude des variations du noircissement des raies en fonction de la charge électrique totale déposée sur la plaque permet l'analyse quantitative.

- détection électrique :

Les ions de même masse viennent exciter la première dynode d'un multiplicateur d'électrons dont la position est fixe (Fig. 2). Cela peut être réalisé de deux manières différentes, puisque le rayon a_m est fonction de deux paramètres B et V_e ,

$$a_m = f (B, V_e)$$

Les deux modes opératoires sont :

- Avec $V_e =$ constante, "le mode Balayage", qui par un balayage magnétique exponentiel, de vitesse variable, permet d'avoir une vue d'ensemble des éléments contenus dans l'échantillon et d'en déterminer les teneurs de façon semi-quantitative.
- Avec $B =$ constante, "le mode intégration", qui par modification de la tension appliquée à l'analyseur électrostatique permet une mesure quantitative plus précise des impuretés recherchées.

Ce dernier mode a principalement été utilisé pour l'analyse quantitative des roches.

La tension V_e est pré-réglée de façon à amener les ions de masses déterminées devant le collecteur. Le courant d'ions dû à chaque espèce est intégré et la sortie est affichée sur un voltmètre digital. L'intégration s'arrête lorsque la charge totale intégrée du faisceau total d'ions a atteint une valeur choisie et présélectionnée.

La limite de détection est inférieure à 10 ppb et la déviation standard varie de 0,5% pour les éléments de la matrice à moins de 10% pour les impuretés de concentration inférieure ou égale à 1 ppm.

Par rapport à la plaque photographique, la détection électrique présente un pouvoir de résolution inférieur. C'est pour cela que des plaques photographiques ont été au préalable, enregistrées avec les échantillons de roche afin de déterminer et de contrôler la présence possible d'interférences.

II - PREPARATIONS DES ECHANTILLONS :

Les échantillons de roches en poudre sont mélangés avec du graphite "Specpure" de Johnson - Matthey (N° 2151. JMC). Le mélange contient 40% de roche et 60% de graphite. Des essais avec des teneurs inférieures en graphite conduisent à une moins bonne homogénéité et révèlent, pendant l'étincelage, la formation d'une couche isolante, (silice ou silicates), au niveau de la surface de l'électrode. Cette couche qui a pour effet de diminuer la transmission totale du spectromètre a été caractérisée par des mesures de conductivité.

Le mélange, environ 700 mg, additionné d'1 cm³ d'alcool éthylique, ("Uvasol"-Merck) est agité durant environ deux heures dans une capsule de polyéthylène, correctement nettoyée, à l'aide d'un mélangeur à vibration (fréquence 50 Hz).

Après séchage d'une demi heure sous infra rouge, la poudre résultante est à nouveau homogénéisée.

Les électrodes sont obtenues en **pressant** le mélange final dans un moule en polyéthylène, (3 mm à une pression de 6 t/cm² et 30 s à une pression de 11t / cm²).

Les électrodes sont montées verticalement dans la source du spectromètre MS 702 de la Société Associated Electrical Industries, de sorte que la surface d'étincelage reste constante (forme circulaire). Ainsi l'influence du changement des conditions géométriques des électrodes est pratiquement éliminée. La distance entre les deux électrodes est maintenue constante à l'aide d'un dispositif d'étincelage automatique. Les conditions d'étincelage sont les suivantes :

- Tension 25 KV,
- Pulse : 250 µs et 330 pulses par seconde.
- Quantité totale d'électricité intégrée : 0,3 nC et 1 nC.

Dix expositions sont enregistrées par isotope.

Pendant les mesures :

- Vide dans la source : 10⁻⁷Torr
- Vide dans l'analyseur magnétique : 10⁻⁸Torr.

Le contrôle de l'étincelle s'effectue sur oscilloscope.

II. DEPOUILLEMENT DES RESULTATS.

Le strontium est utilisé comme étalon interne ; il a été dosé par dilution isotopique.

Une roche, BCR1, de référence nous a permis d'établir les coefficients de sensibilité relative (RSF) de tous les éléments recherchés, par rapport au strontium.

Le calcul de concentration est effectué suivant la formule :

$$C_x = \frac{I_x}{I_{sr}} \cdot \frac{100}{A_x} \cdot \frac{A_{sr}}{100} \cdot \frac{M_x}{M_{sr}} \cdot (RSF)_x$$

Avec : I_x et I_{sr} = courants intégrés pour les éléments x et Sr,

A_x et A_{sr} = abondances isotopiques (l'isotope ^{88}Sr sera considéré).

M_x et M_{sr} = masses atomiques.

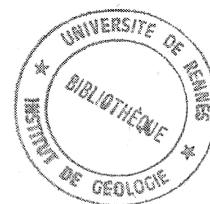
$(RSF)_x$ = $\frac{\text{concentration réelle (*) de x dans l'échantillon BCR1.}}{\text{concentration expérimentale de x dans l'échantillon BCR1.}}$

(*) : Les concentrations réelles correspondent aux valeurs données pour l'échantillon BCR1 par F.J. FLANAGAN (1973), in : Geochimica and Cosmochimica Acta, Vol. 37, 1973, pp. 1189-1200.

Les valeurs moyennes de $(RSF)_x$ et leur déviation standard sont obtenues à partir de 4 paires d'électrodes, correspondant à 4 prises d'essai différentes de la roche BCR1, (Tableau 1).

Isotopes des Eléments	Teneurs de BCR1 (en ppm)	$(RSF)_x$	$\sigma\%$
Cs 133	0,95 *	0,21	14
Ba 138	675 *	0,89	5
La 139	26	2,5	22
Ce 140	53,9 *	2,0	10
Nd 146	29 *	1,85	10
Sm 147 (149)	6,6 *	1,32	15
Eu 153	1,94 *	1,35	11
Gd 158 (157)	6,6 *	2,3	5
Tb 159	1,0 *	2,1	/
Dy 163	6,3 *	1,3	15
Ho 165	1,2	2,4	2
Er 167	3,59 *	3	1
Tm 169	0,6 *	1,5	25
Yo 173	3,36	1,2	20
Lu 175	0,55 *	2,5	30
Y 89	37,1	2,85	20
Zr 90 (91)	190	3,1	13
Nb 93	13,5 *	2,9	10

(*) : Valeurs indiquées comme recommandées.



Remarques sur le tableau 1 :

a) La dispersion des résultats correspondant aux dix expositions enregistrées sur une seule paire d'électrodes est toujours inférieure ou égale à 5%.

b) Les teneurs en Cs, Tb, Ho et Tm ne sont calculées qu'à partir de deux paires d'électrodes.

c) La dispersion des résultats est d'autant plus grande ($\sigma > 10\%$) que les teneurs sont faibles. Elle est également liée à l'hétérogénéité de la poudre.

Cette technique d'analyse par spectrométrie de masse nous a permis de doser les terres rares et les éléments en traces de 8 échantillons des spilites d'Erquy et de 2 échantillons des spilites de Guilben (Paimpol).

Les résultats sont donnés dans le tableau 2 de la 3ème Partie.

